

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**



III-B

Tomo III

MEDIO AMBIENTE EN IBEROAMERICA

IV CONGRESO IBEROAMERICANO DE FÍSICA Y QUÍMICA AMBIENTAL

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

Cáceres (España)

Mayo (2006)

TOMO III-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 X. Educación, didáctica, extensión y divulgación ambiental

BORJÓN-APAN, G., R. GÓMEZ-BALDERAS, J. AQUINO-CABALLERO, G. CRUZ y A. SÁNCHEZ: Adaptación del trabajo experimental de electroquímica de macro a microescala.....	419
BORSESE, A. y R. PEDRONI: Hacia una educación ambiental consciente	427
DOMÍNGUEZ, A. E., M.ª C. DOMÍNGUEZ y G. RUVALCABA: Desastre ambiental en “La Primavera”: Estudio de caso.....	437
ESTEVEZ OSTOLAZA, C.: Diseñar modelos de estrategias de aprendizaje de algunos tópicos de la Física que influyen en el medio ambiente, para el nivel de la Educación Secundaria (Perú)	443
GÓMEZ MOLINÉ, M. y L. BERTHA: La educación ambiental en la enseñanza profesional de las Ciencias Químicas.....	451
GONZÁLEZ SALGADO, M. E.: Valoración del efecto de macronutrientes en un suelo mejorado con composta en Azcapotzalco (México)	457
LLANOS ROJAS, J. A., O. BRAVO, L. CALEYA, M.ª J. GORDILLO, P. ZAMBRANO, A. CANGAS, E. CUELLAR y J. DUARTE: Calentando la atmósfera	463
MIRANDA REYES, P., M. JUÁREZ, A. CRUZ y M. PALACIOS: Análisis de contaminantes metálicos en vegetales comestibles	469
MORALES GALICIA, M. L., L. B. REYES SÁNCHEZ, M. GÓMEZ MOLINÉ, S. ZAMBRANO MARTÍNEZ, B. E. CASTRO CHÁVEZ, B. ZOMOZA ESPINA: Empleo del aprendizaje basado en problemas (ABP) para la apropiación de un problema ambiental.....	477
OROZCO, C., A. PÉREZ y N. GONZÁLEZ: Una motivación para el aprendizaje de la Química en las enseñanzas técnicas: Su dimensión ambiental	483
ORTIZ, L., C. REZA, V. M. FERREGRINO y A. E. DOMÍNGUEZ: Catálogo de desastres ecológicos en México (2000-2005)	493
PRAUSE, J., M. J. MARINICH, C. FERNÁNDEZ y P. ANGELONI: Manejo de los residuos de cosecha del algodón y su impacto en la sanidad y los suelos ..	499
RAYGOZA-MACEDA, M.ª I., I. DELFÍN-ALCALÁ y R. M. ESPINOSA-VALDEMAR: Cuantificación de los residuos generados en un laboratorio de enseñanza	

de análisis instrumental.....	503
REYES-SÁNCHEZ, L. B.: Química Ambiental: Dinámica coloidal de la preservación del recurso suelo	509
ROMERO CORONEL, G. y A. LÓPEZ ANDRADE: Aplicación en docencia de una planta piloto de tratamiento de agua para eliminar iones de plomo	513
TOROSSI, F. y M. CABALLERO: Análisis de ilustraciones en Internet que refuerzan concepciones alternativas sobre el ozono estratosférico	519
VIDAL JIMÉNEZ, L., L. REYES y T. VIDAL: Generación de módulos de educación ambiental para educación parvularia	529

ADAPTACIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL DE ELECTROQUÍMICA DE MACRO A MICROESCALA

**Gloria Borjón-Apan, Rodolfo Gómez-Balderas, Jorge Aquino-Caballero,
Gloria Cruz, Ariana Sánchez**

*Sección de Fisicoquímica, Departamento de Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán,
Universidad Nacional Autónoma de México, Av. 1° de Mayo s/n, Campo 1, Cuautitlán Izcall
54701(México). gloria_borjon@yahoo.com.mx.*

Adapting the electrochemical experimental work from macro to microscale.

Abstract

In this contribution we present the results of migrating, from working in macroscale to microscale, a set of practical experiences that students carry out in the Laboratory of Electrochemistry at the Facultad de Estudios Superiores-Cuautitlán (UNAM). A discussion of the particularities for each of the experiment is given in detail. For comparative purposes and in order to show the reliability of the experimental measurements, a statistical analysis of the results has been done for each experiment. We show that working in this way it is possible to reach savings ranging from 30 to 90%.

Keywords: Microscale, electrochemical, physical chemistry.

Introducción

El propósito de este trabajo es validar una metodología experimental para el laboratorio de electroquímica de las carreras de Química, Ingeniería Química y Química Industrial de la FES-C (UNAM) y, cuando sea posible, cambiar la metodología del trabajo experimental por una a microescala. Sin olvidar que los objetivos de cada práctica tienen que ser los mismos en su formato a microescala, como en su formato actual.

Resulta importante identificar los principales obstáculos que el alumno enfrenta en su trabajo experimental, para detectar estos obstáculos se evaluaron nueve prácticas que son las que el alumno realiza para las carreras mencionadas. Además, se intentó cambiar el manual actual por uno a microescala, lográndose este propósito, aunque no en la totalidad de las prácticas. En general, cuando se trabaja a microescala no basta disminuir la cantidad de reactivos empleados, en ocasiones es necesario crear o adaptar algún material o equipo.

La primera práctica evaluada y que responde favorablemente es la denominada Leyes de Faraday.

La segunda práctica evaluada y que también responde a este método es la que se refiere al distinto comportamiento entre los electrolitos débiles y fuertes, así como la variación de la conductividad con la temperatura para estos últimos.

En la tercera práctica se realizan las titulaciones conductimétricas para electrolito débil, para electrolito fuerte y se hace la determinación de contenido de ácido acético salicílico en un producto comercial.

En la cuarta práctica se realiza la determinación de una constante de velocidad de reacción por conductimetría.

En la quinta práctica se determina la constante de equilibrio de una reacción iónica, mediante una titulación volumétrica, calculando previamente los coeficientes de actividad iónicos utilizando la ecuación de Debye-Huckel; esta práctica no se pudo adaptar a microescala y es necesario seguir investigando para ver donde puede estar la razón de que no se pueda adaptar.

En la sexta práctica se mide la f.e.m. de diferentes celdas electroquímicas, se calcula la fuerza electromotriz (f.e.m.) con la ecuación de Nernst, comparándose los valores obtenidos teóricamente, con los valores experimentales.

En la séptima práctica, midiendo la f.e.m. de una celda electroquímica a diferentes temperaturas, se determina el coeficiente de temperatura de la f.e.m. y posteriormente se calculan propiedades termodinámicas de la celda como energía libre, entalpía y entropía.

En la octava práctica se realiza un estudio cualitativo del fenómeno de corrosión y se estudia la aplicación de la protección catódica por corriente impresa y por ánodo de sacrificio

En la novena práctica se realiza un proceso de anodizado de aluminio en el laboratorio, observando las diferentes etapas de que consta el proceso y las condiciones en la celda de anodizado.

Cada una de las prácticas fue evaluada diez veces en su formato a microescala y diez veces en su formato tradicional a macroescala. Los resultados de estos ensayos fueron analizados estadísticamente, y se elaboraron, en donde fue posible, las hojas de cálculo en Excel, lo que permite evaluar en la misma sesión de laboratorio el buen desempeño del trabajo experimental llevado a cabo por el alumno

Cada una de las prácticas del Manual de Físicoquímica actual se revisó de forma minuciosa, considerando necesario el hacer cambios en los cuestionarios de investigación previa, cambiando en ocasiones la redacción y eliminando palabras innecesarias. Se modifica el procedimiento experimental y análisis de resultados, pero solo en su redacción y no en su contenido, para hacerla más viable de entender a los alumnos. También se incorpora a todas las prácticas analizadas diferentes tipos de tablas, que facilitaran el manejo de datos durante el trabajo en laboratorio y que al mismo tiempo permitirán que sean compatibles con las hojas de cálculo diseñadas en Microsoft Excel y que se encuentran instaladas en computadoras dentro de los laboratorios de Físicoquímica de la FES-C (UNAM). Además, se incorpora en algunas de las prácticas, ilustraciones de equipos, como la microbureta, el microagitador magnético, etc. Finalmente se revisa que la bibliografía sea la adecuada y esté actualizada, y se incorporan algunas nuevas referencias.

Las ventajas más importantes de las técnicas a microescala que se comprobaron son: ecológicas, de higiene, seguridad y económicas. Los inconvenientes en microescala son la necesidad de material especial y equipos de medición más precisos y por lo tanto costosos y delicados. Los costos como es de esperarse a microescala se ven favorablemente reducidos, lo cual representa un ahorro para el laboratorio de electroquímica y además dan la oportunidad a los alumnos de aprender a trabajar en esta modalidad y conocer sus beneficios; sin embargo, se recomienda que en el grupo algún equipo trabaje el experimento en forma convencional para que también se familiaricen con el equipo comercial utilizado en la industria.

Como ejemplo de la forma en que se trabajó cada experimento, enseguida se discutirá el de Leyes de Faraday. En este experimento se observa, en una primera parte, que variación tiene la intensidad de corriente que pasa por una solución acuosa de sulfato de cobre al ir variando el voltaje y se registran los datos, se pesan el ánodo y el cátodo en cada variación del voltaje y se comprueba que el ánodo va disminuyendo de peso y el cátodo va aumentando. En una segunda parte de este experimento, se mantiene constante una intensidad de 0.6 A durante 15 minutos para evaluar la carga que pasa a través de la solución y poder calcular el valor del Faraday experimental para posteriormente, compararlo con el valor reportado. Todo esto se repitió diez veces usando la técnica de trabajo normal en macroescala y diez veces usando la técnica de microescala, se aplicó en ambas metodologías, la prueba estadística *t* de *student* para validar los resultados y compararlos en ambas técnicas, obteniendo resultados casi iguales y muy cercanos a los reportados en cuanto al valor del Faraday.

Resultados

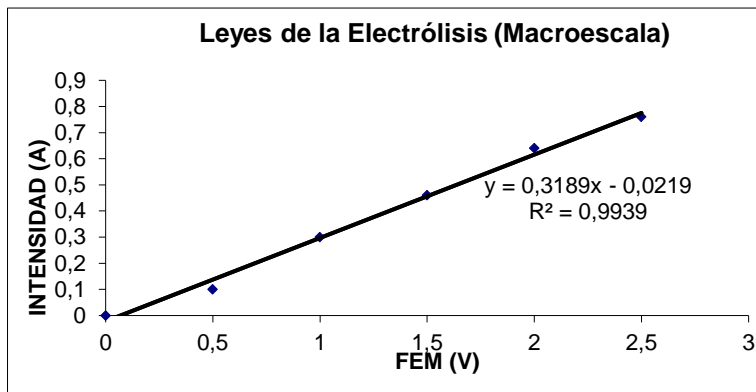
Los resultados obtenidos a macroescala promediados sobre el número de ensayos realizados, son los siguientes:

PARTE 1: Comprobación de la Primera Ley de Faraday por la técnica a microescala.

Mediante los datos de la Tabla 1 se obtuvieron los siguientes valores de carga, número de electrones, Faraday experimental y % de error con respecto al reportado.

FEM (V)	INTENSIDAD (A)	PESO CATODO (g)	DIFERENCIA DE PESO CATODO (g)	PESO ANODO (g)	DIFERENCIA DE PESO ANODO (g)
0	0	8.1926	---	7.7937	---
0.5	0.1	8.1965	0.0039	7.7895	0.0042
1.0	0.3	8.2077	0.0112	7.7782	0.0113
1.5	0.46	8.2311	0.0234	7.7527	0.0255
2.0	0.64	8.2630	0.0319	7.7219	0.0308
2.5	0.76	8.3004	0.0374	7.6841	0.0378

TABLA 1: Datos experimentales para comprobar la 1ª ley de Faraday a T= 25 °C.



GRAFICA 1: Variación de la Intensidad de Corriente vs. FEM para la comprobación del cumplimiento de la Ley de Ohm.

PARTE 2: Determinación experimental de la Constante de Faraday

FEM (V)	INTENSIDAD (A)	PESO CATODO (g)	DIFERENCIA DE PESO CATODO (g)	PESO ANODO (g)	DIFERENCIA DE PESO ANODO (g)
1.5	0.6	8.3962	----	7.7196	----
		8.5734	0.1772	7.5417	0.1779

TABLA 2: Datos para calcular el valor del Faraday a T = 25 °C.

Intensidad (A)	Tiempo (s)	Peso molecular (g/mol)	Peso del cobre depositado cátodo (g)	Peso del cobre perdido ánodo(g)
0.6	900	63.5	0.1772	0.1779
Faraday (C) teórico	Masa de cobre depositada teórica			
96500	31.75			

TABLA 3: Datos para calcular carga, No. de electrones, Faraday y % de error experimental.

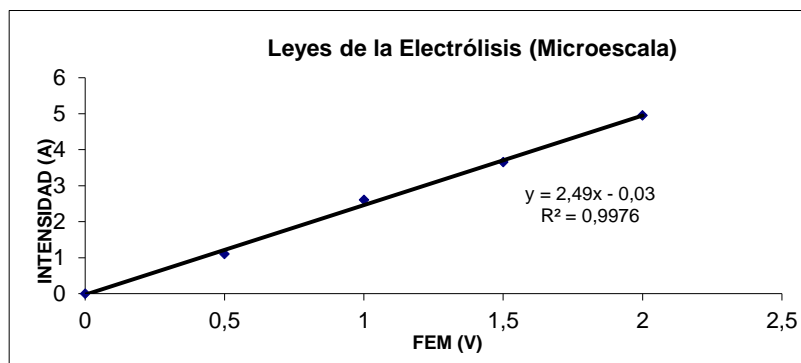
Numero de electrones	Carga Q (C).	
$6.01588E^{23}$	540	
Faraday experimental (ánodo)	Faraday literatura	% de Error
96374.36 C	96487	0.11

TABLA 4: Resultados de cálculos.

Con la técnica de microescala se obtuvieron, después del manejo estadístico, los siguientes resultados:

FEM (V)	INTENSIDAD (A)	PESO CATODO (g)	DIFERENCIA DE PESO CATODO (g)	PESO ANODO (g)	DIFERENCIA DE PESO ANODO (g)
0	0	7.9223	----	7.5858	----
0.5	0.11	7.9276	0.0053	7.5806	0.0052
1.0	0.26	7.9401	0.0125	7.5670	0.0136
1.5	0.36	7.9650	0.0249	7.5452	0.0218
2.0	0.49	8.0004	0.0354	7.5121	0.0331

TABLA 5: Datos experimentales obtenidos a microescala para comprobar la 1ª ley de Faraday a T= 25 °C.



GRAFICA 2: Variación de la Intensidad de Corriente vs. FEM para la comprobación del cumplimiento de la Ley de Ohm a microescala.

PARTE 3: Determinación experimental de la Constante de Faraday a microescala.

FEM (V)	INTENSIDAD (A)	PESO CATODO (g)	DIFERENCIA DE PESO CATODO(g)	PESO ANODO (g)	DIFERENCIA DE PESO ANODO (g)
2.51	0.6	7.9519	----	7.6082	----
----	----	8.1292	0.1773	7.4303	0.1779

TABLA 6: Datos para calcular el Faraday.

Intensidad (A)	Tiempo (s)	Peso molecular (g/mol)	Peso del cobre depositado cátodo (g)	Peso del cobre perdido ánodo (g)
0.6	900	63.5	0.1773	0.1779
Faraday (C)	masa de cobre depositado teórico			
96487	31.75			

TABLA 7: Datos para calcular carga, No. de electrones, Faraday y % de error.

Numero de electrones	Q	
6.01588E ²³	540	
Faraday experimental (ánodo)	Faraday literatura	% de Error
96374.36 C	96487	0.11

TABLA 8: Resultados de los cálculos.

Conclusiones

En este trabajo mostramos los resultados de la aplicación de un proyecto global de migración de experiencias de laboratorio en el área de fisicoquímica. En particular, ahora adaptamos una serie de experimentos de electroquímica con el fin de generar ahorros en la enseñanza experimental, mostrando que los ahorros pueden ir desde el 30 hasta el 90 % del costo de la práctica por estudiante.

Bibliografía

- 1) Baeza. Microbureta a Microescala Total para Titulimetría. *Revista Chilena de Educación Científica*.
- 2) H. Brouwer. Inexpensive Reagent Dispenser. *J. Chem. Educ.* **1194**, 71, 6
- 3) S. O. Russo y I. H. Hanania. Ion Association, Solubilities and Redox Potentials in Aqueous Solution. *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 148.
- 4) David B. Green, Gregory Rechtsteiner. Determination of the Thermodynamic Solubility of the PbL₂ Assuming Nonideal Behaviour. *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 86
- 5) J. I. Partanen y M. H. Karki. Determination of the Thermodynamic Dissociation Constant of a Weak Acid by Potentiometric Acid-Base Titration. *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, A220.
- 6) Howard P. Williams. Easily Fabricated Half – Cells for Potentiometric Studies. *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 2
- 7) Alfred E. Saieed, Keith M. Davies. A Simple Method for Determining the Temperature Coefficient of Voltaic Cell Voltage. *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 10
- 8) J. Lule Cornejo. Tesis Validación Metodológica del Manual de Prácticas de Laboratorio de Fisicoquímica IV. F.E.S. Cuautitlán UNAM, **2004**.
- 9) Handbook of Chemistry and Physics. Editorial CRC Press. Boca Raton **1994**.

HACIA UNA EDUCACIÓN AMBIENTAL CONSCIENTE

Aldo Borsese y Roberta Pedroni

Departamento de Química y de Química Industrial, Universidad de Génova, Italia. educ@chimica.unige.it

Towards a conscious environmental education

Abstract

The authors consider the existing situation in the field of scientific and environmental education in Italy. There are many enterprises and actions which try to increase the interest of young people in science and environmental education but there are no results. This kind of effort hasn't been useful up to now. The authors can provide a proof of that because they led research in most of all the Italian environmental museums. Every day less students decide to choose a career in scientific matters. The opinion of the authors is that a hard change is necessary in teaching science and environmental education. According to this opinion a project in environmental didactics and the results of a following experimentation are shown in the pages below.

Key words: effective communication, qualifications of knowledge, environmental consciousness, environmental didactics

Introducción

La necesidad de tener ciudadanos que se preocupen de proteger lo más posible el ambiente representa hoy un objetivo cada vez más imprescindible.

La contaminación ambiental sigue aumentando y hemos alcanzado niveles tales que existe el riesgo de que no cambiar hoy la termodinámica de este proceso signifique no poderla cambiar mañana. Por lo tanto, la educación ambiental de los ciudadanos se configura como algo de fundamental, esencial, no aplazable.

En este sentido, el papel de la escuela y de las instituciones públicas y privadas que se ocupan de educación ambiental es primario. Convencer a los jóvenes de la condición ambiental de la tierra y de la indispensabilidad de un cambio radical en los comportamientos para parar el grado ambiental representa una tarea de gran valor social, un desafío difícil que sería fundamental ganar.

Si examinamos la cantidad de iniciativas que el sistema social ofrece sin hacer un análisis profundo de la calidad de la oferta, podríamos quedarnos tranquilos: en estos últimos años han nacido muchas instituciones que se dedican a la educación ambiental de los ciudadanos (en particular de los jóvenes) y en los programas escolares los temas de educación ambiental tienen un espacio creciente.

Pero, los resultados obtenidos con estas intervenciones parecen no ser satisfactorios. Por ejemplo, una investigación que hemos hecho dos años atrás sobre las instituciones italianas que se ocupan de educación ambiental y sobre las escuelas de nuestra región, permite concluir que el nivel de implicación de los jóvenes en las iniciativas propuestas es modesto y va bajando desde los niños de primaria hacia los alumnos de secundaria y desde éstos hacia los estudiantes de bachillerato.

Lo que se puede deducir es que las ofertas suben, pero tienen eficacia escasa y los resultados en términos formativos no llegan.

Una situación similar se encuentra si se examina la oferta cultural en el sector científico y se compara con la calidad de los resultados que produce.

A este propósito, recordamos que, como se constata desde algunos años que en el mundo (y, en particular, en Europa y en los Estados Unidos) va disminuyendo continuamente el número de jóvenes que se dedican a los estudios científicos. En consecuencia, se han multiplicado las iniciativas para acercar la ciencia a la gente y, en particular, a los jóvenes, con lo que hemos asistido a una proliferación increíble de ofertas culturales de este tipo.

Por ejemplo, las universidades realizan encuentros con las escuelas para efectuar cursos de actualización dirigidos a los docentes, ofrecen estancias en los laboratorios universitarios a los estudiantes para ponerles en contacto con la realidad de la investigación científica, etc. También instituciones públicas y privadas organizan eventos: haciendo referencia, en particular, a lo que se hace en Génova, desde hace algunos años está funcionando un centro llamado *la Città dei bambini* donde los

niños pueden jugar participando en experimentos científicos y, desde hace concretamente tres, se organiza una muestra que ya tiene relevancia nacional (se llama *Festival della Scienza*) donde se realizan iniciativas como conferencias, encuentros, laboratorios, talleres, mesas redondas, experiencias concernientes la ciencia y sus aplicaciones.

Y también el sector de los museos científicos y de los parques de las ciencias en estos últimos años se ha desarrollado muchísimo. Nacieron nuevos museos y parques y se mejoraron los existentes. Las iniciativas dirigidas a los jóvenes en este sector hoy son muchísimas y en casi todas las estructuras presentes existe un sector didáctico con ofertas variadas dirigidas a las escuelas. Además, los recursos económicos invertidos en este sector son muy elevados.

Con referencia a España, el desarrollo de algunos parques de la ciencia es impresionante: no hay más que considerar, por ejemplo, el parque de Granada y, sobre todo, el parque de Valencia (Ciudad de las Artes y de las Ciencias). Y, siempre con referencia a España, recordamos que estos parques organizan, desde el 1998 y cada tres años, congresos internacionales sobre la comunicación social de la ciencia y la divulgación científica.

Situaciones similares se encuentran en los otros países de Europa y en los Estados Unidos; en particular, el parque científico de Lisboa (*Parque das Nações*) en Portugal y el Museo de Historia Natural de Nueva York, que representa un ejemplo emblemático de "*Science centre*".

Se puede decir que este aumento de ofertas culturales en el sector científico ha sido muy relevante no sólo en los países occidentales sino también en otros como México, Venezuela, Argentina, Colombia, Chile, India, Túnez y algunos más.

Y el resultado inmediato de todo este esfuerzo parece muy bueno: todas las iniciativas han tenido y tienen una gran resonancia mediática y un gran éxito de público.

Pero, si se miran la elección de los jóvenes que empiezan sus estudios universitarios, parece que el éxito de todas estas numerosas iniciativas culturales sea solo aparente, momentáneo, superficial; en efecto, el número de los jóvenes que se acerca a los estudios científicos continúa disminuyendo; y, además, de los pocos que lo hacen la gran mayoría carecen de habilidades elementales.

Es decir, las numerosas iniciativas culturales que se están proponiendo a los ciudadanos y, en particular, a los jóvenes parecen tener un éxito efímero, que no permite que el interés que indudablemente generan se consolide en algo más duradero, como sería a un incremento de los jóvenes que se acercan a estudios de ámbito científico.

Se manifiesta una evidente contradicción entre los esfuerzos hechos y los resultados obtenidos. Según nuestra opinión, esta situación tiene una causa precisa. Aquí presentamos un estudio experimental que estamos concluyendo y que comprueba la necesidad de un cambio radical en la manera de proponer contenidos científicos y ambientales, de manera que resulten funcionales para generar en los jóvenes saberes duraderos y una conciencia científica y ambiental real.

Fundamentos teóricos de la propuesta

Los fundamentos teóricos que nos guían se pueden sintetizar en los siguientes:

- La educación ambiental debe tener una dimensión científica y no limitarse a ser expresión de una fe.
- Una educación ambiental consciente tiene que ser construida en el ámbito de una formación científica y esta formación puede concretarse sólo a través de una comunicación que tenga características realmente didácticas.

Parece importante subrayar que para actuar según estos fundamentos es necesaria una formación específica de los responsables de la didáctica de museos, es decir, para las personas que interaccionan con los alumnos durante su visita en el museo. Los datos obtenidos a través del cuestionario que hemos preparado en el ámbito de la investigación sobre la comunicación didáctica en los museos italianos de carácter ambiental nos permiten constatar que los responsables de la didáctica de museo que tienen formación humanística no reciben ninguna formación científica, mientras los responsables que tienen una formación científica no saben nada sobre los principios básicos de la psicopedagogía.

Además, a veces la actividad didáctica de museo se efectúa a través de responsables que no tienen ninguna formación universitaria.

Nuestro estudio se ocupó también de evaluar los masters de comunicación didáctica de área científica y de área humanística existentes en Italia. También aquí se presenta una separación total entre

las dos áreas culturales: es decir, en los primeros no están previstos cursos de áreas humanísticas, en los otros no hay cursos dictados por científicos.

Creemos que sólo a través una formación de los responsables de la didáctica de museo que prevea una estrecha integración entre “las dos culturas” se podrán obtener resultados significativos en términos formativos por los alumnos.

Se requiere también que se cree una estrecha colaboración entre los profesores de las clases que visitan el museo y los responsables de la didáctica de museo; la parte experimental de nuestra investigación demostró cómo realizar esta colaboración para que permita mejorar fuertemente la adquisición real de los conceptos y de los contenidos propuestos durante la visita del museo.

La comunicación didáctica es un proceso complejo que se caracteriza en la preparación de mensajes adecuados a la enciclopedia del público que los recibe y en la posibilidad de controlar el resultado obtenido. Es decir, la calidad de los contenidos que se tratan y la manera de considerarlos depende de los interlocutores y no se debe creer que se pueda comunicar todo a todos. Hacer propuestas educativas sin tener en cuenta estos principios significa, en general, obtener resultados efímeros.

El trabajo experimental

El punto de partida del estudio ha sido evaluar cómo los museos italianos de carácter ambiental realizan la comunicación didáctica y que formación tienen las personas que en los museos se ocupan de educación ambiental.

La investigación se propuso también construir y experimentar un modelo eficaz de comunicación didáctica en los museos. Las etapas del trabajo pueden resumirse así:

- conjunto de las iniciativas de didáctica ambiental realizadas en Italia en los museos con carácter ambiental y análisis de estas iniciativas.
- reconocimiento y análisis de los factores que influyen la didáctica museal.
- preparación de un módulo funcional para la realización de un itinerario didáctico en el museo eficaz.
- selección de un itinerario didáctico específico en un museo determinado de carácter ambiental y experimentación de este itinerario didáctico por parte de clases escolares de la forma propuesta normalmente por el museo y de la forma preparada en este estudio.
- comparación de los resultados.
- conclusiones (que incluyen, entre otros, el reconocimiento de las competencias que deberían tener las personas que efectúan la didáctica de museo y preparación de un curso de formación para estas personas).

Los museos italianos de carácter ambiental son 43; su caracterización se realizó a través una investigación sobre internet mirando, entre otros, los siguientes sitios: *Museionline*, *ICOM Italia*, *CDM*, *Musei scientifici d'Italia*, *ECSITE*, *Città della scienza*, *Museoambiente*, etc.

El instrumento elegido en la primera fase del estudio ha sido la entrevista. Hemos encontrado y entrevistado a los directores de cuatro museos de nuestra región. El objetivo de estas entrevistas ha sido adquirir informaciones para la construcción de un cuestionario informativo sobre la situación actual de la didáctica de museo.

Este cuestionario se compone de dos secciones: la primera estudia la interacción existente entre escuela y museo y la segunda, cómo trabajan los responsables de la didáctica museal. Después de la preparación de este cuestionario, ha sido necesario realizar su medición y para este propósito hemos empleado a los responsables de otros cuatro museos de nuestra región. Esta fase de la investigación nos ha conducido a obtener la forma definitiva del cuestionario. A este punto, hemos enviado el cuestionario a todos los museos italianos.

Las respuestas obtenidas superan el 90% y se trata de un resultado importante que nos ha permitido realizar un análisis significativo de la situación actual de la didáctica de museo. En base a este análisis se trata de reconocer los factores que influyen la comunicación didáctica de museo para, después, preparar un conjunto de los requisitos indispensables para realizar una comunicación eficaz.

La realización del itinerario didáctico se efectuó en un museo concreto, el museo Muvita, *Museo vivo delle tecnologie per l'Ambiente* de Arenzano (un pequeño lugar cerca de Génova), y su experimentación se llevó a cabo en clases de una escuela secundaria de la ciudad de Génova. El itinerario elegido corresponde al clima y los cambios climáticos (haciendo referencia, en particular, al efecto

invernadero). En particular, en una clase se efectuó la propuesta de itinerario estándar que hace normalmente el museo y la otra clase el itinerario preparado por nosotros.

Este último itinerario se realizó después de un estudio preliminar que permitió reconocer los requisitos indispensables para hacerlo comprensible, sobre el que el profesor de la clase trabajó posteriormente para hacer adquirir a sus alumnos los conocimientos necesarios.

Una visita previa al museo nos permitió reconocer la parte del itinerario didáctico de museo más funcional para nuestro estudio. Hemos elegido la sección didáctica que se ocupa del clima y que se propone mostrar la diferencia entre clima y tiempo atmosférico, que representa la evolución histórica de la temperatura de la tierra y la dinámica de su calentamiento (efecto invernadero) y que muestra las posibles estrategias para prever, prevenir y afrontar los efectos negativos del clima.

El análisis-crítico consiguiente permitió reconocer los requisitos (conceptos científicos y su nivel de complejidad) necesarios para que la comunicación didáctica de la visita del museo pudiese ser eficaz. Estos requisitos representaron una parte de los contenidos tratados por el profesor antes de la visita al museo.

Cómo ya hemos subrayado, la colaboración entre el docente de la clase que efectúa la visita y el responsable de la didáctica de museo es indispensable para una comunicación didáctica eficaz de los conceptos y de los contenidos que ofrece el itinerario didáctico del museo.

Muchos de los encuentros con el profesor de la clase involucrada en nuestra investigación se dedicaron a la preparación de la intervención didáctica sobre los requisitos y a su inserción en el programa escolar.

Los requisitos reconocidos fueron:

- Capacidad de leer y construir un gráfico;
- Concepto de modelo matemático;
- Concepto de presión;
- Concepto de temperatura;
- Concepto de atmósfera terrestre: Subdivisión vertical, composición del aire, parámetros físicos, papel de la humedad; papel de CO_2 ;
- Definición de efecto invernadero;
- Definición de agujero de ozono;
- Concepto de contaminación atmosférica;
- Concepto de clima: diferencia entre clima y tiempo atmosférico, clasificación de las zonas climáticas, relaciones energéticas entre la tierra y el sol.

La intervención didáctica realizada en el museo en sustitución del recorrido estándar ha sido construida diferenciando conceptos y definiciones presumiblemente ya adquiridos, y que por lo tanto necesitaban ser consolidados, y conceptos y definiciones nuevos, que necesitaban ser tratados para dirigir su adquisición.

Las capacidades, los conceptos y las definiciones que hemos consolidado durante la intervención didáctica en el museo han sido los siguientes:

- Saber leer un gráfico;
- Saber relacionar el clima de un lugar y la temperatura;
- Saber relacionar el clima de un lugar y su temperatura con las actividades humanas existentes en el lugar;
- Radiación solar;
- Límites del efecto Sierra; no entiendo Sierra;
- CO_2 ;
- Vapor acuoso.

Los conceptos y las definiciones nuevos considerados están resumidos en los siguientes:

- Clima;
- Cambio climático;
- Tiempo meteorológico;
- Radiación electromagnética;
- Radiación infrarroja;
- Calor;
- Combustión;
- Combustibles fósiles;

- Contaminación;
- Ciclo del carbono;
- Fuentes de energía (fuentes agotables e inagotables);
- Protocolo de Kioto.

Algunos días después de la visita al museo, los alumnos de las dos clases involucradas (la clase que ha efectuado la propuesta didáctica estándar del museo y la clase que ha realizado todo el itinerario didáctico preparado en el ámbito de nuestra investigación, contestaron a un cuestionario que hemos preparado para evaluar el grado de sus adquisiciones respecto a los conceptos y a los contenidos propuestos durante la visita.

Las preguntas del cuestionario eran 10. Los estudiantes que efectuaron la propuesta estándar alcanzaron un resultado correspondiente, en media, a 4 respuestas exactas. El mejor resultado estuvo de 7 respuestas exactas y ha sido alcanzado por dos alumnos.

Parece interesante relevar que el único estudiante de esta clase que no participó en la visita al museo y que contestó a las preguntas del cuestionario alcanzó el resultado de 4 respuestas exactas; es decir, este resultado parecería reforzar nuestra opinión, que afirma que la eficacia de las propuestas didácticas museales se manifiesta sólo si se concretan después en una estrecha interacción entre escuela y museo.

Los estudiantes que efectuaron la visita a través del itinerario didáctico preparado en el ámbito de nuestra investigación alcanzaron un resultado correspondiente, en media, a 8 respuestas exactas.

La comparación de los resultados obtenidos en las dos clases permite constatar el diferente éxito de las dos intervenciones y confirma la necesidad de dar una dimensión didáctica eficaz a la educación ambiental.

Además, creemos importante subrayar que hemos podido constatar no solo una diferencia cuantitativa en los resultados sino también una diferencia “cualitativa”.

El cuestionario tenía cuatro opciones posibles entre las cuales elegir la respuesta: una correcta, una incorrecta pero razonable, otra siempre incorrecta pero no carente de sentido y una totalmente carente de sentido. Como ejemplo, presentamos una de las preguntas del cuestionario: “El nivel de los mares en el año 2100 será”:

- a – Más elevado que hoy de 1 a 5 m
- b – Más elevado del nivel de los océanos
- c – Más elevado que hoy de 1 a 90 cm
- d – Más bajo de centenares de metros.

La respuesta correcta es la “c” pero la opción “a”, aunque incorrecta, se puede considerar razonable; la opción “d” es incorrecta, pero tiene sentido lógico, mientras la opción “b” no tiene ningún sentido.

En general, los alumnos de la clase involucrada en nuestra investigación nunca eligieron respuestas sin ningún sentido; en el caso de errores las respuestas siempre corresponden a la opción incorrecta pero razonable. En el caso particular de la pregunta presentada antes, dieciocho estudiantes contestaron en manera correcta y los dos que erraron su respuesta eligieron la opción “a” y esto indica que entendieron la dinámica de la elevación de los mares, aunque no tuvieran idea de las dimensiones reales del fenómeno.

Por el contrario, los alumnos de la clase que efectuaron la visita estándar eligieron, en muchísimas ocasiones, las opciones sin sentido y esto significa que en todos estos casos no comprendieron nada. Haciendo referencia a la pregunta presentada antes, el 22% de los alumnos eligió la opción “b”.

Conclusión

Concluyendo, en estos últimos diez años se ha efectuado un esfuerzo enorme para incrementar la difusión de la ciencia entre el público (se trata de un fenómeno mundial) y, con este fin (cómo ya hemos dicho en la introducción de esta contribución), surgieron muchísimos museos científicos y centros de ciencias, con la idea de favorecer el acercamiento de la gente a las ciencias experimentales y a sus fenómenos. (Por ejemplo, en los Estados Unidos en la última década se gastaron más de quinientos millones de dólares). La gente se divierte y se apasiona ante este tipo actividades, pero este éxito no se concreta en un acercamiento real a la ciencia y a sus aplicaciones.

La cuestión es que, cuando se quiere comunicar algo, para que el nuevo conocimiento pueda ser introducido en una estructura cognitiva y transformarse en un saber real, es necesario conocer de antemano, con precisión, los requisitos que deben tener los oyentes. La falta de requisitos necesarios es el primer obstáculo para una comunicación eficaz: no considerar este problema significa no poder controlar en absoluto el proceso de comunicación y no tener jóvenes que se sientan interesados hacia la ciencia.

Haciendo referencia, en particular, a los museos de carácter ambiental, nosotros estamos convencidos de que el problema principal radica en el carácter indispensable de una formación adecuada de los animadores de museos. Solo con animadores oportunamente formados será posible alcanzar una mediación entre las exigencias psicopedagógicas y los objetivos cognitivos. Una formación equilibrada de los animadores ayudaría a realizar una hipótesis de intervención basada en las indicaciones más significativas resultantes de la psicopedagogía. Se tratará de distinguir los nudos conceptuales que se quieren transmitir, aclarar conceptos aparentemente conocidos y utilizados con cierta inconsciencia y destacar el papel y la ubicación de las observaciones y experimentaciones.

Es necesario comprender que una buena comunicación educativa implica una íntima relación entre procesos y contenidos de los conocimientos. Por lo tanto, el animador debería integrar sus conocimientos en su sector con competencias de carácter psicopedagógico y metodológico-didáctico. Según nuestra opinión, si no se trabaja en esta dirección todos los esfuerzos que se hacen, todas las iniciativas de divulgación y de comunicación social de la ciencia corren el riesgo de no acercar realmente los ciudadanos de mañana a los estudios científicos.

Bibliografía

- Borsese, A., Fiorentini, C. Y Orgera R. 1998. Educazione ambientale e conoscenze scientifiche di base, *Scuola e Città*, Ed. La Nuova Italia, Firenze. 62-69.
- Borsese, A., Fabiano, M., Gallotti, A.M., Orgera R., Serluca, S. Y Wurtz, G. 1999. Comunicación social de la ciencia: problemas y propuestas, *I Congreso sobre Comunicación Social de la Ciencia*, Granada, Actas del Congreso, Libro I, 90-95
- Borsese, A., Parodi, M. La comunicación del riesgo ambiental: las pinturas, *I Congreso sobre la Comunicación Social de la Ciencia*, Granada, 1999, Actas del Congreso, Libro I, 83-89.
- Borsese, A. 1999. Hacer divulgación científica, una tarea muy delicada, *Alambique*, Didáctica de las Ciencias Experimentales, 21, 41-48
- Borsese, A., Corsi, A. 2001 La eficacia de la comunicación en los museos: una experiencia llevada a cabo en el museo Oceanográfico de Montecarlo, *II Congreso sobre la comunicación social de la ciencia*, Valencia.
- Borsese, A., Muraglia, L. 2001. Un estudio experimental sobre un recorrido temático del Museo Nacional de la Antártide de Genova, *II Congreso sobre la Comunicación Social de la Ciencia*, Valencia.
- Borsese, A., R.D. McDowall, J.M. Andrade, Communication: the essential factor when implementing management systems, *Accreditation and Quality Assurance*, vol.8, Issue 1, 2003, 2-12.
- Borsese, A., 2004. Enseñanza científica en la sociedad moderna, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 100, 1, 35-40
- Borsese, A., Esteban, S. 2005. Química, educación ambiental y vida cotidiana: el ozono troposférico, *Enseñanza de las ciencias*, 251-261.
- Borsese, A. 2005 Verso una dimensione culturale dell'insegnamento scientifico, *Insegnare*, 2/3, 2004, 30-35
- Borsese A., Comprensibilità e comprensione nella comunicazione didattica, *Orientamenti Pedagogici*, 739-747.
- Cuesta, M., Díaz, M.P., Echevarría, I., Morentin, M. y Pérez, C. 2000. Los museos y centros de ciencia como ambientes de aprendizaje, *Alambique*, Didáctica de las Ciencias Experimentales, 21-28.
- Falk, J. H., Dierking, L.D. 2000. *Learning from Museums: Visitor Experiences and the Making of Meaning*, AltaMira Press, USA.
- Guisasola, J., Intxausti, S. 2000. Museos de ciencia y educación científica: una perspectiva histórica, *Alambique*, Didáctica de las Ciencias Experimentales, 7-14.
- Nardi, E. 1999. *Un laboratorio per la didattica museale*, Edizioni SEAM.

Pérez C.A., Vázquez, M. A.M. 2004. Consideraciones generales sobre la alfabetización científica en los museos de la ciencia como espacios educativos no formales, *REEC* (Revista Electrónica de Educación Científica), vol.3, N° 3.

Wagensberg, J. 2000. Principios fundamentales de la museología científica moderna, *Alambique*, Didáctica de las Ciencias Experimentales, 15-19.

Enlaces a Instituciones:

CDM – Centro di Didattica Museale: <http://www.musei.educ.uniroma3.it>.

CECA – Committee for Education and Cultural Action: <http://www.ceca.icom.museum>.

ICOM – International Council of Museums, ICOM Italia: <http://www.icom-italia.org>.

Laboratorio Ambiente, Comunicazione & Didattica, 2003: <http://www.laboratorioambiente.it>.

Massaro, G.. Teorie della comunicazione e processi formativi: <http://www.iqsnet.it>.

DESASTRE AMBIENTAL “LA PRIMAVERA”: ESTUDIO DE CASO

Domínguez, A. E.*, Domínguez, Ma. C. **, Ruvalcaba, G.**

*Fac. de Química UNAM **Oficina.de Parques y Jardines Guad., Jalisco (México).

“La Primavera” 2005. A case study”

Abstract

In April 2005 a big fire affected “La Primavera” woods which is a “protected natural forest” nearby Guadalajara City in Jalisco, Mexico. This area is a very important one owing to its touristic and natural reserve characteristics. After the five days of extended fires an area of 8478 Ha was affected. The characteristics, origin of the disaster, consequences and remedial actions are described here.

Key words: Primavera, firewoods, environmental pollution.

Objetivo

La principal finalidad de este estudio se dirige a tratar de propiciar la conciencia ciudadana sobre su responsabilidad para con el cuidado y preservación de los recursos naturales, así como a mostrar las principales causas de los sucesos que incluyen una maraña burocrática, intereses económicos e imprevisiones que están llevando al deterioro y pérdida de la flora y fauna naturales en diversas regiones del país.

La ciudad de Guadalajara es la capital del estado de Jalisco, estado que se ubica en la región de la costa del Pacífico; se considera como la segunda ciudad en importancia del país. El área protegida “La Primavera” es administrada por un fideicomiso que cuenta con una dirección ejecutiva y el municipio de Guadalajara participa destinando una partida presupuestal cada año para el fondo del programa.

El área en estudio está ubicada en la región central del Estado de Jalisco en medio de un conjunto de cinco valles. Es el bosque natural más cercano a la ciudad de Guadalajara y esta hacia el poniente de ésta; actualmente la rodean carreteras y el anillo periférico de la ciudad; tiene una superficie total de 30,500 Ha.

Existen alrededor de 22 puntos de acceso mediante caminos de terracería y brechas y hay tres que se utilizan principalmente con fines recreativos. Las demás sirven para el ingreso a pequeñas poblaciones.

El clima predominante es de dos tipos: templado subhúmedo y semicálido subhúmedo ambos con lluvias en verano e invierno con precipitaciones entre 800 y 1000 mm a⁻¹. Por sus características torrenciales el 77 % de las lluvias son de tipo erosivo.

El área se asienta sobre la Sierra La Primavera la cual se ubica en la provincia fisiográfica del Eje Neovolcánico subprovincia Guadalajara que se caracteriza por manifestaciones recientes de vulcanismo explosivo -estas erupciones volcánicas se consideran recientes y ocurrieron entre 140,000 y 27,000 años atrás-, el origen a partir de una cadena volcánica le da el aspecto de un conjunto de domos y colinas dispuestas alrededor de dos mesetas. Como remanente de esta actividad volcánica quedó una actividad hidrotermal en la zona que se manifiesta en manantiales de agua caliente. Por la naturaleza del subsuelo hay una eficiente recarga de los acuíferos y existen corrientes permanentes que nacen en el bosque y llegan a varios de los ríos de la zona

En cuanto a la riqueza biológica se han registrado 961 especies entre las que se encuentran algunas pináceas poco comunes, orquídeas terrestres abundantes y muy diversas hay especies de la Nueva Galicia como *Mammillaria jaliscana* sp y *Agave guadalajarana* sp En relación con la fauna se han registrado 200 especies de vertebrados entre peces anfibios y reptiles; este recurso es aprovechado desde épocas prehispánicas como proveedor de alimento (armadillo, tlacuache, conejo, venado, otros)

Antecedentes

En 1934 el Presidente Lázaro Cárdenas decretó como “zona natural de protección forestal” una extensión de 10,000 km² alrededor de la Ciudad de Guadalajara, área que incluye el bosque “La

Primavera” a la cual más adelante se le consideró como parque estatal por su utilidad pública y uso turístico.

En 1973, las autoridades federales acordaron entregar una parte del terreno, ubicada fuera del radio del área protegida de la reserva, para su utilización como tierra ejidal lo cual, mas tarde, propicio invasiones en los linderos, así como diversas afectaciones por la actividad agrícola y humana.

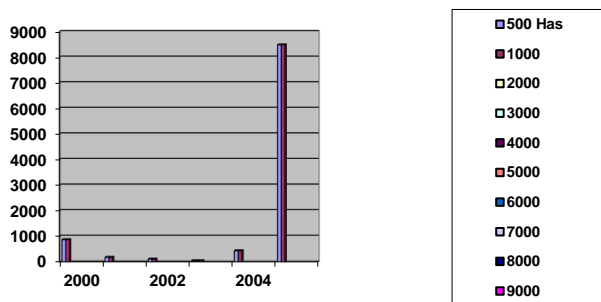
En La Primavera ocurren normalmente varios incendios anuales, pero son de dimensiones pequeñas y más o menos fácilmente controlables. En años anteriores se registraron los siguientes:

Tabla 1. Incendios forestales en “La Primavera”

Año	Sup. Quemada	Sup. Afectada
2000	929 Has	866 Has.
2001	402	176
2002	670	104
2003	111	039
2004	1059	431
2005	9000	8478

Datos tomados de “Estadística de incendios forestales en el área natural protegida de “la Primavera” Com. Nacional. Forestal. Gerencia Regional VIII. (Inf. Abril 2005).

Gráfica 1. Variación en el número de áreas afectadas de 2000 a 2005.



Datos tomados de: “Comisión, Nacional. Forestal, Gerencia Regional VIII” Centro estatal de Protección contra incendios forestales (Inf. Abril 2005).

Metodología

Para realizar este trabajo se recabaron y analizaron datos de diversas fuentes entre las cuales se consideraron: consultas con expertos, documentos oficiales, artículos periodísticos. Por otro lado, se aplicó una encuesta informal ente los ciudadanos que sufrieron los efectos de la contingencia ambiental derivada de los incendios. Con la información reunida se procedió a su sistematización y análisis buscando puntos clave a señalar para orientarlos hacia la finalidad del estudio, especialmente en cuanto a los esfuerzos de concienciación y educación ciudadana.

La encuesta informal se centró alrededor de algunas preguntas básicas que intentaron por un lado recoger las impresiones de los directamente afectados por la contaminación ambiental producida por el desastre, detectar los tipos de impacto sobre la salud y palpar la conciencia ciudadana acerca de las causas y responsabilidades sociales hacia la preservación de las riquezas naturales y formas de participación en el resguardo y recuperación de los daños. La muestra encuestada fue de 100 ciudadanos y se realizó después de cuatro meses de ocurrido el desastre. Se registraron datos de control,

datos personales y preguntas sobre la contaminación con énfasis en las enfermedades asociadas (respiratorias y otras).

Resultados

Como resultado de la encuesta se detectó que se presentaron padecimientos respiratorios en un 40 % de los entrevistados (irritación de garganta, apnea, bronquitis, catarros de respuesta alérgica) y 18 % de conjuntivitis, especialmente en niños.

Debido a la elevación de los índices de contaminación que llegaron a más de 300 IMECAS, y a que la contingencia se agudizó debido a la dirección de los vientos fue necesario suspender las actividades escolares durante varios días, se limitó la circulación de vehículos a motor oficiales y particulares, se suspendieron una buena parte de las labores.

A juzgar por los comentarios de los entrevistados, se produjo también una llamada de atención a la conciencia ciudadana que redundó en nuevas actitudes hacia la participación en las reparaciones del daño y en la inquietud por la búsqueda de acciones de protección y custodia del bien natural en sus espacios proximales.

Con la colaboración de diversas instancias como la Universidad de Guadalajara, el Centro Universitario de Ciencias Biológicas y Agropecuarias, Comisión Federal de Electricidad, Gob. Del Estado de Jalisco, Comisión Nacional Forestal CONAFOR se inició una campaña con el lema: "La cultura forestal como mecanismo eficiente en la reforestación" y se realizaron acciones para coordinar la participación ciudadana.

Entre otras actividades pueden mencionarse las siguientes:

- Toda la comunidad universitaria a difundir y promover la conciencia ciudadana,
- Formación de promotores y técnicos en el manejo de plantaciones forestales y áreas verdes,
- Apoyo a las acciones y evaluación de programas.

La sociedad civil colaboró en las acciones de reforestación con un contingente de unas tres mil personas voluntarias coordinadas por técnicos en la plantación de árboles y se espera la sobre vivencia de un 80% de los cerca de 80,000 renuevos colocados; se empleó un agrogel, capas de hojarasca y cenizas como conservadores de humedad y abono.

Con las investigaciones posteriores se ha concluido que el desastre se debió a la actividad humana y fue provocado por la quema agropecuaria en los alrededores de la zona y es muy posible que se propiciara intencionalmente.

A partir de todo esto se han propuesto las siguientes medidas: continuar con la reforestación y restauración de suelos, establecer programas continuos de educación a usuarios del bosque y público en general; pero de entre todo esto y lo que se pueda seguir tratando de hacer una de las medidas más urgentes se orienta a la preparación de técnicos, vigilantes voluntarios y trabajo con las poblaciones circundantes para lograr su participación responsable y por otro lado lograr el cambio de clasificación que lleve al área desde su condición de "Zona Natural Protegida" a la jurisdicción Federal como "Parque Nacional".

"La Primavera" y su vulnerabilidad es un caso que desafortunadamente se puede repetir allí mismo y en otras reservas similares en tanto no se tomen las medidas indispensables a todos los niveles involucrados y en especial en el sector educativo y se tomen las acciones requeridas que den viabilidad a la conservación, protección y desarrollo de estos recursos tan necesarios para el mejoramiento de la gestión ecológica.

Bibliografía

- Ríos, O. I. 1995. "Contaminación ambiental en Ixtapaluca México" Tesis Licenciatura. Facultad de Química. UNAM.
- Ceballos, R. E y Melgar, P. M. 2005. "Estimación de costos y gastos directos de los efectos en la salud humana asociados a la contaminación del aire" En Libro de Resúmenes del V Simposio de Contaminación Atmosférica. 1ª. edn. UAM y Colegio Nacional, pp 179-184.
- Sotelo, P. A. 2005. "Relatoría Ejecutiva del Incendio Forestal en el área natural protegida "La Primavera", del 25 al 29 de abril de 2005" Documento Interno.

Comisión Regional Forestal. Gerencia Regional VIII. 2005. "Estadística de Incendios Forestales en el área natural protegida "La Primavera" 2000 a 2004" Documento Interno.

Comisión Técnica para la administración del bosque La Primavera, "Programa Operativo Anual, 2005." Documento Interno.

Hernández, S. "Gran cantidad de familias acudieron a reforestar La Primavera" Periódico El Informador 04/07/05.

DISEÑAR MODELOS DE ESTRATEGIAS DE APRENDIZAJE DE ALGUNOS TÓPICOS DE LA FÍSICA QUE INFLUYEN EN EL MEDIO AMBIENTE, PARA EL NIVEL DE LA EDUCACIÓN SECUNDARIA.

Carmen Esteves Ostolaza*

**Pontificia Universidad Católica del Perú, Dpto. de Ciencias, Física. Maestría en Enseñanza de la Física, Escuela de Graduados.*

Introducción

El trabajo que se presenta se enmarca en la elaboración del capítulo de la física del medio ambiente dentro un texto supuestamente para el nivel Secundario, tema que en la *curricula* que el Ministerio de Educación en el Perú contempla desde hace 3 años apenas y que ningún libro actualmente tiene desarrollado para el auto aprendizaje, ni tampoco los docentes de estos niveles saben cómo tratarlo por lo que constituye un gran aporte.

Se intenta responder a las siguientes interrogantes, que se hacen los docentes de los colegios, o educación Básica.

- ¿Es posible interesar a los niños y adolescentes en temas de medioambiente?
- ¿Es posible elaborar el capítulo de la teoría de la física medioambiental ameno y de interés
- ¿Cómo enfocar la teoría física de los fenómenos medio ambientales sin asustar al alumno con fórmulas y matemática pesada?
- ¿En qué medida ayuda el enfoque social y cultural de la temática?
- ¿Se puede enfocar en forma amena e interesante, pero a la vez práctica y efectiva?

Los contenidos que se presentaran ante el estudiante de secundaria son elaborados en un lenguaje y una matemática simples, que el alumno puede entender.

El objetivo es a la vez que el alumno aprende conceptos de la física, identifique los fenómenos contaminantes del medioambiente, los relacione entre sí y aplique sus conocimientos en la prevención y solución de dichos problemas sencillos y cotidianos.

La educación ambiental debe desarrollar en los alumnos una capacidad de observación crítica, de comprensión y de responsabilidad hacia el medio ambiente. Cada alumno individualmente debe convertirse en un observador activo, un investigador que aporta ideas y puntos de vista al grupo o colectivo, y que obtiene sus propias conclusiones de cómo proteger al medio ambiente.

"La característica más importante de la educación ambiental consiste en que apunta a la resolución de problemas concretos. Se trata de que individuos, perciban claramente los problemas que coartan el bienestar individual y colectivo, diluciden sus causas y determinen los medios que pueden resolverlos", UNESCO, 1980.

La elaboración de la unidad en sí misma esta desarrollada con actividades de estrategias de aprendizaje y desarrollo teórico de los fenómenos medioambientales que se interpretan con la física,

Al término del capítulo el alumno lector, lograra ciertas competencias educativas como:

- Expresar los conceptos físicos desarrollados, tales como; energía, fases de la materia, ondas acústicas etc.
- Aplicar en la solución de problemas sencillos cotidianos realistas y que tengan que ver con la preservación del medio ambiente
- Analizar y resolver problemáticas reales aplicando conceptos de la física

Estructura de los temas dentro de la unidad:

1.- Se inicia con las nociones previas, tanto de la temática física, como de los temas de medioambiente que se relacionaran al mismo; así, por ejemplo:

Se presenta como relación con el medio ambiente el ciclo del agua el entendimiento de cómo estos procesos se dan en la naturaleza y su importancia para la vida humana, luego se describe cada proceso en su aspecto relacionado con la física, así se tratan las fases de la materia tomando como ejemplo el

agua como elemento más cercano al alumno, se mostrará los estados teóricamente, como con esquemas o gráficos fáciles de entender se presentarán experiencias de los cambios de estado.

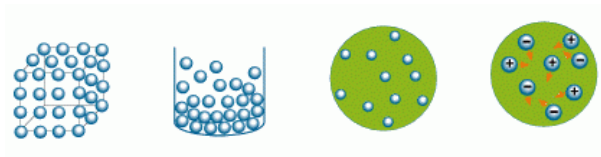
2.-Luego se plantearán actividades de experimentación que les motiven a investigar de cómo estos procesos naturales muchas veces se ven alterados por las conductas del hombre y de cómo evitar que estos procesos no se alteren,

3.- A continuación se propone la autoevaluación: relacionaran las temáticas de la física con problemas de medio ambiente, que involucra fenómenos conocidos como contaminantes, tales como el efecto invernadero o ruido

4.-Se proponen lecturas de extensión: de la temática tanto física como medioambiental

Ejemplo de presentaciones de las Nociones previas

Fases del agua:



Las ilustraciones son atractivas adecuadas a su edad y de preferencia, cuando se puede, con personajes que ellos pueden apreciar en las historietas o revistas de dibujos animados.

Ejemplo de la presentación de temáticas de extensión

Artículos de expansión de los conocimientos con artículos de periódico o de internet, como el siguiente sobre las fases de la materia:



Una Nueva Clase de Materia: Segunda Parte

Investigadores financiados por la NASA han descubierto una extraña nueva fase de la materia, llamada condensado fermiónico



Febrero 12, 2004: Lo aprendimos en la escuela elemental. Existen tres formas de la materia: sólidos, líquidos y gases. Pero esto no es exactamente cierto. Hay por lo menos seis: sólidos, líquidos, gases, plasmas, condensados Bose-Einstein, y una nueva forma de materia llamada “condensado fermiónico”, recién descubierta por investigadores financiados por la NASA.

"Estas son épocas muy emocionantes", dice la física Deborah Jin de la Universidad de Colorado/NIST, científica principal del grupo que produjo el primer condensado fermiónico en Diciembre de 2003. “Mi grupo trabaja muy duro por estos días. Tanto la emoción por un gran avance como la competencia para ser los primeros han sido las fuerzas impulsoras”.

Las noticias de su histórico descubrimiento aparecieron en la edición de Internet de la revista científica *Physical Review Letters* de enero 24-30. Fotografías en color simulado de un condensado fermiónico en crecimiento. Copyright Markus Greines. [[Más Información](#)]

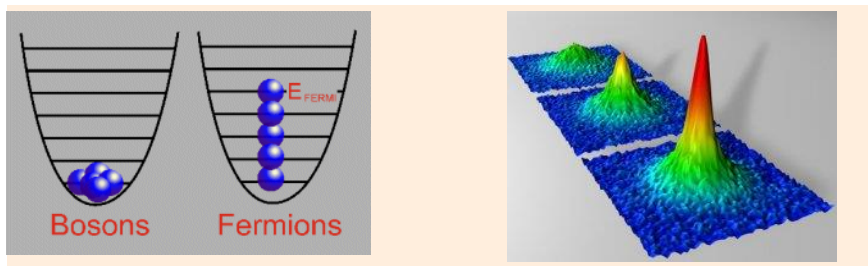
La cuarta forma de la materia, el plasma, es parecida al gas, y está compuesta por átomos que han sido divididos en iones y electrones. El sol está hecho de plasma, como la mayor parte de la

materia del universo. Los plasmas son comúnmente muy calientes, y se los puede contener en botellas magnéticas.

La quinta forma, el condensado Bose-Einstein (BEC), descubierto en 1995, aparece cuando los científicos enfrían unas partículas llamadas bosones hasta alcanzar temperaturas muy bajas. Los bosones fríos se unen para formar una única súper-partícula que es más parecida a una onda que a un ordinario pedazo de materia. Los BECs son frágiles, y la luz viaja muy lentamente a través de ellos. (Lea el artículo de Ciencia@NASA "[Una nueva clase de materia](#)" para aprender más acerca de los BECs.)

Ahora tenemos condensados fermiónicos... tan recientes que la mayoría de sus propiedades básicas son desconocidas. Ciertamente, son fríos. Jin creó la sustancia enfriando una nube de 500.000 átomos de potasio-40 hasta menos de una millonésima de grado sobre el cero absoluto. Y ellos probablemente fluyan sin viscosidad. ¿Más allá de eso...? Los investigadores aún están aprendiendo.

"Cuando se encuentra una nueva forma de la materia", hace notar Jin, "toma un tiempo entenderla". Los condensados fermiónicos están relacionados con los BECs. Ambos están compuestos de átomos que se unen a bajas temperaturas para formar un objeto único. En un BEC, los átomos son bosones. En un condensado fermiónico los átomos son fermiones.



Ejemplo de Actividades Experimentales propuestas a los alumnos

Se le propone realizar un trabajo experimental una miniinvestigación sobre el ruido:

"Estudio de los sonidos considerados como ruidos, sus efectos contaminantes y los posibles tratamientos a aplicar para disminuir las afectaciones a la salud y al medio ambiente".

Hechos constatados

- Todo ruido es un contaminante potencial.
- Los efectos que provocan los ruidos tienen una incidencia nociva tanto en el entorno natural como en el ambiente laboral.
- Aquellos que trabajan con ruido necesitan conocer sus propiedades, los efectos que provocan y la forma de disminuir su incidencia nociva.

Hipótesis

El conocimiento de las propiedades de los "ruidos", de sus efectos contaminantes y de los posibles tratamientos a aplicar, permitirá trabajar en condiciones seguras para la salud y para el medio ambiente.

Naturaleza de la información a discutir

Para la experimentación es de interés, los conocimientos y las técnicas que tratan sobre:

- La identificación de los ruidos de acuerdo con sus propiedades
- Los rangos permisibles de ruido

- Las precauciones que se deben tomar para la reducción del ruido ambiental y dentro de los centros de trabajo
- La clasificación y tratamiento de disminución del ruido.

Etapa I: Identificación de los sonidos y valoración de intensidades

Etapa II: Clasificación de los sonidos según su nivel de peligrosidad y su incompatibilidad con la salud

Etapa III: Identificación de formas de moderación del ruido ambiental y en los centros de trabajo.

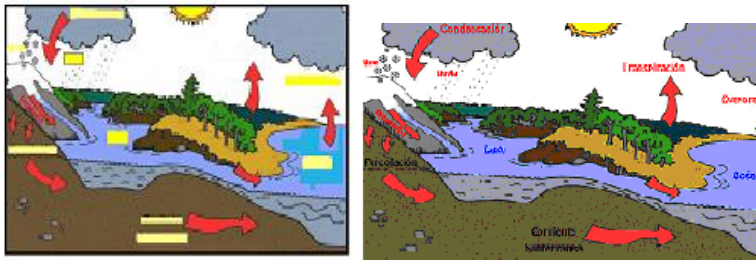
Autoevaluación del alumno lector

El trabajo tiene una sección de auto evaluación donde se plantea situaciones novedosas dosificadas en tres niveles de dificultad.

PRIMER NIVEL: Donde se quiere evaluar la capacidad comprensión de información que permita al alumno tomar decisiones, cuando enfrenta situaciones sencillas. Tal es el caso del siguiente ejemplo en que la tradicional forma de ordenar los conocimientos se presenta de manera atractiva:



Esta forma de evaluación lúdica en que se presenta es motivadora y a su vez sirve para valorar los niveles básicos de comprensión.



El objetivo de esta pregunta es que los jóvenes conozcan la importancia que el líquido elemento tiene en sus vidas, lo valoren frente a otras culturas donde escasea, y comprendan el complejo proceso que supone la obtención y distribución del agua, así como el esfuerzo humano, económico y técnico que supone y adquieran hábitos correctos en su consumo.

SEGUNDO NIVEL: En este nivel se quiere evaluar la capacidad de exploración, indagación y experimentación de situaciones idealizadas de los fenómenos físicos medioambientales. Por ejemplo, para complementar el tema de fases de la materia se presenta al alumno un experimento para que él mismo ejecute con materiales de fácil acceso: El lanzacohetes de vinagre.

Experimento: Lanzacohetes de vinagre

Materiales: Corcho para tapan una botella, una botella, tachuelas, cinta de papel plástico, 1/2 taza de agua, 1/2 taza de vinagre, bicarbonato de sodio y un pedazo de papel absorbente de 10 X 10 cm.

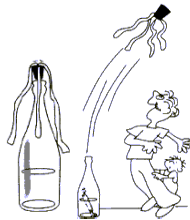
Procedimiento:

- 1) Toma el pedazo de papel absorbente y ponle una cucharadita de bicarbonato de sodio. Arróllalo bien, para que el bicarbonato quede adentro.
- 2) Arma el corcho con las cintas. Prénsalas con las tachuelas.
- 3) Pon el agua y el vinagre en la botella.

Montaje: Busca un lugar donde el techo sea alto. Pon tu botella en el suelo y deja caer el papel con bicarbonato en el fondo. Ponle el corcho tan fuerte como puedas.

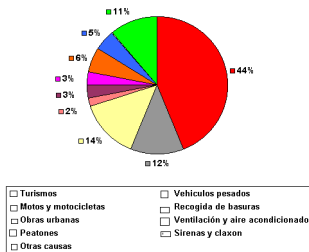
Resultado: Pronto el líquido va a mojar el papel absorbente y entonces el bicarbonato reaccionará con el vinagre, produciendo bióxido de carbono. Pronto el corcho será lanzado al espacio.

¿Qué está pasando?: Al producirse el gas bióxido de carbono, la presión aumentará dentro de la botella, lanzando el corcho.



Para el caso del tema de ondas acústicas o sonido, el alumno las relacionará con el efecto contaminante de ruido: En el siguiente esquema colorea el cuadrado del color del porcentaje de nivel de ruido que corresponda.

Fuentes principales de los niveles de ruido urbano



Turismos	Vehículos pesados
Motos y motocicletas	Recogida de basuras
Obras urbanas	Ventilación y aire acondicionado
Peatones	Sirenas y claxon
Otras causas	

Tabla 1. Resultados

TERCER NIVEL: En este nivel se quiere alcanzar la capacidad del juicio crítico, para que el alumno esté en condiciones de resolver situaciones problemáticas relacionados a la Física del medioambiente.

Conclusiones

- La unidad del texto está diseñada de manera que el alumno puede trabajar de manera autodidacta complementando con las orientaciones del docente, ya que cuenta con un esquema y enfoque pedagógico que busca en el estudiante un aprendizaje práctico, crítico y demostrativo, propios de las exigencias de las teorías modernas de la Educación.
- El material también está diseñado para que el alumno se evalúe de una manera auto instructiva, buscando en él un interés por la lectura.
- El material sirve de guía de aula para el Docente.

Bibliografía

- Acosta, V, Cowan, C. y Graham, B. J. 1975. Física Moderna. Editado por Harla Harper & Row Latinoamericana de México.
- Alonso, M. y Finn, E. 1995. Física, Addison Wesley Iberoamericana, S. A. E. U. A.
- Feynman, 1998. Física, I, II y III. Addison Wesley, Longman México, México D. F.
- Fishbane, P. 1994. Física (Para ciencia e ingeniería) Volumen II. Prentice Hall Hispanoamericana. México.
- Kitaigorodoski, A. I. 1984. Fotones y Núcleos. Editorial MIR MOSCÚ.
- Medina, H. 1998. Física con Ejercicios. Fondo Editorial, Pontificia Universidad Católica del Perú. Edn.
- Resnick, R. y Halliday, D. 1974. Física partes I y II. Compañía Editorial Continental.
- Savchenko, O.Y. 1989. Problemas de Física. Editorial MIR MOSCÚ.
- Savéliev, I. V. 1984. Curso de Física General. Editorial MIR MOSCÚ.
- Serway, R. A. 2000. Física T II 5ta. Edición. Editorial MC Graw-Hill. México D. F.
- Simón, K., 1971. Mechanics. 3ª Edn. Addison Wesley Publ.
- Targ, S. M. 1976. Curso breve de Mecánica Teórica. Editorial MIR MOSCÚ.
- Volkenstéin, V. 1985. Problemas de Física General. Editorial MIR MOSCÚ. Cuarta Edición.

LA EDUCACIÓN AMBIENTAL EN LA ENSEÑANZA PROFESIONAL DE LAS CIENCIAS QUÍMICAS

Margarita R. Gómez Moliné y Laura Bertha Reyes-Sánchez

Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

Campo 1. Av. 1° de Mayo s/n. Infonavit Centro. Cuautitlán Izcalli. Estado de México. marquim32@aol.com

Abstract

In this paper we explain why environmental education must form an important part in the chemistry teaching and in the culture of every citizen because the use of combustible, the industrialization of raw materials, and the increasing wastes have precipitated changes affecting our quality of life. The students are the citizen of the future, and they need will be capable to take coherent decisions with a way of life according to environmental protection and with the diversity of cultures and people. They must know how to defend their own points of view and to recognize others. We emphasize professors training to introduce those conceptions on the early years of students to rely in the future with citizen furnished of arguments and a reflexive attitude to perform in the big environmental problems.

Introducción y Antecedentes

A los químicos se les ha atribuido haber desarrollado industrias que contribuyen en buena parte a la contaminación ambiental. Muchas veces no es el proceso industrial en sí el que contamina, sino la falta de planeación para eliminar humos y residuos, y las actitudes de los empresarios que presuponen que una industria limpia reduce sus ganancias. Por otra parte, los productos químicos son imprescindibles en nuestra sociedad pues aportan elementos que contribuyen a nuestro bienestar, permiten la fabricación de nuevos componentes de nuestra tecnología y el desarrollo de nuevos medicamentos

Se ha comprobado que, con el debido control de humos, de aguas residuales, reciclaje de subproductos y respeto al medio ambiente, las industrias pueden seguir operando dentro de un ambiente sano, por lo que existe una legislación y unas normas que regulan los contaminantes en el agua, el aire, el suelo, etc. Sin embargo, el factor más importante para la protección de la sociedad es la formación de ciudadanos críticos y participativos, capaces de gestionar su propio medio.

Esta formación, que se empezó a medianos del siglo pasado se ha desarrollado poco a poco en distintos países con diferente intensidad debido a las necesidades de su entorno y al impulso de sus ciudadanos. Es, por lo tanto, imprescindible continuar dicha formación tomando en cuenta los retos que se presentan en cada país y en cada circunstancia.

En los últimos 50 años el análisis de la relación entre sociedad y medio ambiente muestra cambios importantes. Pasaron los años optimistas en los que el crecimiento parecía ilimitado, llegó la crisis de los años 70 cuando se plantea la necesidad de frenar la contaminación y administrar los recursos naturales, (Pujol y Villanueva, 1998).

Estos cambios se pueden resumir en cuatro etapas:

- a) Antes de los años 50 el objetivo para el mejoramiento del ambiente se centraba en aprender pautas de comportamiento, desarrollo de buenos hábitos, esto es, respetar la naturaleza y evitar la contaminación.
- b) En los años 50 y 60 se vio la necesidad de conocer que era y como se comportaba el "medio ambiente" y desarrollar los conceptos necesarios para poder describirlo, para lo cual era necesario el trabajo de campo, la comprensión del funcionamiento del medio, sobre todo del medio natural. Se enfatizó el estudio de los animales, las plantas y la ecología y se desarrollaron aspectos afectivos y estéticos.
- c) En los años 70, el objetivo se enfocó a aprender a conservar el medio, para lo cual se relacionaron los factores bióticos con la economía y la política del medio ambiente. Se desarrolló el trabajo interdisciplinario en el campo de trabajo y en el aula, hubo una toma de conciencia de los problemas que aportaba la contaminación y el agotamiento de los recursos y se desarrolló una visión pro-naturaleza en contraposición con la visión únicamente centrada en el progreso.

- d) A partir de los años 90 se presentó la necesidad de actuar para lograr un desarrollo viable, duradero, es decir, sustentable. Se enfocaron los problemas del medio ambiente a escala planetaria y se desarrollaron trabajos específicos en el campo de las actitudes y de las acciones, al mismo tiempo que se desarrollaban los nuevos conceptos y se daba mayor importancia a las acciones que debían llevarse a cabo.

La educación se ha enfrentado a estos cambios aportando sensibilización, conocimientos y razones para interpretar, decidir y actuar. Desde la perspectiva educativa afrontar los retos actuales de la problemática ambiental y lograr que la sociedad interiorice la necesidad de actuar sobre dicha problemática, no puede llevarse a cabo solamente introduciendo consignas dogmáticas sobre la forma de comportarse o reconocer los problemas ambientales por los efectos que causan, es necesario poder ver más allá de lo que se percibe en la vida cotidiana, se precisa cambiar las representaciones sobre las causas de la problemática ambiental y ver su complejidad y las soluciones posibles. Esto supone un gran esfuerzo educativo enfocado a cambiar los modelos interpretativos de los ciudadanos, para lo cual hay que ofrecer la vivencia de modelos alternativos que permitan cambiar las actitudes y comportamientos individuales y colectivos, y analizar la incongruencia presente en la sociedad entre los valores existentes y aquellos que se requieren para desarrollo sustentable.

Para que estos cambios sean factibles la educación ambiental debe permear todos los niveles de la sociedad y principalmente el de los profesionales, quienes además de una acción directa dirigida a proteger el medio ambiente, deben de intentar influir en las acciones de la población en general desde su posición de persona que ha tenido acceso a una educación superior.

La responsabilidad de la Universidad es doble. En primer lugar, debe impartir la formación necesaria que capacite a los estudiantes para un ejercicio profesional y además concientizarlos en la necesidad de que este ejercicio profesional esté de acuerdo con los principios del desarrollo sustentable. La Universidad debe, pues, actuar sobre la capacitación y sobre la actitud de sus alumnos mediante la formación, la información y la concientización, para lo que se requiere promover un modelo integrador del medio ambiente en la universidad.

La temática ambiental es claramente multidisciplinaria: aire, agua, suelo, deforestación, ruido, riesgos, impacto visual, recursos naturales, administración, etc. No parece posible que una única carrera pueda tratar todos estos temas con la debida profundidad, ya que una carrera que trate de cubrir todos estos temas conseguirá dar unos conocimientos amplios, útiles para la administración, pero poco profundos para resolver problemas técnicos. Parece más lógico introducir los conceptos relacionados con el desarrollo sustentable y la conservación del medio ambiente en todas las carreras, mediante una "ambientalización del currículo" o bien una especialización de dichos temas al final de una carrera que pueda aportar sus conocimientos para resolver problemas técnicos, tales como Química, Ingeniería o Biología, por ejemplo.

La "ambientalización curricular" consiste en la introducción de determinados elementos en los planes de estudio de manera de que los estudiantes cuando acaben la carrera tengan unos conocimientos que hagan posible el ejercicio profesional de forma más respetuosa con el medio ambiente. Por ejemplo, un químico al terminar su carrera debe ser capaz de afrontar un determinado problema desde criterios técnicos clásicos y económicos (encontrar una solución técnicamente correcta y económicamente viable) y, además, que sea respetuosa con el entorno.

Propuesta de "Ambientalización curricular"

Los libros sobre procesos químicos han ido incorporando aspectos de protección ambiental poco a poco, por ejemplo, en la cuarta edición de "*Chemical Process Industries*" de Shreve y Brink (1977), dedica un capítulo al tratamiento de agua y protección ambiental; Wittcoff y Reuben (1985), en "Productos químicos orgánicos industriales", analizan los efectos de la contaminación, presentado la falta de precaución en el manejo de sustancias tóxicas y en los casos más severos, Flixborough (explosión de ciclohexano), Minimata (envenenamiento con mercurio), Seveso (dioxina) y la destrucción de la capa de ozono, como ejemplos para tomar las precauciones debidas.

Por otra parte, libros más actuales como "Introducción a la Química Industrial" de Vian Ortuño (1994) incluye en varios capítulos la contaminación: contaminación atmosférica, remedios para la contaminación atmosférica, contaminación fabril, contaminación química, contaminación del agua de

mar, efectos ambientales de productos mineros, residuos vegetales, residuos sólidos urbanos, tratando de completar la información de cada industria con el efecto que causa en el medio ambiente.

¿Cómo puede llevarse a cabo la “ambientación curricular” en las carreras de Química? Según Casal y Fábrega (1998) podría llevarse a cabo como una penetración de los conceptos sobre desarrollo sustentable y protección al medio ambiente mediante:

- La ambientalización de las asignaturas

Pretende que en la mayoría de las asignaturas se introduzca el componente ambiental relacionado con esa asignatura, de tal forma que complemente el proceso, el impacto ambiental que causa y la identificación y la eliminación del componente nocivo, l

- La introducción de asignaturas específicas sobre el medio ambiente.

Cuando las asignaturas programadas están atestadas de contenidos, o los docentes no desean introducir cambios en sus programas, se precisa de asignaturas específicas sobre el medio ambiente

- La introducción de criterios sobre medio ambiente en el proyecto final de la carrera o en la tesis.
- La creación de una especialidad, basada en los conocimientos aportados en la carrera para aplicar un criterio químico tanto en a detección (análisis químico) como en la remediación mediante reacciones que inhiban la peligrosidad (formación de productos insolubles, neutralizaciones, etc.)
- La ambientación del entorno universitario.

Sería poco conveniente “ambientalizar” los estudios de una Universidad que viviera al margen del respeto al medio ambiente en el resto de las actividades universitarias, por lo que sería conveniente que en las áreas de investigación implementaran métodos para la detección y eliminación de contaminantes, tratamiento de residuos, reciclaje, minimización de residuos, etc.; se elaboraran planes integrales de recogida selectiva de papel, vidrio, pilas, etc., y también, desarrollo de criterios ambientales en el diseño de construcción y mantenimiento de plantas industriales.

La labor de difusión de la Universidad podría contemplar un área de sensibilización hacia el medio ambiente mediante páginas Web, para consultas y sugerencias, difusión de casos especiales y su remediación, concursos para plantear mejoras ambientales, etc.

Para lo cual se prevén las acciones siguientes:

- Establecimiento del perfil de conocimientos sobre medio ambiente que ha de saber el estudiante cuando acaba la carrera. Se trata de analizar la demanda externa de conocimientos ambientales y establecer la formación básica que ha de tener el egresado para afrontar los problemas ambientales relacionados con su profesión.
- Diseño de un plan de estudios que distribuya los conocimientos sobre el medio ambiente entre las asignaturas obligatorias, o bien introduciendo, cuando sea conveniente, nuevas asignaturas.
- Definir como se introducen en el proyecto final o en la tesis los conocimientos sobre el medio ambiente. Por ejemplo, un proceso de fabricación no es aceptable si no lleva un estudio de Impacto Ambiental, que podría incluirse en la tesis
- Elaboración de un plan de acción para capacitar al profesorado para impartir las asignaturas que conlleven un contenido de medio ambiente.

Parece evidente que la primera acción de este proceso debe ser un análisis de la situación existente. Es decir, hacer un inventario del grado de ambientalización que existe en los actuales planes de estudio, ya que algunos profesores, que están ya sensibilizados han desarrollado este proceso por iniciativa propia y podrían colaborar en el desarrollo de la ambientalización

Ventajas de la propuesta

La enseñanza de la Química y en particular de la Química Descriptiva (considerada como un estudio memorístico), se enriquecería con ejemplos y prácticas sobre contaminación, toxicidad, eliminación de contaminantes, etc., lo cual permitirían a los alumnos valorar el aprendizaje de las propiedades de las sustancias químicas porque las asociarían con intereses propios como pueden ser la salud, la alimentación, etc.

La propuesta está relacionada con el enfoque Ciencia Tecnología y Sociedad (Garritz, 2005) y con las áreas transversales (García, 2000). Estos enfoques surgen de una convergencia en la preocupación de una falta de motivación del alumnado por la ciencia, la imagen distorsionada de la ciencia y de los científicos y la progresiva tecnificación de unas sociedades cada vez más basadas en el

desarrollo científico y tecnológico que en la alfabetización en ciencia de todos los ciudadanos, para que éstos puedan participar en el proceso democrático de toma de decisiones y en la resolución de problemas relacionados con la ciencia y la tecnología en nuestra sociedad.

Dificultades

La implantación de la “ambientalización curricular” comprende tres tipos de acciones diferentes, las cuales dependen:

- a) básicamente de la institución (organización de recogida de desechos, bibliotecas, eventos, difusión. Las dificultades son esencialmente de tipo técnico y económico.
- b) del colectivo universitario. La participación de los demás miembros de la universidad presenta una dificultad adicional. Relacionada con la sensibilidad de dicho colectivo, por ejemplo, la implantación de un proceso de recogida selectiva sólo tendrá éxito si participan un número considerable de la comunidad
- c) del profesorado. La parte más importante de la “ambientalización curricular” depende de los profesores que la han de aplicar. La dificultad mayor que se puede presentar es la falta de mentalización o de interés por parte de los docentes que consideran que todo esto no tiene nada que ver con su asignatura, a veces, por falta de conocimientos necesarios para llevar a cabo la ambientalización en su asignatura. Se requieren acciones formativas para atraer a estos profesores que están poco motivados o demasiado ocupados

De todos modos, hay que considerar que es un proceso largo y complejo que requiere un esfuerzo permanente por parte de la institución y de toda la comunidad.

Bibliografía

- Casal i Fàbrega, J. 1998. “L’ambientalització curricular dels ensenyaments univèrstaris en la Universitat Politècnica de Catalunya”. Seminario sobre la ambientación curricular de los estudios superiores. Generalidad de Cataluña. Departamento del Medio Ambiente, Barcelona.
- García, J. E. 2000. “Educación ambiental y ambientalización del currículo”. En Perales y Cañal, Editores: Didáctica de las Ciencias Experimentales. Edt. Marfil Alcoy, Alicante (España).
- Garritz, A. 2005. “Ciencia para todos. Un proyecto que dura ya 20 años” Educación Química, 16 (1) pp. 2-6.
- Gómez M. M. R. y Reyes-Sánchez L. B. 2004. La educación ambiental, imprescindible en la formación de las nuevas generaciones. Terra Latinoamericana 22: 515-522
- Pujol, R. M. y Villanueva, M. 1998. “Un proceso metodológico para la ambientación curricular”. Seminario sobre la ambientación curricular de los estudios superiores. Generalidad de Cataluña. Departamento del Medio Ambiente, Barcelona.

VALORACIÓN DEL EFECTO DE MACRONUTRIMENTOS EN UN SUELO MEJORADO CON COMPOSTA EN AZCAPOTZALCO (MÉXICO D. F.)

Martha E. González Salgado

Universidad Nacional Autónoma de México. Colegio de Ciencias y Humanidades, Plantel Atzacapotzalco (México). mgsalgado@yahoo.com.

Abstract

The students of three groups of high school showed the effects of macronutrients N, P, K, MO and pH in the growth and development of 12 vegetable species, determined in the productivity of 12 soil research works, 3 in hydroponic. There was a 67% of productivity this year, while there was a 58 and 75% in the 2 past years, after the accumulation of remainders for several years and improvement with compost. The pH was kept lightly acid (6.5) to lightly alkaline (7.5). There was a contrast between the theoretical and the experimental data for each research, to appreciate productivity effect. The differences of N were improved by applying the compost with MO at 15%, which in turn improved the P and K assimilation excess found in the C. C. H. Atzacapotzalco soil. The three researches in hydroponic system were successful because went beyond 70% of productivity. The N concentration favours foliage. The learning average was of 8, with a 24 % efficiency in the genetics, photosynthesis and breathing subjects. Learning was evaluated by contrasting initial and final diagnosis. The didactic pack turned out to be 80% useful.

Key words: Hydroponic systems, soil, organic matter.

Palabras clave: Hidroponía, Suelo, Materia orgánica edáfica.

Objetivo

Demostrar a nivel bachillerato, el efecto de N P K, M.O. DA y pH en 12 especies cultivadas en suelo del C. C. H. Azcapotzalco y 3 en hidroponía; así como valorar la importancia del suelo y su manejo para combatir “El mal uso del suelo”

Hipótesis

Contrastar los datos teóricos con los datos experimentales de N P K, M. O., DA y pH, para conocer su efecto en la productividad de cada especie y asociar en clase el significado de algunos procesos de genética, diversidad, fotosíntesis, respiración celular citados en el actual programa de estudios, a través del desarrollo y comportamiento de las diferentes especies cultivadas.

Metodología

Se seleccionaron 12 especies: Espinaca, acelga, maíz, yerbabuena, ajo, betabel, cebolla, rábano, frijol negro y frijol bayo.

Se aplicó el examen de diagnóstico inicial a los estudiantes y se distribuyó el Plan de Trabajo experimental, en las 12 áreas de trabajo (12 lotes de 10m²). Se limpiaron y airearon los lotes de cultivo de 0 a 20 cm. de profundidad. Se preparó el suelo en surcos y se hizo el riego previo a la siembra. Se realizó la siembra de las semillas de acuerdo con cada cultivo (número de semillas por orificio, profundidad y distancia), regando cada tercer día según la humedad del suelo durante tres meses y medio en que hubo variaciones del clima.

Se hicieron 6 tipos de mediciones de 10 plantas por lote, cada ocho días, una vez que las plántulas cuenten con 10 centímetros. Los parámetros para medir son:

- a) Longitud total de la planta
- b) Número de hojas por plántula
- c) Largo de hoja
- d) Ancho de hoja
- e) Color
- f) Determinar lo robusto o flácido de cada planta

Se registraron los datos de los 6 parámetros. Se homogeneizó en una sesión de cómputo el formato del reporte científico y se asoció la temática con el seguimiento de los sistemas vivos de los cultivos en suelo e hidroponía. Por último, se aplicó el examen de diagnóstico final.

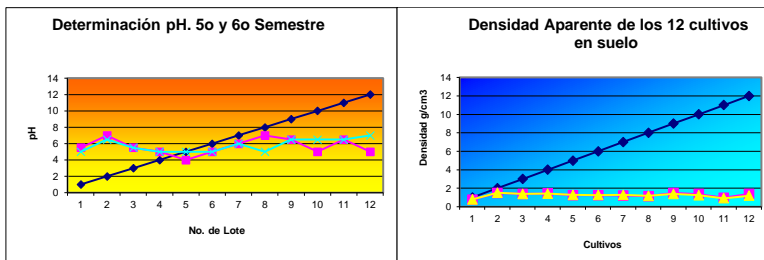
Especificaciones y ventajas de la investigación

- Enfrentar con éxito un problema ambiental real, actual y concreto de la Biología “El mal uso del suelo”.
- Contribuir a la formación del estudiante mediante la adquisición de conceptos asociados con habilidad experimental y de campo.
- Realizar la planeación, desarrollo y comprobación del experimento.
- Lograr la comunicación oral y escrita del conocimiento experimental probado.
- Asociar la comprensión de los conceptos biológicos con la productividad de diferentes especies, con el efecto de los macronutrientes N P K, M. O., D A, el pH del suelo.
- Contrastar la eficiencia de las dos técnicas de cultivo en suelo y en hidroponía.
- Contribuir a la conformación de una ética de responsabilidad individual, ambiental, social y de sustentabilidad ambiental.

Resultados

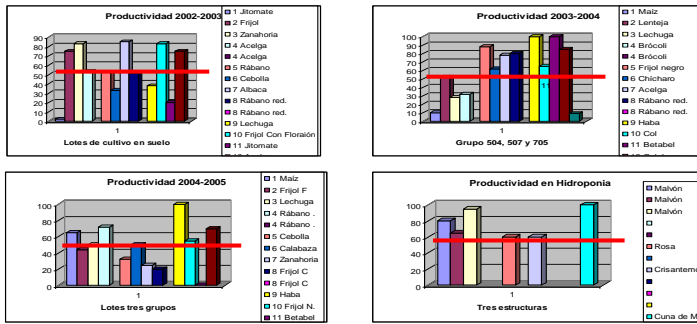
Tres grupos de estudiantes desarrollaron, reportaron y presentaron en forma oral y escrita 12 reportes de investigación en suelo, con productividad de 67 % este año, a diferencia del 58 % y 75 % los dos años anteriores.

En todos los casos la productividad fue superior a la producción nacional (50 %).



Resultados Siladín 2004-2005					
Productividad anual. Investigación Experimental. 6°Sem.					
Grupos	Cultivos: En suelo				En Hidroponía
1504	1	2	3	4	Malvón 70%-80%
	Maíz	Frijol F	Lechuga	Rábano .	65%-71%
	65%-74%	44%-61%	57%-75%	72%-53%	Rosas 70%--80%
	Bueno			Bueno	
1507	5	6	7	8	Rosas 30%-50%
	Cebolla	Calabaza	Zanahoria	Frijol C	Malvón 30%-90%
	60%-82%	50%-100%	25%-47%	25-31%	Crisantemos 60 %
	Bueno				
1705	9	10	11	12	
	Haba	Frijol N.	Betabel	Calabaza	Cuna de M.
	100%-74%	62%-55%	3.6%-100%	60%-50%	100%-100%
	Bueno	Bueno		Bueno	Bueno

Contraste de Productividad en cultivos de suelo e hidroponia, durante ciclos escolares.



Conclusiones

- Al contrastar los datos teóricos con los experimentales para cada una de las 15 investigaciones, se valoraron los efectos de N, P, K, M.O.S. y pH en la productividad.
- Las deficiencias de N fueron suplementadas con la aplicación de composta que mejoraron la asimilación de los excesos de P y K encontrados en el suelo del Plantel Azcapotzalco.
- Las 3 investigaciones realizadas utilizando hidroponía, fueron exitosas porque rebasaron el 70 % de productividad.
- El promedio de aprendizaje fue de 8, con una eficiencia de 24 % en los temas de genética, fotosíntesis y respiración. El aprendizaje se valoró al contrastar los diagnósticos inicial y final.
- El Paquete Didáctico resultó útil en 80 %.

Bibliografía

- Buckman, H. O. y Brady, N.C. 1991. *Naturaleza y propiedades de los suelos*. UTEHA, Grupo Noriega Editores 4ª reimpresión. México. 590 pp.
- Fassbender, H. W. 1987. *Química de suelos, con énfasis en suelos de América Latina*. Instituto Interamericano de Cooperación para la agricultura. San José, Costa Rica. 420 pp.
- Fuentes, J. L. Y. 1999. Ministerio de agricultura, pesca y alimentación. *El suelo y los fertilizantes*. Mundi-Prensa. Madrid. 352 pp.
- Kim, H. T. 1996. *Environmental Soil Science. Principles of soil Chemistry*. New York. Basel. Hong Kong, 51-95.
- Kumada, K. 1987. *Chemistry of soil organic matter*. Japan Scientific Societies Press Tokyo, Japan. 241 pp.
- Ortiz, V. B. 1990. *Edafología 7ª Edición*. Patronato Universitario. Universidad Autónoma de Chapingo, 145-196.
- Porta, C. J. M. López-Acevedo. 2005. *Agenda de campo de suelos*. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid, Barcelona. España. 541 pp.
- Porta, C. J. M. y López-Acevedo. C. 2003. *Edafología para la Agricultura y el Medio ambiente*. Mundi-Prensa. Madrid, Barcelona, España. 929 pp.
- Porta, J.C. 1997. *Manejo de suelos afectados por salinidad*. Departamento de Medio Ambiente y Ciencia del Suelo. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agraria. Universidad de Lleida, Cataluña, España. 849 pp.
- Porta, C. J. 1990. *Enseñanza aprendizaje y eficiencia en la adquisición de conocimientos: Aplicación al caso de la enseñanza de la Departamento de y Ciencias del Suelo*. Cataluña España. UNAM.
- (PPI) *Potash & Phosphate Institute. Potash and Phosphate institute of Canadá (PPIC)*. 1997. *Manual Internacional de Fertilidad de suelos*. 10-10. Potash and Phosphate Institute. Quito, Ecuador.
- Soil Improvement Committee California Fertilizer Association*, 1995. *Manual de Fertilizantes para Horticultura*. Ed. Uthea, Noriega Editores, 161-179.
- Tisdale, S.L. y W.L. Nelson. 1982. *Fertilidad de los suelos y fertilizantes*. Montaner y Simón. S. A. Barcelona. 760 pp.

CALENTANDO LA ATMÓSFERA

José Antonio Llanos Rojas, Oihane Bravo Sánchez, Lourdes Caleyá Ortíz, M^a José Gordillo Duelt, Purificación Zambrano Rodríguez, Antonia Cangas Peñato, Estrella Cuéllar Ortíz y José Duarte Gamero*.::

I. E. S. Fuente Roniel. C/ Europa, s/n. Fuente del Maestro (Badajoz, España).
<ies.fuenteroniel@edu.juntaextremadura.net> .

Heating the atmosphere

Abstract

The terrestrial overheating is due to the heightening of the greenhouse effect that our atmosphere produces. This natural process grows for human actions that gives out greenhouse gas to the atmosphere. In our Project we have selected a no-pollutant gas like the water vapor and other pollutant gases like the carbon dioxide and nitrogen dioxide that cause an increase in the atmospheric temperature. We have analyzed in every case the effects of the different gases on a block of ice just as an iceberg floating on salty water.

Key words: overheating, greenhouse effect, pollutant gas, iceberg.

Introducción

El sobrecalentamiento terrestre es debido a la intensificación del efecto invernadero que produce nuestra atmósfera. La preocupación por el deshielo de los polos, el retroceso de los glaciares o fenómenos meteorológicos como tifones, huracanes o sequías prolongadas a nivel planetario ponen en el candelero el efecto invernadero terrestre. La evolución del aumento de temperatura atmosférica (0,5 °C en los 100 últimos años según el IPCC¹) presagia un cambio climático que algunos científicos ya no dudan en admitir. Este proceso natural aumenta por acciones antrópicas que emiten gases a la atmósfera. Los gases atmosféricos declarados como “vigilados” según la Cumbre de Kioto son: dióxido de carbono, metano, óxido nítrico, hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos y hexafluoruro de carbono.

Nuestra preocupación también es clara y decidimos plantearnos el siguiente proyecto experimental cuyo objetivo es determinar la influencia de distintos gases contaminantes (dióxido de carbono, dióxido de nitrógeno y vapor de agua) sobre el efecto invernadero terrestre. Para realizar dicho objetivo hemos realizado:

- a) La observación de la influencia de los distintos gases sobre presión y temperatura, y
- b) La determinación del tiempo de deshielo de un iceberg flotante sobre agua salada utilizando los distintos gases.

Material y métodos

Kitasatos, agua de mar y agua dulce en estado sólido, 2 tapones de goma, matraz de destilación, goma de conducción, soporte metálico, trípode, pinzas, mechero, matraces, barómetro; reactivos: caliza, ácido clorhídrico, ácido nítrico y cobre.

Para realizar el experimento se diseñó el siguiente modelo en el laboratorio: Partimos de un kitasato (volumen 670ml) que contiene agua salada del Atlántico (160 ml) sobre la que flota un iceberg de 10 ml. El kitasato posee dos orificios, uno de ellos se encuentra cerrado con un tapón de goma perforado por un orificio por el que se introduce un barómetro. El otro orificio está conectado por una goma a un matraz de destilación donde se está produciendo la reacción generadora de los gases a estudiar:

Vapor de agua: agua líquida + calor ----- agua vapor.

Dióxido de carbono: $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \text{-----} \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Dióxido de nitrógeno: $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \text{-----} 2\text{NO}_2 + \text{Cu} (\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

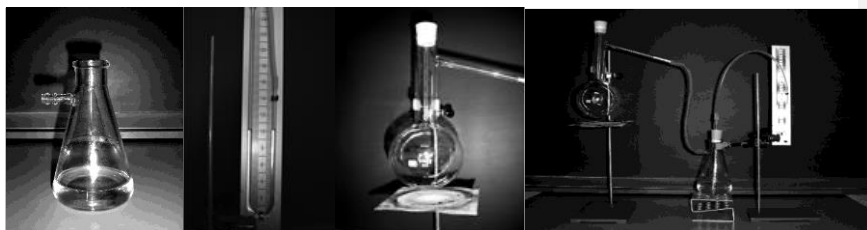


Figura 1. Kitasatos. **Figura 2.** Brámetro. **Figura 3.** Matraz de destilación. **Figura 4.** Montaje efecto invernadero.

Cada gas viaja desde el matraz de destilación hacia el Kitasatos dónde se medirá la presión alcanzada cada 3 segundos, y el tiempo que tarda el iceberg en derretirse.

Sabiendo la presión en los distintos tiempos calculamos la temperatura alcanzada a dichos tiempos aplicando la ley de Gay-Lussac. Sabiendo P y T y utilizando la ecuación: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ se calculan los moles de gas que producen los cambios de P y T. Conociendo los pesos moleculares de los distintos gases y los moles de cada uno de ellos calculamos los gramos de gas que producen esta elevación de presión y temperatura.

Resultados y discusión

Se estudiarán los gases: aire (referencia), vapor de agua, dióxido de carbono y dióxido de nitrógeno.

I. Aire.

Los valores obtenidos son:

Tabla 1. Volumen aire: Volumen recipiente - Volumen agua salada - Volumen iceberg.

<i>volumen aire (litros)</i>	<i>tiempo de deshielo (minutos)</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>Presión (atmósferas)</i>
0,410	26	288 (15°C)	1

II. Vapor de agua.

II-1: Observación del aumento de la presión y la temperatura al aumentar la concentración de vapor de agua

El vapor de agua se obtiene en el matraz de destilación a partir de agua líquida calentada y pasada a vapor. Por una goma se conduce al Kitasatos donde se mide la presión cada 3 segundos.

La Temperatura se calculará aplicando la ley de Gay-Lussac donde a Volumen constante, la presión ejercida por un gas es directamente proporcional a la temperatura. Por lo tanto, sabiendo la presión que ejerce el gas en los distintos tiempos podemos hallar la temperatura a esos tiempos.

$$P(0\text{seg}) = \frac{P(x\text{seg}) \cdot T(0\text{seg})}{T(x\text{seg})}$$

Para calcular el volumen de vapor de agua que hay en el matraz en cada momento a las temperaturas y presiones correspondientes hemos usado las ecuaciones:

$P \cdot V_{(t)} = n \cdot R \cdot T$ donde se calcula el número de moles de agua sabiendo la P, el V_f y la T. Si que un mol de agua = 18 g, podemos medir la masa de vapor de agua que hemos introducido.

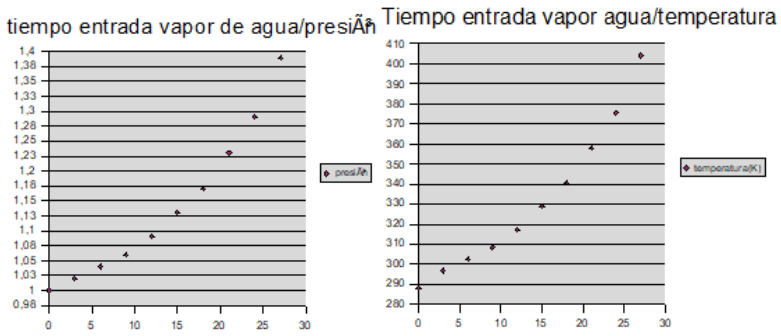
A los 27 segundos se alcanza una temperatura de 131 °C. Este valor nos pareció muy elevado, sin embargo, razonamos que el agua en estado de vapor estaba como mínimo a 100 °C. Por debajo se hubiese producido la condensación en las paredes del Kitasato.

Tabla 2. Aumento de la presión y la temperatura al aumentar la concentración de vapor de agua

Tiempo (segundos)	Temperatura (Kelvin)	Presión (atmósfera)	Volumen de vapor de agua (moles)	Masa de vapor de agua (gramos)
0	288K(15°C)	1	0	0
3	296,82K(23,82°C)	1,02	0,17	0,31
6	302,64K(29,64°C)	1,04	0,17	0,31
9	308,46K(35,46°C)	1,06	0,17	0,31
12	317,19K(44,19°C)	1,09	0,17	0,31
15	328,83K(55,83°C)	1,13	0,17	0,31
18	340,47K(67,47°C)	1,17	0,17	0,31
21	357,93K(84,93°C)	1,23	0,17	0,31
24	375,39K(102,39°C)	1,29	0,17	0,31
27	404,49K(131,49°C)	1,39	0,17	0,31

Gráfica 1. Tiempo de entrada de vapor de agua/ presión.

Gráfica 2. Tiempo de entrada de vapor de agua/ temperatura.



II-2: Observación del tiempo de deshielo del iceberg.

Referencia: IPCC (Panel Intergubernamental sobre el cambio climático).

ANÁLISIS DE CONTAMINANTES METÁLICOS EN VEGETALES COMESTIBLES

Pedro Miranda Reyes¹, Alejandro Cruz¹, Mínera Juárez Juárez¹, y Maribel Palacios Aguilar².

Depto. de Química, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, I. P. N. Av. Acueducto S/N, Col. Barrio La Laguna Ticomán, Delegación Gustavo A. Madero, C. P. 07340 México D. F. Tel. (5) 729600 ext. 56323 o 56324, Fax 56305. E-mail: mijuju@yahoo.com.mx.

¹Becarios COFAA; ²Pasante de Licenciatura en Ingeniería de Alimentos.

Analysis of metallic contaminants in edible vegetables

Abstract

The consume of contaminated food by chemical substances like heavy metals has been a problem in public health, this make to the government take care about water used in watering vegetables and this water should be in treatment before to be used. By this, we analyze some vegetables like lettuce, onion, broccoli and chard of human consume; the metals analyzed were Cr, Cd, Zn, Ni, Cu, Pb and Sn. The content of this metals in vegetables were analyze by atomic absorption spectroscopy. The results obtained are indicative that concentrations of metals are low enough to be considered as contaminants.

INTRODUCCIÓN

Contaminación de alimentos: Los contaminantes pueden estar presentes en todas partes, pero siempre se evita que estos estén en los alimentos. Los alimentos son importantes para el ser humano, puesto que son la base de su desarrollo y proporcionan la energía necesaria para realizar todas sus actividades. El término “contaminantes” se refiere a las sustancias indeseables que se pueden incorporar inadvertidamente, antes, durante o después de la elaboración de los alimentos. Así pues, un “contaminante” es toda materia o sustancia de origen químico o físico o cualesquiera otros que, al incorporarse o adicionarse al aire, agua o tierra, pueden alterar o modificar sus características naturales o las del ambiente, así como toda forma de energía, como calor, radiactividad, ruidos, que al operar sobre o en el aire, agua o tierra, altere su estado natural.

Existen diferentes tipos de contaminación:

- 1) La contaminación como consecuencia humano-toxicológica (antropogénica).
- 2) La contaminación que afecta la biósfera y por lo tanto afecta el equilibrio biológico.
- 3) La contaminación que afecta la apariencia del medio ambiente.

Contaminantes que podemos encontrar en los alimentos son los metales pesados. A partir de la mitad del siglo XIX, la producción y uso de los metales pesados a nivel industrial se ha extendido rápidamente y su eliminación se ha convertido en un serio problema ambiental de tipo local, regional, nacional o mundial, debido a que también se han utilizado en la elaboración de plaguicidas y fertilizantes, como antidetonantes de combustibles que, por ser empleadas en cantidades muy grandes, el medio ambiente no puede degradarlos.

Desde el punto de vista de análisis alimentario, existen “elemento traza” que se refiere a elementos químicos, la mayor parte metales, que pueden estar presentes en los alimentos, por lo general, en cantidades extremadamente inferiores a 50 mg/Kg y los cuales tienen cierto significado nutricional. Estos elementos trazas se convierten en tóxicos al elevar su concentración en el cuerpo humano, provocando reacciones que ocurren entre el metal tóxico con los grupos funcionales biológicos o de reacciones de sustancias tóxicas a metales biológicamente funcionales. Por lo tanto, se trata por un lado de reacciones tóxicas debidas a la unión química de metales pesados (tales como plomo) a grupos sulfidrilo (SH) de enzimas y de otras proteínas funcionales o estructurales importantes y, por otro lado, a la unión de grupos HCN y H₂S a los citocromos que contienen hierro. También aquí ocurre una unión fuerte prácticamente covalente entre el taxón y el grupo prostético de la enzima.

En la tabla 1, se muestran algunos de los efectos que causan los metales pesados al rebasar las dosis máximas permitidas en adultos, que se estudian en este trabajo.

Contaminación de vegetales por metales por el uso de aguas tratadas: La mayoría de los vegetales toman sus nutrientes del suelo si este contiene metales pesados en cantidades elevadas, debido a que estos regados con aguas tratadas y residuales (procedentes de industrias) que contienen estos metales. Estas aguas

tratadas reciben un tratamiento físico y químico, para eliminar materia orgánica, pero no para eliminar materia inorgánica así que estos tratamientos no son suficientes para eliminar metales. Esto se puede ver en un análisis que se realizó de “aguas residuales” en donde se obtuvo como resultado que las descargas de agua residual provenientes de los efluentes que descargan en el Río San Javier al norte de la Ciudad de México no cumplen con los parámetros fisicoquímicos propuestos por la Comisión Nacional del Agua.

Tabla 1. Dosis máximas permitidas en adultos y sus efectos a la salud humana al sobrepasar estos límites

Metal	Daño a la salud	Dosis permitidas en adultos
Pb	Saturnismo, danos en el cerebro y riñones	No está permitida su Ingestión
Cu	En grandes cantidades produce vómitos	2 mg/día
Ni	Produce problemas diarreicos agudos, así como lesiones en el hígado, cerebro y riñones causando, además, problemas renales, elevando la presión sanguínea y destruyendo el tejido testicular y los glóbulos rojos.	Aún no se conoce
Cd		0.06 – 0.07 mg/día
Cr	Provoca trastornos y úlceras estomacales, convulsiones, daños al hígado y riñón	0,05 - 0,20 mg/día
Zn	La ingestión de concentraciones elevadas que puede causar retortijones, náusea y vómito.	12-15 mg/día
Sn	Provoca náuseas, vómitos, dolores abdominales y diarrea	0.28 mg/día

En la Tabla 2 se encuentran los resultados de estos análisis, de trabajos de investigación realizados con anterioridad al presente. Como se observa en la tabla los elementos metálicos se encuentran presentes en las aguas que sirven de riego en las zonas de cultivo tanto para consumo humano directo como para alimentación de ganado, esto se convierte en una fuente de ingesta de metales pesados en forma continua, y como la concentración de cada metal se incrementa en el organismo se vuelve cada vez más difícil eliminarlos, provocando su acumulación hasta alcanzar las concentraciones tóxicas que modifican el funcionamiento de las distintas partes de las células y por lo tanto la salud del ser humano.

El programa de rescate de las zonas lacustres de Mixquic, Tláhuac y Xochimilco en la Ciudad de México fue creado para ampliar la capacidad de tratamiento de aguas residuales e implantar los procesos terciarios para mejorar su calidad con el fin de utilizarla en el cultivo de hortalizas y programas acuícolas. Se asegura el funcionamiento de los canales con agua residual tratada a nivel avanzado que da vida a la zona lacustre regando las tierras de cultivo. Este programa incorpora a los canales 1,150 litros por segundo adicionales de agua residual tratada a nivel avanzado, mediante la implantación de procesos que fueron evaluados y seleccionados en una planta experimental creada para tal efecto y que consisten básicamente en la remoción de detergentes, filtración con arena y antracita, absorción con carbón activado y desinfección con hipoclorito de sodio y además la incorporación de agua de lluvia procedente de casas, para alimentar los canales. Como parte del tratamiento se emplea peróxido de hidrógeno para obtener mejores resultados después del tratamiento secundario, y lirio acuático que posteriormente es retirado. Los productos de las chinampas: flores, plantas y hortalizas son transportadas hasta el centro de acopio integrado como parte del programa de rescate donde se seleccionan las hortalizas previas a su comercialización.

Tabla 2. Resultados de la presencia de metales en aguas residual

Metal	Tipo de Análisis	Concentración (ppm)
Cromo	Cuantitativo	4.85
Cadmio	Cualitativo	P
Zinc	Cualitativo	P
Níquel	Cualitativo	P
Cobre	Cuantitativo	0.4084
Plomo	Cualitativo	P

P = presente

Objetivo

Realizar análisis cualitativos y cuantitativos de metales en alimentos vegetales frescos (hortalizas). Empleando métodos estadísticos para la determinación de Sensibilidad, Límite de Detección y Límite de Cuantificación de los metales analizados.

Metodología

El trabajo experimental se desarrolló en dos grandes etapas que se interrelacionaban en forma continua como se describe brevemente en seguida:

Trabajo de campo:

Se adquirieron los siguientes vegetales: Flor de Calabaza, Calabacitas, Acelgas, Espinacas, Cebolla, Zanahoria, Rábano, Betabel, Lechuga, Brócoli, Coliflor, Verdolagas, en diferentes fechas, en los lugares de cultivo para tener seguridad de que si estuvieron en contacto con aguas tratadas. Se identificaron y etiquetaron, se guardaron en los recipientes de transportación fría.

Trabajo de laboratorio:

En el laboratorio se desarrolló el mayor trabajo experimental, debido a que se tuvo que probar varias técnicas de extracción de los metales (digestión ácida), se prepararon curvas de calibración para cada uno de los metales a identificar y cuantificar, esto último se realizó varias veces para determinar la sensibilidad del equipo de absorción atómica, los límites de detección para cada metal y el límite de cuantificación para cada uno.

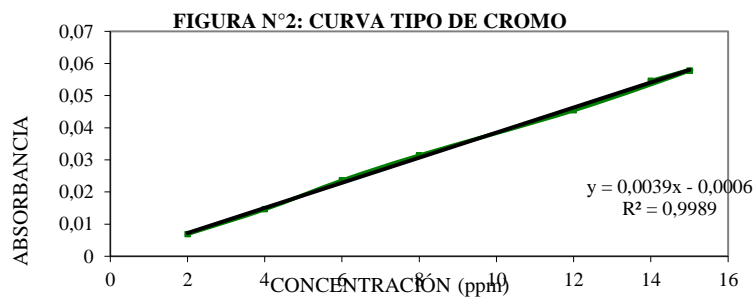
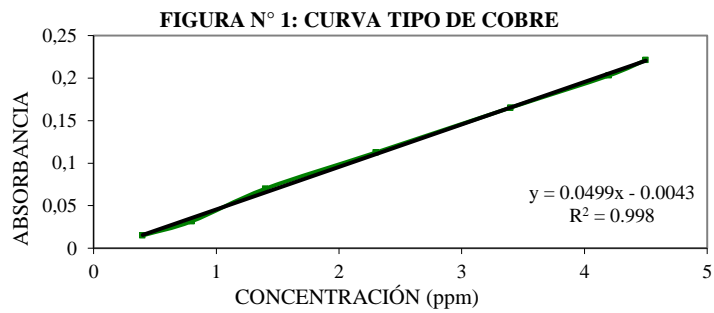
RESULTADOS

Para la digestión ácida la mejor técnica consiste en secar el vegetal después de lavado a temperatura controlada inferior a 50 °C, posteriormente se pesa una cantidad de muestra y se somete a digestión empleando una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico con reflujo de vapores, el tiempo de digestión depende del tipo de vegetal. En la Tabla 3 se muestran los resultados de las diferentes técnicas de digestión.

Con respecto a las curvas tipo o calibración se muestran a continuación dos gráficas representativas de todos los metales:

Tabla 3. Tipo y tiempo de digestión en plantas comestibles

TIPO DE DIGESTIÓN	ACIDOS USADOS	TIEMPO
Peso húmedo	Ac. Nítrico y Ac. Clorhídrico	7 h
Peso seco	Ac. Nítrico y Ac. Clorhídrico	4 h
Peso en cenizas	Ac. Nítrico	3 h



Con respecto a los límites se tienen los resultados que se muestran como ejemplo.

Tabla 4. Resultados de metales en brócoli

MUESTRA	METAL	CONCENTRACIÓN DETECTADA EN (mg/kg)
Brócoli	Cu	PDL*
	Pb	0.631
	Cr	PDL*
	Cd	0.015
	Zn	19.76
	Ni	PDL*
	Sn	PDL*

Tabla 5. Resultados de metales en lechuga

MUESTRA	METAL	CONCENTRACIÓN DETECTADA EN (mg/kg)
Lechuga	Cu	0.416
	Pb	PDDL*
	Cr	PDDL*
	Cd	0.027
	Zn	15.99
	Ni	0.250
	Sn	42.5

*PDDL por debajo del límite de detección del metal.

DISCUSIÓN

Como se observa en la tabla 3 la mejor forma de efectuar la digestión es en base seca ya que garantiza que el contenido de metales que tiene el vegetal no se pierde por ignición como sucedería en la digestión de cenizas.

En las figuras 1 y 2 se identifican las curvas de calibración con elevado grado de correlación entre los puntos y como esta ecuación resultante de cada una se emplea en la cuantificación de las cantidades presentes del metal aunado a los límites de detección identificados y cuantificados nos da una certeza de los datos obtenidos.

Como se observa en las tablas 4 y 5 hay metales que se encuentran en cantidades considerables y que pueden ser de riesgo al consumir en vegetal, y otros como el plomo y el cromo se encuentran por debajo del límite de detección, pero está presente en el vegetal y por ser de elevada toxicidad también pueden ser de riesgo.

CONCLUSIONES

La principal conclusión que se puede tener de este trabajo es: Necesario llevar a cabo investigaciones para el tratamiento de aguas residuales desde el punto de vista químico para poder eliminar los contaminantes de metales pesados presentes en ellas, ya que como se observa las aguas tratadas son empleadas en el riego de los campos de cultivo de alimentos para consumo humano directo o procesados. También es importante que se articulen los diferentes centros de investigación para poder proponer soluciones a estos problemas de tipo ambiental.

El análisis de metales en alimentos vegetales por Espectroscopia de Absorción Atómica se realizó en forma cuantitativa y cualitativa ya que se obtuvo como resultado la presencia de metales como Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, Sn, Ni en dichos alimentos, aunque algunos de estos no fueron posibles cuantificarlos ya que el límite de detección no lo permitía, es decir, este es muy alto.

El análisis estadístico para la determinación de sensibilidad, Exactitud, Límite de Detección, Límite de Cuantificación nos proporciona la confiabilidad de poder aceptar o no los resultados que se obtuvieron, así como el error con que se trabajó y analizaron los resultados.

Bibliografía

- Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*. 1971. The Perkin-Elmer, USA.
- Boudene C. 1979. Food contamination by metals, in Trace Metals. Exposure and Health Effects. Pergamon Press, Oxford, p. 163.
- Clesceri L. S., Green A. E., Rhodes B. R. 1989. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17a. Ed. M-3030 p. 3-1 a 3-6.
- Harris C. D. 1995. Análisis Químico Cualitativo. Grupo Editorial Iberoamerica. 3ª edn.

Miranda R. P. 1985. "Análisis y distribución de plomo en el macrobenton del bajo Río Coatzacoalcos", México.

Norma NOM-117-SSA1-1994. Bienes y Servicios. Método de prueba para la determinación de Cadmio, Arsénico, Plomo, Estaño, Cobre, Hierro, Zinc y Mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrofotometría de absorción atómica.

Secretaría de Salud. 1984. Ley General de Salud. Diario Oficial de la Federación. México, D. F.

EMPLEO DEL APRENDIZAJE BASADO EN PROBLEMAS (ABP) PARA LA APROPIACIÓN DE UN PROBLEMA AMBIENTAL

Marina Lucía Morales Galicia⁽¹⁾, Laura Berta Reyes Sánchez⁽¹⁾, Margarita Gómez Moliné⁽¹⁾,
Salvador Zambrano Martínez⁽¹⁾, Berta Elena Castro Chávez⁽²⁾, Bárbara Zomosa Espina⁽³⁾.

¹⁾Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, ²⁾Complejo Educacional Monseñor: Guillermo Hartl Petrujquén,

³⁾Colegio Alemán, Temuco, Chile.

mmoralesg40@hotmail.com, marquim32@aol.com, lbrs@servidor.unam.mx.

Learning employment based in problems (LBP) for the appropriation of an environmental problems

Abstract

The learning strategy "Problem Based Learning" (PBL) was applied to Chilean's teacher group who enjoys it and being aware about the learning process, improved their creativity and responsibility taking an environmental real problem which involves their atmosphere.

Key word: PBL, learning strategy, environment problem.

Introducción

Los profesores concuerdan en que la educación ambiental deberá ser formativa y así lo manifiestan en su discurso. Sin embargo, en la práctica existe contradicción al elaborar y administrar el programa de estudios, al seleccionar los contenidos, las estrategias de aprendizaje y los sistemas de evaluación.

Ante esta reflexión, surge la pregunta: ¿Cómo participar para cambiar esta situación dentro del contexto en la enseñanza de ciencias naturales como parte de la ambientalización del currículo?

Este trabajo tiene el propósito de presentar una estrategia de aprendizaje basada en problemas (ABP), la cual promueve el autoaprendizaje, la adquisición de habilidades y actitudes, siendo nuestro objetivo prioritario el facilitar la apropiación cotidiana de una conciencia ambiental que se manifieste clara y comprometidamente en la práctica del docente.

Objetivos

La estrategia (ABP) pretende:

1) Inducir a los participantes a que se vuelvan activos, independientes, con autodirección en su aprendizaje y se orienten a la solución de problemas en lugar de ser tradicionales receptores pasivos de información.

2) Motivar a los participantes a disfrutar del aprendizaje estimulando su creatividad y responsabilidad en la apropiación de problemas que son parte de su entorno.

Metodología

El proceso de organización de toda estrategia didáctica implica un orden jerárquico de los pasos a seguir, en este caso, son:

- 1) Presentación del texto a analizar.
- 2) Clarificación de términos.
- 3) Análisis del texto.
- 4) Elaboración de preguntas.
- 5) Priorizar las preguntas.
- 6) Autoestudio o investigación individual.
- 7) Discusión en equipo y presentación oral y escrita.

Durante la exposición se hará una demostración de la dinámica de dicha estrategia.

Para emplear esta metodología contamos con la colaboración de un grupo de profesores chilenos en el "Laboratorio de Docencia: modelos y estrategias didácticas para la enseñanza interdisciplinaria de las Ciencias Naturales", dentro del Diplomado Internacional en "Enseñanza Interdisciplinaria de las Ciencias Naturales" en la Universidad de la Frontera (Temuco, Chile).

El trabajo se programó para ser realizado en 5 días:

- Se abordó la temática ambiental a través de la evolución del concepto de *desarrollo sustentable*. Se profundizó en los documentos originales sobre “La Carta de la Tierra” y “La década de la Educación para el desarrollo sostenible”, y en la necesidad inmediata de abordar la educación ambiental como eje transversal para la construcción de conocimientos, valores, principios y actitudes que garanticen la sustentabilidad de los ecosistemas.

- Se formaron equipos de cuatro integrantes. El profesor-guía explicó las reglas y estrategias de trabajo.

- Un integrante de cada equipo fungió como supervisor del trabajo.
- El profesor-guía realizó el monitoreo del grupo y en todo momento se mostró como facilitador hacia el supervisor

- La labor que realizaron los profesores fue por fases, toda vez que se les mostró el problema a resolver. A continuación, se describen las fases y los resultados de estas para solamente un equipo de trabajo al cual se le pidió que enfocara la solución desde el punto de vista ambiental.

- **Fase I.** El problema planteado por el profesor-guía fue el siguiente:

“Una compañía minera con el proyecto Pascua-Lama amenaza con la destrucción de glaciares, afectando la actividad de los habitantes, así como el entorno de la región cercana”.

- **Fase II.** Definición del problema:

Al analizar el escenario en el que se presenta el problema y discutido en equipo ciertos puntos, así como la información ya conocida sobre el tema por alguno de los integrantes, establecieron un consenso sobre cómo percibieron dicho escenario. Así el problema fue modificado de la siguiente manera sin perder el contenido y contexto del mismo. *“La compañía minera Barrick Gold Corporation amenaza con romper el equilibrio ecológico-ambiental en la III Región, Provincia de Huayco, Chile”.*

- **Fase III.** Lluvia de ideas.

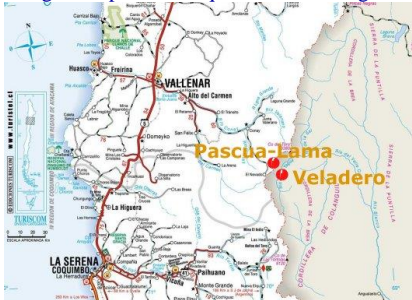
Se enlistan algunas de las preguntas que elaboraron los participantes para poder enfrentar el problema. Esta es la fase en la que el equipo elaboró su propio diagnóstico situacional en torno a los objetivos de aprendizaje y a la solución del problema.

- ¿Qué compañía es ésta?
- ¿En qué consiste el proyecto Pascua-Lama?
- ¿Dónde se está realizando este proyecto?
- ¿Cuántos habitantes tiene la III Región?
- ¿Cuáles son las actividades económicas que realizan los habitantes de esa región?
- ¿Los habitantes están informados del proyecto Pascua-Lama?
- ¿Los habitantes están informados de la amenaza e impacto que significa este proyecto en su Región?
- ¿Qué opinión tienen las autoridades de esa Región acerca del proyecto Pascua-Lama?
- ¿Qué recursos naturales renovables y no renovables existen en esta región?

- **Fase IV.** Búsqueda de información.

Los participantes se dieron a la tarea de buscar información en todas las fuentes pertinentes, tanto en páginas electrónicas como en un Atlas Ambiental de Chile para ubicar la Región mencionada en el problema. Se muestra parte de la información encontrada

Fig. 1 Mapa chileno que ubica la III región



El proyecto Pascua-Lama de *Barrick Gold Co.* consiste en la explotación a Tajo Abierto de un yacimiento de minerales de oro, plata y cobre. Ubicada a casi 5000 m de altura, en la cordillera del valle del Huasco Alto y en la naciente de los ríos que bañan los valles de El Tránsito y San Félix, la planificada actividad minera e impactos asociados al proyecto se ciernen como una amenaza sobre la creciente actividad agrícola de dichas cuencas. Esta es una de las principales preocupaciones de habitantes y agricultores del sector.

Igualmente, encontraron una página electrónica que ofrece información a la comunidad chilena con respecto a esta problemática: “Únete a la campaña contra Pascua-Lama”.

Las principales preocupaciones de los docentes, desde el punto de vista ambiental fueron:

- La intervención directa de dos glaciares ubicados sobre el área del tajo de la mina, que la empresa removerá. Uno de estos glaciares es el “Tronquito”, ubicado en el cerro del mismo nombre, localizado en los 28°32' S y 69°43'W. El glaciar de su cumbre presentaba una superficie de 4,6Km² de hielo en 1955. Su frente ha retrocedido significativamente desde entonces. (Atlas Ambiental de Chile, 1994)
- El manejo de sustancias tóxicas de alta peligrosidad para realizar la explotación, como el cianuro de sodio.
- El alto riesgo de contaminación de las aguas que conforman la Cuenca del Río Huasco son parte de los costos que las comunidades no están dispuestas a pagar en favor del cuestionado desarrollo minero.
- La producción de frutos, hortalizas, pisco, pajarete y una gran gama de productos agropecuarios, en condiciones óptimas de clima y de suelo permiten abastecer mercados de países del norte con las primeras uvas cosechadas en el valle. Sin embargo, los productores ven su sostenibilidad puesta en jaque ante la operación del proyecto minero del que se anuncia su comienzo en un plazo de dos años.
- Desde la presentación del proyecto al Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental (SEIA) de la Región de Atacama las comunidades de los valles del Huasco se han organizado, se han informado y se han convencido de que esta forma de explotación minera no puede convivir en armonía con la agricultura.
- Hasta el momento las familias del valle han vivido de la agricultura y han construido su vida y su cultura con base a la tranquilidad y seguridad de un medio sin contaminación minera. Difícilmente entonces acepten esta brutal intervención, dado que no se vislumbran los beneficios que puede aportar a los habitantes de la región dicha explotación minera.

Reflexiones de los participantes

Al término de su trabajo y posterior a la entrega de su reporte propusieron algunas recomendaciones:

- Participar más activamente en la búsqueda de información sobre afectaciones al medio ambiente chileno, para estar informados de lo que en su país está sucediendo.
- Con base a la información y análisis de la misma, propugnar por adquirir en conjunto con sus familiares y alumnos compromiso, responsabilidad y autoconciencia respecto al papel activo del ser humano en la manutención del ambiente.
- Trabajar con sus alumnos y colegas en la comprensión y entendimiento de que las diversas actividades humanas pueden tener efectos positivos o negativos sobre las cadenas y tramas alimentarias en los ecosistemas no sólo de la III Región, sino de Chile entero.
- Comprender que los cambios provocados por el ser humano pueden resultar en la destrucción de hábitats naturales impidiendo la conservación de la biodiversidad, en la III Región.

- Organizarse para no permitirlo.

Resultados y Discusión

Los participantes, al analizar el enunciado se dieron cuenta de que desconocían el efecto de la minería en el medio ambiente; formularon preguntas a resolver de carácter científico, económico, político y ecológico al respecto.

Se advirtió que el empleo de esta metodología proporcionó un aprendizaje significativo, esto es, el profesor empleó sus conocimientos previos para abordar un nuevo aprendizaje; de hecho, comentaron por ejemplo la importancia de recordar cómo se “lee” un atlas. Quedaron realmente impresionados al enterarse que este problema sucedía en su país y no en otro, así como de toda la secuela ambiental que generaría el que este proyecto se llevara a cabo.

Algunas de sus más graves reflexiones al respecto fueron:

-¿Cómo no pensar en las miles de toneladas de cianuro que permanecerán pendiendo sobre la comunidad del Huasco?

-¿Cómo no pensar en la destrucción de glaciares?

-¿Cómo no pensar en la contaminación de las aguas que bajan de la alta montaña y circulan por todo Chile?

Conclusiones

Siendo ésta una estrategia que estimula el autoaprendizaje y permite la posibilidad al estudiante de confrontarlo con situaciones reales e identificar sus fortalezas y deficiencias tanto de conocimientos, como de valores y actitudes para resolverlo; se considera que sí se fomentó entre los participantes una actitud positiva hacia el aprendizaje en general, al incentivarlos a la utilización de algunos conocimientos y la búsqueda y obtención de otros, para generar nuevas actitudes de revalorización hacia el medio ambiente.

Se consiguió que los profesores-participantes aportaran ideas novedosas durante el desarrollo de su trabajo y que aceptaran con gusto la responsabilidad para solucionar problemas reales que son parte de su cotidianidad.

Bibliografía

- Arancibia, V., Herrera, P. y Strasser, C. 1999. *Psicología de la Educación*. 2ª edición. Alfaomega. México.
- Delgado, A. 2001. *Formación valoral a nivel universitario*. Universidad Iberoamericana. México.
- Díaz Barriga, A. F. y Hernández Rojas, G. 1997. *Estrategias docentes para un aprendizaje significativo, una interpretación constructivista*. McGraw-Hill. México.
- Escribano, A y R. del Valle. 1999. *El aprendizaje basado en problemas*. ITEMS. Narcea Ed., México.
- Rivera, R. 2000. *El docente como promotor de la autoestima de los alumnos*. Curso a distancia. UNAM-FESC. México.
- Rugarcía, A. 1998. Evaluación del C.H.A. (conocimientos, habilidades y actitudes). *Educación Química* 9(2).

UNA MOTIVACIÓN PARA EL APRENDIZAJE DE LA QUÍMICA EN LAS ENSEÑANZAS TÉCNICAS: SU DIMENSIÓN AMBIENTAL

Orozco, C.; Pérez, A. y González, N.

Dpto. de Química, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Burgos, España.

Encouraging chemistry learning in technical education: Its environmental dimension

Abstract

The present document proposes various strategies to motivate technical education students in Chemistry learning. Additionally, environmental aspects of Chemistry are highlighted. Activities that cover the full range of didactic activities characteristic of Chemistry teaching are proposed: theoretical explanations, laboratory practices, exercises and numerical problems, seminars, etc.

Key words: teaching, Environmental Chemistry, Sustainable Chemistry, Technical College

Objetivos

El objetivo prioritario del trabajo es mostrar cómo pueden aplicarse diversas iniciativas para motivar a los estudiantes de Enseñanzas Técnicas al aprendizaje de la Química. Las metodologías que se proponen, además de incrementar el grado de interés por esta ciencia, contribuyen a inculcar en los alumnos la necesidad de adquirir conocimientos de Química Ambiental para conseguir una completa formación medioambientalista que les permita ejercer su futura profesión con un alto grado de responsabilidad respecto a los posibles impactos ambientales generados en el desarrollo de la misma.

Situación actual del tema

Podríamos hacer una serie de consideraciones acerca de la Química en general, y de la Química dirigida a estudiantes de ingenierías en particular, que podríamos resumir de la siguiente forma:

- Es necesario incluir en la enseñanza de la química, en cualquiera de sus ramas, la dimensión ambiental de los procesos químicos. El alumnado debe considerar la química como una ciencia necesaria para el desarrollo de la sociedad actual, comprometida con el medio ambiente¹ y capaz de compatibilizar el desarrollo económico e industrial con el desarrollo sostenible².
- Es preciso que comprendan que el medio ambiente es un tema interdisciplinar en el que la química juega un papel importante.
- Es imprescindible que los estudiantes de enseñanzas técnicas capten la enorme aportación que la química realiza al conocimiento, control y minimización de los problemas ambientales. Problemas cuyas soluciones técnicas son precisamente en muchas ocasiones el campo de trabajo de estos profesionales.

Además de estas consideraciones, no podemos ignorar que la actitud de los alumnos de las Escuelas Técnicas ante la química es hostil en muchos casos. La ven como algo inabordable, su lenguaje les parece difícil; su componente microscópica, al escapar a la realidad observable, les parece confusa y no llegan a constatar la importancia de esta en el comportamiento macroscópico de la materia³. Es necesario vencer esta actitud negativa y para ello pueden utilizarse diversas estrategias, que son el objetivo de este trabajo. No obstante, antes de diseñar estrategias a aplicar para resolver determinado problema, es preciso diagnosticarlo de forma adecuada y detectar los puntos débiles para tratar de superarlos. Por ello deseamos hacer algunas observaciones referentes al proceso de enseñanza-aprendizaje de esta ciencia, entre las que podríamos citar:

- Algunos textos empleados en la docencia de la química resultan excesivamente abstractos, no se relacionan los conceptos con hechos de la vida cotidiana o la realidad; los enunciados de los problemas resultan poco o nada atractivos pues no plasman su relación con el entorno, con la práctica diaria, con el mundo industrial. En definitiva, en ocasiones en la enseñanza de esta disciplina se descuidan principios básicos para una buena transmisión de conocimientos: no se sitúa el aprendizaje en el contexto personal, social y académico del alumno; no se les motiva a través de su experiencia personal; no se les induce a observar y reflexionar sobre las realidades

cotidianas; no se favorece el cuestionamiento y la búsqueda de respuestas reflexivas, etc., en resumen, no se colabora a que el alumno perciba la química como una ciencia esencial para comprender el mundo en que vive.

- Es frecuente que los problemas de química se circunscriban sólo al empleo de unidades como el mol, el kg, el L o algún submúltiplo como g, mg o mL. Sin embargo, no es habitual incluir magnitudes cotidianas en el mundo industrial y natural, lo que tampoco contribuye a establecer conexiones química-mundo real. Tampoco se incluyen en los cálculos químicos pequeñas referencias a cuestiones como consumos anuales, costes, volúmenes de depósitos, etc., aspectos todos ellos que contribuyen a establecer los nexos de unión entre el aprendizaje de esta ciencia y el futuro profesional de los alumnos.
- En lo que respecta a la dimensión ambiental de los procesos químicos, podemos afirmar que no está suficientemente asumida, lo que en consecuencia ocasiona que no se introduzca de forma sistemática en los textos de química. Con frecuencia encontramos referencias a procesos industriales con sus diagramas de flujo correspondientes en los que no hay ninguna alusión a la producción de vertidos al ambiente.
- Los tratados de prácticas de laboratorio en demasiadas ocasiones obvian aspectos inherentes a la generación y gestión de residuos. Este hecho impide que el alumnado asimile la dimensión ambiental de los procesos químicos y la necesidad de gestionar de forma correcta las consecuencias de los mismos.
- Lamentablemente en numerosas ocasiones se detecta en los alumnos una deficiencia importante en lo que podríamos llamar “lectura comprensiva”, por ello, consideramos que puede ser de interés fomentar actividades encaminadas a incrementar sus habilidades en este sentido, lo que implica no huir de enunciados algo más elaborados en problemas y cuestiones.

Este breve análisis acerca del proceso enseñanza-aprendizaje de la química en general, de su dimensión ambiental y de las particulares circunstancias que se dan en las Escuelas Técnicas, nos lleva a hacer una serie de propuestas encaminadas a que el proceso de enseñanza se adapte a las nuevas necesidades sociales que se van produciendo.

Acciones que se proponen

Las acciones que se sugieren podríamos subdividir las en dos grandes bloques, por un lado, aquellas que pueden incorporarse a los actuales programas, sin introducir modificaciones importantes en los mismos y, por otro, acciones que implican un cambio en la programación de contenidos.

Bloque 1: En el primer bloque sugerimos la puesta en práctica de diferentes tipos de acciones, encaminadas todas ellas a superar las deficiencias detectadas en la enseñanza de esta ciencia y en la necesidad de hacer extensiva la preocupación y el conocimiento del medio ambiente tanto a los futuros profesionales como a cualquier ciudadano. Por ello, al margen de postular su puesta en práctica en la enseñanza de la química en las Escuelas Técnicas, consideramos que estas acciones deben aplicarse en todos los niveles de enseñanza. Incluimos en este bloque cinco tipos de actividades:

1. Introducir ejemplos ambientales en explicaciones teóricas.
2. Elaborar enunciados ceñidos a la realidad del alumno para cuestiones, ejercicios y problemas. El medio ambiente es una gran fuente de inspiración para este tipo de enunciados.
3. Incluir en los diagramas de flujo presentes en todos los textos de química la generación/emisión de residuos.
4. Conceder importancia a los aspectos de seguridad/toxicidad/residuos en las prácticas de laboratorio
5. Recoger y analizar los aspectos químicos de informaciones ambientales que aparecen en los medios de comunicación.

A continuación, tratamos de ilustrar con algún/os ejemplos cómo pueden ponerse en práctica el tipo de acciones propuestas. Para ello no es necesario modificar nuestra forma de actuar, sólo es preciso incorporar a nuestro pensamiento la dimensión ambiental de la química, y al tenerla presente en todo momento percibiremos multitud de situaciones, ejemplos, temas, etc., en los cuales introducir las referencias correspondientes para ir creando en el alumnado el interés por el medio ambiente.

La primera acción, que propugna por la introducción de ejemplos ambientales en las explicaciones teóricas, puede llevarse a cabo cualquiera que sea el tema que estemos estudiando. Unas lecciones son más proclives que otras, pero siempre podemos encontrar oportunidad de relacionar la

materia que estamos viendo con la dimensión ambiental. Como ejemplo citemos el tema de polímeros, dada la importancia de estos en la ciencia de materiales, y veamos qué aspectos ambientales podríamos comentar durante su explicación:

- **Biodegradabilidad:** al ser, en general, nula o escasa generarán problemas de acumulación, con el consiguiente incremento de residuos. Habrá que discutir el posible reciclado de estos, introduciendo las diferencias correspondientes según sean termoplásticos (posible regeneración) o termoestables, en cuyo caso deberán destinarse a otros usos. También se pueden comentar otras posibilidades de reciclado tales como los procesos de pirólisis/hidrogenación/hidrólisis encaminadas a la recuperación de materias primas.
- **Toxicidad:** es interesante introducir la discusión acerca de la potencial toxicidad derivada del uso de plásticos, toxicidad que puede provenir tanto de los aditivos utilizados (plastificantes como los PCBs, espumantes como los CFCs) como de la propia composición del polímero por pérdida de unidades monoméricas (cloruro de vinilo del PVC, formaldehído de multitud de resinas, estireno del PS, etc).
- **Posible incineración:** el valor energético de los polímeros, derivado de su elevado poder calorífico, es otro de los posibles temas a considerar. Su discusión nos permite introducir consideraciones acerca de la generación y emisión de contaminantes durante el proceso de combustión, dependiendo de la composición del polímero y de las condiciones de combustión.
- **Elevado consumo energético:** el gasto energético necesario para producir polímeros con los consiguientes problemas de contaminación, fundamentalmente atmosférica, y el ahorro que origina su posible reutilización son otros de los aspectos ambientales que podrían comentarse.

Respecto a la segunda acción, que propugna elaborar enunciados suscritos a la realidad del alumno para cuestiones, ejercicios y problemas aprovechando para ello el tema medioambiental, ilustrémosla con un ejemplo sencillo⁴. Analicemos dos posibles enunciados de un ejercicio numérico elemental. El primero de ellos (A) tiene una redacción que podríamos llamar “tradicional”, el segundo (B) adopta un enunciado “medioambiental”:

Enunciado A: Calcule la masa correspondiente a 200 mm^3 de ozono, medidos en condiciones normales de presión y temperatura.

Enunciado B: La atmósfera urbana de una ciudad tiene un contenido en ozono de 200 ppb, medido en condiciones normales de presión y temperatura. Sabiendo que el valor umbral de protección a la salud establecido por la legislación es de 110 mg/Nm^3 , indique si la atmósfera de la ciudad citada está por encima o por debajo del valor legal.

El ejercicio es el mismo, los dos son un ejemplo de aplicación de la ecuación de estado de los gases ideales, pero un análisis en detalle del enunciado B nos lleva a establecer las posibles ventajas del mismo, dado que:

- • Se introduce el conocimiento de que el ozono es uno de los principales contaminantes atmosféricos urbanos (O_3) y su concentración máxima debe ser vigilada y respetada.
- • Se familiariza al estudiante con las ppb, unidades habituales en medida de muchos contaminantes
- • Se introducen conceptos de protección de salud, de la necesidad de que la administración legisle para tomar medidas al respecto y de que los conocimientos de química aportan información para la comprensión de datos y problemas de contaminación.

El tercer tipo de acciones que proponemos implica la introducción en los diagramas de flujo de los procesos industriales de aspectos referentes a la generación/emisión de residuos. Analicemos el significado de esta propuesta tomando como ejemplo la producción industrial de ácido sulfúrico. Con frecuencia en textos de Química encontramos bien una figura o bien un diagrama de flujo del tipo de los recogidos en las Figuras 1⁵ y 2:

La visión de estas figuras y el texto que las acompaña en el que sólo se hace referencia a los procesos de “depuración” y “lavado” en relación con la purificación de las sustancias iniciales o intermedias del proceso con el objetivo de incrementar el rendimiento, puede llevar al alumno a adquirir una serie de “ideas equivocadas” tales como:

- En los procesos industriales no hay formación de subproductos: son reacciones unívocas
- No hay restos de reactivos: las reacciones tienen rendimientos del 100 %.
- Hay sustancias que “desaparecen”?
- No hay producción de residuos y emisiones a ningún medio

- El problema ambiental no es "tan importante" en la industria
- No hay residuos/vertidos, por tanto, no existe gasto económico ocasionado por su gestión
- Además, se pierde la oportunidad de insistir en el concepto de interrelación entre problemas de contaminación, no se adquiere visión alguna sobre la posible recuperación y reciclado de sustancias y por último tampoco se visualizan los posibles conflictos de seguridad, con lo que se podría erróneamente concluir que la misma no es "tan importante" en la industria.

No puede ignorarse que el proceso de producción del ácido sulfúrico conlleva determinados problemas, entre los que podríamos citar como más importantes:

- Riesgos en la salud derivados de los valores de inmisión en planta
- Contaminación atmosférica ocasionada por los gases ácidos emitidos.
- Generación de residuos cuyo grado de aprovechamiento es potencialmente elevado y por tanto es necesario considerarlo.

Estos aspectos ambientales deberían reflejarse en las figuras correspondientes, bastaría con modificar los diagramas de flujo y recoger en los mismos al menos la generación de emisiones originada en cada una de las etapas que componen el proceso. También sería posible presentar diagramas más completos en los que además de los residuos generados se recogiera alguna posibilidad de gestión de estos. El diagrama de flujo convenientemente modificado quedaría tal como se presenta en la Figura 3, en las que con fondo gris degradado se indican las emisiones producidas en las diferentes etapas y con fondo de trama gris alguna de las posibilidades de gestión de las mismas.

Figura 1. Esquema y diagrama del proceso de producción de ácido sulfúrico.

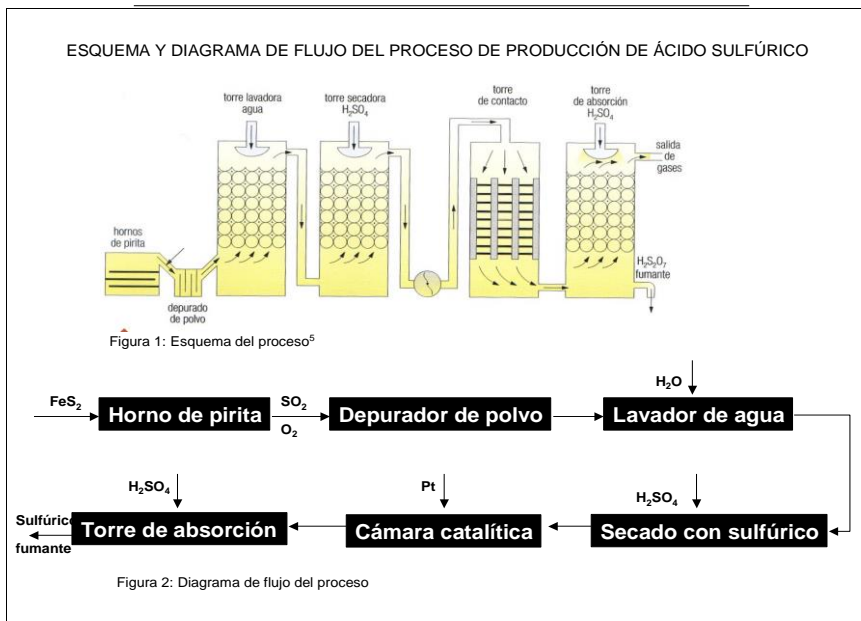


Figura 2. Diagrama de flujo para la obtención de ácido sulfúrico.



La cuarta propuesta que hacemos implica conceder importancia a los aspectos de seguridad/toxicidad/residuos en las prácticas del Laboratorio⁶. Consideramos este aspecto crucial, una buena formación del alumno significa no sólo adquirir conocimientos sino también hábitos de trabajo correctos. Los estudiantes de carreras técnicas deben asumir la importancia que los aspectos de seguridad y salud deben tener en el ejercicio de su profesión, por lo que debe aprovecharse cualquier oportunidad para inculcar en ellos buenas prácticas de trabajo. Las prácticas de laboratorio son una excelente oportunidad para ello, lo que significa introducir ciertas modificaciones en formas de actuación que hasta hace poco eran muy frecuentes. En este sentido en las clases de laboratorio debemos poner en práctica, alguno de los principios inherentes a la química Sostenible, tales como:

- Trabajar con las menores cantidades posibles; estudiar la posibilidad de realizar prácticas a microescala.
- Sustituir productos tóxicos para la salud y dañinos para el medio ambiente por otros inocuos o con menor grado de peligrosidad.
- Implementar medidas de seguridad e insistir en las precauciones especiales que deben tenerse en cuenta en cada práctica. En este sentido es conveniente poner en el laboratorio las fichas de seguridad de los productos que en cada caso se emplean, de esta forma los alumnos se familiarizan con las características de toxicidad y/o peligrosidad de los productos.
- Insistir y formar al estudiante en la gestión adecuada de los residuos generados en cada práctica, lo que significa establecer procedimientos para segregarlos cara a su posible reutilización, reciclaje o, en su caso, eliminación correcta y segura. Para llevar a cabo esta acción será preciso insistir en la necesidad de depositar los residuos en los distintos contenedores instalados en el laboratorio en función de sus características fisicoquímicas.

Estas apreciaciones que parecen elementales no siempre se tienen en cuenta en los textos que se utilizan en las prácticas de laboratorio.

La última de las acciones que proponemos ayuda a la consecución de dos objetivos esenciales: incrementar las habilidades de los alumnos en lo que hemos denominado “lectura comprensiva” y estimular su capacidad crítica. Las habilidades de lectura las fomentamos por un lado presentando problemas y cuestiones en los que no huimos de enunciados más elaborados de lo habitual, enunciados en los que situamos el ejercicio en un contexto real, pero también resulta interesante fomentar actividades de lectura y debate de noticias ambientales presentes en diversos medios de comunicación.

Permite estimular la comprensión de los problemas, relacionarlos con los temas estudiados y fomentar el análisis crítico y la capacidad de elaboración y exposición de argumentos del estudiante.

Bloque 2: Decíamos que en un segundo bloque propondríamos acciones que sí implican cambios en los programas actuales. Estos cambios van orientados esencialmente a introducir temas de química ambiental, de forma sistemática, en las programaciones de las asignaturas de química en sus diferentes ramas. El grado de complejidad con que puede abordarse la química ambiental puede ser muy diverso, pero hasta en los más elementales programas de química general sería necesario incorporar este tipo de lecciones. En el siglo XXI, y dada la complejidad de la situación ambiental de nuestro planeta no podemos ignorar los aspectos químicos de la misma. La imagen que de la química se transmite actualmente no es muy positiva. Continuamente los medios de comunicación, vehículos de difusión ¿o sería más correcto decir, en muchas ocasiones, de vanalización⁷ de temas científicos?, hacen referencia a problemas ambientales graves y preocupantes para el mundo y se señala muchas veces a la química como causa de los mismos. Es mucho menos frecuente encontrar en dichos medios artículos, noticias o referencias al decisivo papel de la química en múltiples actividades, productos y técnicas que han pasado a formar parte de la vida cotidiana contribuyendo a que la sociedad en la cual nos movemos haya experimentado una auténtica “revolución silenciosa”.⁸

La introducción sistemática de temas de química que estudien los problemas de contaminación de la atmósfera, la hidrosfera y la litosfera contribuirá de forma trascendental a comprender el papel de esta ciencia en el cuidado y preservación de nuestro patrimonio natural.

Conclusiones

Podríamos finalizar enunciando las siguientes conclusiones:

1. Es preciso que la enseñanza de la Química se adapte a la realidad actual, lo que implica introducir consideraciones ambientales hasta ahora relativamente ignoradas.
2. Es necesario introducir en la enseñanza de esta ciencia las bases científicas de la denominada Química Sostenible.
3. Las referencias ambientales pueden y, nos atrevemos a afirmar, deben incluirse en todas las actividades programadas en la enseñanza de la química. Es especialmente importante considerarlas siempre que se realicen prácticas de laboratorio.
4. Los rendimientos del proceso de aprendizaje mejoran notablemente cuando éste se sitúa en el contexto personal, social y académico del alumno. Los temas ambientales constituyen una materia de elevado interés y fácil utilización para conseguir este acercamiento. Pueden diseñarse cuestiones, encontrarse ejemplos adecuados y adaptar enunciados de problemas numéricos para todos los aspectos de la química que se abordan tradicionalmente en los temarios de química general. Además, el grado de complejidad puede ser muy diverso.
5. Es preciso introducir en los textos de Química General lecciones de Química Ambiental.

Bibliografía

1. De Manuel, T. E., 2004. Química cotidiana y currículo de Química, *Anales de Química*, 100, 1, 25-32.
2. Mestres Q., R. 2003. Hacia la calidad ambiental a través de la Química, *Anales de Química*. 99, 3, 58-65.
3. Zalts, A.; Pinto, G. 2003. Introducción, *Didáctica de la Química y Vida Cotidiana*.
4. Orozco Barrenetxea, C., González D. M. N.; Alfayate M., J. M.; Pérez S. A., Rodríguez V. F. J. 2003. *Contaminación Ambiental: Cuestiones y problemas resueltos*, Madrid: Ed. Thomson.
5. Arróspide R. M. C., Díez A. M. 2003. *Química*, Edelvives.
6. Ávila Z. J. G. y col. 2001. *Química Orgánica. Experimentos con un enfoque ecológico*, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial UNAM, México
7. Umberto E. 1991. Universidad y “Mas Media”, *Química e Industria*. 37, 1, 47-48.
8. Giles M. 1991. El decisivo papel de la Química en la “revolución silenciosa”. *Química e Industria*. 37, (3), 217-218.

CATÁLOGO DE DESASTRES ECOLÓGICOS EN MÉXICO, 2000-2005

Laura R. Ortiz E.¹; J. Clemente Reza G.¹; Víctor M. Feregrino H.¹; Ana E. Domínguez P.²

¹ESIQIE-IPN, México, lortiz@ipn.mx; ²FQ-UNAM, México, anaeli-unam@hotmail.com.mx

Catalog of ecological disasters in Mexico, 2000-2005

Abstract

In the last years they have been presented in Mexico, natural and produced events that have caused ecological disasters of different magnitudes. Although summary projects exist, classification (Tellez, et al., 2003) and publication of news on natural disasters in different Mexican institutions (UNAM, 1999), the purpose of this work was to elaborate a registration of natural and produced events that became environmental disasters in the Mexican territory during the period 2000-2005, to effects of having classified information of easy access for the students of Chemical Engineering that specialize in studies of the environment, as well as to propitiate the development of methodologies personalized to carry out bibliographical investigations, to recover information, to classify it, to organize it and to present technical reports as part of its academic formation. Students of the third year of licentiate of the Superior School of Chemical Engineering and Extractive Industries (ESIQIE) of the National Polytechnic Institute (IPN) of Mexico participated in the investigation. They chose the approaches to classify (García, 1993; Villalobos, 1998) the different events that caused environmental disasters in Mexico in the mentioned period.

Introducción

Huracanes, sismos, incendios, erupciones volcánicas, sequías e inundaciones, suceden con frecuencia en la amplia geografía mexicana, donde las áridas zonas del norte y las húmedas regiones del sur son los extremos de variados matices que se extienden por todo el territorio.

Diversos esfuerzos científicos se multiplican en México para enfrentar las emergencias de un terremoto o de una erupción volcánica. Menos soluciones hay ante sequías e inundaciones que arrasan cada año con vidas humanas y causan grandes daños materiales.

En la búsqueda de información para enfrentar esos fenómenos naturales, las investigaciones a veces siguen caminos tan especializados que las aíslan entre sí. Ante esta situación, diversas instituciones mexicanas han intentado trabajar de manera conjunta y mejorar la detección y los resultados de diversas investigaciones científicas de tipo técnico y social.

Según datos de las Organizaciones Mundial y Panamericana de la Salud, a principios del siglo XXI, 17 de las 20 ciudades más grandes del mundo estarán en países en vías de desarrollo, que se caracterizan por un proceso de urbanización acelerado y caótico y, en consecuencia, por la ocupación de áreas vulnerables al embate de fenómenos naturales, se incrementan los casos en que el fenómeno natural se convierte en desastre.

Como catástrofe o desastre, se considera a aquel suceso que causa alteraciones intensas en las personas, los bienes, los servicios y el medio ambiente, excediendo la capacidad de respuesta de la comunidad afectada (Villalobos, 1998). En otras palabras, es la coincidencia entre un fenómeno peligroso (natural o producido) y determinadas condiciones vulnerables (Maskrey, 1989)

Metodología

Aunque existen proyectos de recopilación, clasificación (Téllez, et al, 2003) y publicación de noticias relevantes sobre desastres naturales en distintas instituciones mexicanas (UNAM, 1999), el propósito de este trabajo fue elaborar un registro de eventos naturales y producidos, que se convirtieron en desastres ambientales en el territorio mexicano durante el periodo 2000-2005, a efectos de contar con información clasificada de fácil acceso para los estudiantes de Ingeniería Química que se especializan en estudios del medio ambiente y para el público en general.

En la investigación participaron estudiantes del tercer año de licenciatura de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) de

México, involucrados en programas institucionales de formación de investigadores, por lo cual se consideró una buena oportunidad para propiciar el desarrollo de metodologías personalizadas para realizar investigaciones bibliográficas, recuperar información, clasificarla, organizarla y presentar informes técnicos como parte de su formación académica

El equipo de trabajo eligió los criterios para clasificar y subclasificar (García, 1993; Villalobos, 1998) los diferentes eventos que ocasionaron desastres ambientales en México en el periodo mencionado.

Con el propósito de conformar un catálogo de desastres ambientales, se consideró necesario incorporar a la clasificación de los desastres naturales, la de desastres ocasionados directa o indirectamente por el hombre; así, se destacaron los rubros generales: sismos, volcanes, meteoros, sequías (naturales), incendios, derrames, inundaciones por fallas técnicas y minas (provocados).

Se consultaron publicaciones comerciales e institucionales y se visitaron las dependencias gubernamentales relacionadas con el medio ambiente, protección civil, prevención de desastres, aguas, petroquímica y energía nuclear para recuperar la información pertinente.

A efecto de realizar la selección y clasificación adecuadas, se consideraron los criterios: tipo de evento, fuente de la nota, fecha, impacto y seguimiento. Así, se creó una base de datos que permite identificar los sucesos que dieron origen a desastres en el periodo de trabajo.

Resultados

Se recuperaron 145 documentos relevantes y sin repetición, de los cuales 139 los editaron 4 de los principales periódicos y 5 documentos fueron editados por 2 empresas de televisión abierta.

La frecuencia de cada tipo de eventos se distribuyó como se indica en la Tabla 1.

Entre los resultados obtenidos, destacan los siguientes:

- No se registró algún evento sísmico que se convirtiera en desastre ambiental durante el periodo, a pesar de que existen grandes zonas de riesgo en las costas del Pacífico.
- Los eventos volcánicos están relacionados únicamente a 2 sitios con actividad desde 1994 (volcán Popocatepetl) y 1999 (volcán de Colima) y se trata de noticias que reportan pequeñas erupciones y fumarolas (54%) y el resto a seguimiento y monitoreo.
- Los eventos meteorológicos y fenómenos asociados (vientos, inundaciones, desbordamientos, deslaves) se detectaron en periodos irregulares, fuera del patrón de la estación de lluvias: enero-agosto en 2000; junio-julio en 2001; junio en 2002; junio-octubre en 2003; abril en 2004 y junio-noviembre en 2005
- La información sobre sequías tiene el formato de estudio histórico y sólo se incorporaron algunos eventos más en otras zonas que no habían sido afectadas.
- El 85% de la información sobre incendios tiene el formato de reporte anual por estado de la federación.

Tabla 1. Frecuencia de desastres ambientales en México.

Evento	Frecuencia						
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	Total
Sismos	0	0	0	0	0	0	0
Erupción	5			1	2	3	11
Meteoros	8	3	1	4	1	7	24
Sequías		3			2	2	7
Incendios	7		6	13	2	13	41
Derrames	10	11	5	2	6	8	42
Inundaciones*	2			1		1	4
Minas**		8	3	2	2	1	16
Total	32	25	15	23	15	35	145

* Inundaciones ocasionadas por fallas técnicas.

** Derrumbes e infiltraciones de desechos.

- El 60% de las noticias sobre derrames, se referían a petróleo y combustibles; el resto a sustancias químicas diversas: ácidos, amoníaco, aceite, hidróxidos, etc. No se encontró algún desastre relacionado con material radioactivo. En los últimos años se ha incrementado el número de desastres ambientales por derrames de petróleo en zonas donde existen equipos de control, transporte y almacenamiento con poco mantenimiento.
- Se identificaron cuatro eventos de inundaciones en zonas urbanas de gran magnitud, debido al mal funcionamiento de equipos de bombeo y a la acumulación de basura en el drenaje. Estas notas no se incorporaron a las inundaciones por desbordamiento de ríos.
- Los eventos relacionados con las minas dieron origen a desastres ambientales por la contaminación de mantos freáticos y cuerpos de agua superficiales (70%) y el resto por derrumbes de zonas habitacionales construidas sobre ellas.
- La cantidad anual de desastres se comporta de manera cíclica.
- Se detectó que la información se encuentra dispersa y no hay una fuente oficial que consigne, clasifique y/o permita el acceso a noticias relacionadas con los desastres ambientales en México.

Conclusiones

La investigación realizada permitió identificar las fuentes de información confiable y actualizada a través del cruce de datos entre fuentes comerciales e institucionales.

Del mismo modo, el trabajo en equipo se reforzó con las aportaciones de los colaboradores, lo cual permitió definir de mejor manera los criterios para el reporte de resultados y plantear diversas hipótesis de correlación entre fenómenos durante el periodo investigado.

El trabajo de investigación concluirá con la apertura de un sitio web vinculado a la Institución en el que se tenga disponible la información para las consultas del público general, lo cual permitirá ahorrar tiempo de búsqueda a los interesados en profundizar estudios relacionados con el medio ambiente y los desastres que lo afectan.

Bibliografía

- García, V. 1993. Enfoques teóricos para el estudio histórico de los desastres naturales, *Red de Estudios sociales en prevención de desastres en América Latina*.
- Maskrey, A. 1989. El Manejo Popular de los Desastres Naturales. Estudios de Vulnerabilidad y Mitigación, ITDG.
- Téllez, A. 2003. Montes, M.; Fuentes, O.; Villaseñor, L.; Clasificación automática de textos de desastres naturales en México, INAOEP.
- Villalobos, G., Fenómenos Naturales, 1998. Consultado en: www.monografias.com.

MANEJO DE LOS RESIDUOS DE COSECHA DEL ALGODONERO Y SU IMPACTO EN LA SANIDAD Y LOS SUELOS

Prause Juan; Marinich María Josfa; Fernández López Carolina; Angeloni Patricia

Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad Nacional del Nordeste. Sargento Cabral 2131 (3400) Corrientes, Argentina. E-mail: prause@agr.unne.edu.ar.

The management of crop remainders of cotton plant and its impact on the health and soils

Abstract

With the aim of spreading the techniques of management of crop remainders of cotton farming to producers in Chaco Province (Argentina) field days were made in cotton producing lots. The main plagues of economic incidence in the farming of cotton plant are the pink bollworm (*Pectinophora gossypiella*), cotton borer (*Eutinobthrus brasiliensis*) and boll weevil (*Anthonomus grandis*), all of them having to go through the winter period in specific hosting plants for each insect, in the crop residues of cotton plant and/or in the soil. For more than 30 years the problem of the exhaustion of soils under the farming of the cotton plant has been studied, emphasizing the stagnation of the production and the degradation of soils as a result of the monoculture, the burning of the crop remains and the excess of cultural workings, which includes the impoverishment of the producer and, finally, the abandonment of the earth that becomes unproductive. The suggested conservationist practices imply the management of the crop residues of the cotton plant through the contribution of these to the soil, having positive effects on the dynamics of the organic matter, the cycle of nutrients, the storage of the water and the control of the erosion in soil. This management has to be by chopping the harvest remainders to facilitate its decomposition and contribution to the ground by a side and, on the other, to avoid the permanence of the mentioned plagues of the farming during its hibernation. The management of the crop remains as an essential link in the chain of Integrated Management of Plagues is recommended, aiming to begin sowing time of the crop with the smaller number of plagues in the lot, which is translated in a smaller number of applications of agrochemicals. The used methodology to obtain that objective was the accomplishment of field days on the lots of the cotton producers, distributed in three parts, which constitute the base of the training program: 1° Part: Soils: Showing the relation of the plant with the soil through the different forms that adopt the roots as a result of the produced bulking because of the excessive cultural workings; emphasizing the importance of the edaphic organic matter on the stability of the structure by means of simple practices (effect of the drop of water on soil aggregates with low stability). 2° Part: Health: The search of plagues that hibernate in the remainders of the harvest is taught to the producer and the recognition of the biological cycle of the insect, emphasizing the importance of the chopping of the remainders (which avoids the permanence of the plagues in the lot). 3° Part: Chopping of crop remainders: Practical demonstrations with different tools that operate on the land are made, evaluating the crumbling methods and the incorporation of the remainders, according to the zone and the economic level of the producers. The results to date demonstrate that, by training the cotton producers, a multiplying effect is generated on the rural community that assures that the recommended practice is incorporated to the productive process, to conserve the ground and control of plagues, avoiding, therefore, a greater number of applications of agrochemicals for its control.

Key words: Agricultural management; harvest remainders; qualification.

Introducción

Las plagas de incidencia económica en el cultivo del algodón, cumplen su ciclo normalmente, pero la hibernación la realizan en el suelo, en el rastrojo y/o en los rebrotes de plantas de algodón, las que ofrecen condiciones de sobrevivencia y reproducción para que un mayor número de insectos puedan, en campañas agrícolas sucesivas, provocar daños futuros al cultivo. Las principales plagas del algodón son la Lagarta Rosada (*Pectinophora gossypiella* sp.); Broca del algodón (*Eutinobthrus brasiliensis* sp.) y Picudo del algodón (*Anthonomus grandis* sp.), todas ellas necesitan atravesar el período invernal en plantas hospederas específicas para cada insecto, en los residuos de la cosecha anterior y/o en el suelo.

Desde hace más de 40 años se analiza la problemática de las chacras algodonerías, haciéndose hincapié en el estancamiento de la producción y el agotamiento y erosión de los suelos, como consecuencia del monocultivo, de la quema de los rastrojos y del exceso de labores culturales (Sauberan

et al. 1961; Quant et al., 1967). Las prácticas conservacionistas implican el manejo de residuos de cosecha y el aporte de éstos al suelo, ya que constituyen un factor importante en el mantenimiento de las principales propiedades físicas y químicas, teniendo efectos directos sobre la dinámica de la materia orgánica, el ciclo de nutrientes y el almacenamiento del agua en el suelo (Sánchez et al., 1996; Wild, 1992).

Existen instrumentos legales que obligan a la destrucción anual de rastrojos, pero es escasa la capacitación para explicar los beneficios que acarrea una destrucción correcta en tiempo y forma. Está en vigencia el Decreto Nacional N° 2017/57 el cual establece la obligación anual del desmenuzado de los rastrojos del algodónero.

El panorama actual de nuestro país, con miles de hectáreas de suelos que se degradan física y químicamente, muy erosionados y en algunos casos en situación irreversible por lo menos económicamente, nos exige que pensemos en soluciones a largo plazo. Esencialmente el manejo de los rastrojos, se lo recomienda como un eslabón más en la cadena del Manejo Integrado de Plagas (MIP). Básicamente, se apunta a comenzar una campaña agrícola con el menor número de plagas en el lote; la incidencia económica que esta práctica trae aparejada, no se puede medir con exactitud, pero con solo evitar una aplicación de agroquímicos el beneficio está asegurado.

Por otra parte, debemos tener en cuenta que la degradación del suelo causa graves problemas de rentabilidad en la producción agrícola, dado que la pérdida de nutrientes afecta principalmente la eficiencia de uso del agua. Ante la necesidad de aumentar la eficiencia productiva surgen algunos cuestionamientos al sistema tradicional y aparece el manejo de la materia orgánica del suelo, en el centro de cualquier alternativa promisoría.

Definitivamente, las razones para adoptar la práctica del picado del rastrojo del algodónero, dentro de un sistema productivo conservacionista, están influidas por razones ecológicas y económicas y, en consecuencia, se presenta como una alternativa válida para el productor.

El objetivo del presente trabajo fue difundir las técnicas de manejo de los residuos de cosecha del cultivo de algodón a productores de ese cultivo en la Provincia del Chaco (Argentina).

Materiales y métodos

A través del Programa La Universidad en el Medio-UNNE (2004/5), se realizaron jornadas a campo, en lotes de productores algodóneros de la región, las mismas serán de tipo teórica-práctica, de 8 horas de duración.

La duración de las jornadas fue distribuida en tres módulos:

Suelos: Se destacó la importancia de la relación planta-suelo, a través de la observación de raíces del algodónero, poniendo énfasis en la importancia de la materia orgánica edáfica y de la cobertura vegetal en el control de la erosión del suelo, la formación de costras y pisos de arado. Se muestran costras y pisos de arado que impiden el normal desarrollo de las mismas. Posteriormente se observa el efecto de la gota de agua sobre agregados en suelos con alta y baja estabilidad, a los fines de su comparación. Se observa detenidamente cómo se destruyen los agregados con baja estabilidad, simulando el efecto producido por las lluvias. Siempre poniendo énfasis en la importancia de la materia orgánica como elemento de agregación del suelo y cómo actúan los elementos del clima sobre un suelo desnudo.

Sanidad: Se enseña al productor la búsqueda de plagas que invernan en los residuos de cosecha y reconocer el ciclo biológico del insecto, destacando la importancia del picado de los residuos (que evita la permanencia de las plagas en el lote). Se pone especial énfasis en la demostración del uso de trampas con feromonas y determinación de otras plagas e insectos benéficos, que se encuentren en el cultivo.

Agroclimatología: Se destacó la importancia de los elementos del clima, principalmente precipitaciones y temperaturas, en el desarrollo de las plagas del algodónero considerando la fenología del cultivo y la oportunidad de la realización en tiempo y forma, de los barbechos.

Legal: Se brinda amplia información sobre la vigencia del Decreto Nacional N° 2017/57 con sus disposiciones anuales de desmenuzado de los rastrojos del algodónero, en el Programa Nacional de Prevención y Erradicación del Picudo del Algodonero.

Picado de los residuos de cosecha: Se realizaron demostraciones prácticas con diferentes herramientas, que operan sobre el terreno, evaluando los métodos de desmenzados y la incorporación de los residuos, de acuerdo con la zona y al nivel económico de los productores.

Conclusiones

Los resultados hasta la fecha demuestran que, al capacitar a los productores algodoneros, se genera un efecto multiplicador sobre la comunidad rural que asegura que la práctica recomendada sea incorporada al proceso productivo, conservar el suelo y control de plagas, evitando, por ende, un mayor número de aplicaciones de agroquímicos para su control.

Bibliografía

- Programa La Universidad en el Medio. (2004/5). Secretaría de Extensión de la Universidad Nacional del Nordeste. Resistencia, Chaco. Argentina.
- Quant B. J.; P. Fuentes, G.; Aguirre, A. y Ramírez, J. J. 1967. Rotación de leguminosas y el monocultivo en las chacras algodoneras de la región chaqueña y sus resultados prácticos en explotaciones comerciales. Publicación del Departamento de Extensión Universitaria y ampliación de Estudios. Universidad Nacional del Nordeste. 1 Serie Agro. 18 pp. Resistencia, Chaco. Argentina.
- Sánchez, S. R.; Studdert, G. A.; Echeverría, H. E. 1996. Descomposición de residuos de cosecha en un Argiudol típico. Ciencia del Suelo. 14: 63-68.
- Sauberan, C. y Molina, J. S. 1961. Problemas y soluciones para la producción agropecuaria argentina. La agricultura. Hombre y Suelo. Asociación Amigos del Suelo. 65-78. Buenos Aires, Argentina.
- Wild, A. 1992. Condiciones del suelo y desarrollo de las plantas según Russell. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid (España). 1045 pp.

CUANTIFICACIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN UN LABORATORIO DE ENSEÑANZA DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL

Ma. Isabel Raygoza-Maceda⁽¹⁾, Irma Delfin-Alcalá^(1,2), Rosa M. Espinosa-Valdemar⁽¹⁾

⁽¹⁾Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. Sn. Pablo 180, Col.Reynosa, C.P.02200, D.F., México

y ⁽²⁾Universidad Nacional Autónoma de México, FES Iztacala, Tlalnepantla, México.

mirm@correo.azc.uam.mx, delfin@servidor.unam.mx, rmev@correo.azc.uam.mx.

Quantification of waste generated in an instrumental analysis teaching laboratory

Abstract

Liquid waste residues generated through experimental learning experiences at UAM-A laboratories are poured into the sewage. Hence there is a project to design and implement measures to diminish this pollution source. A case methodology and results are described.

Key words: experimental teaching, risks evaluation, liquid laboratories waste, and water pollution.

Introduction

Objetivo

El objetivo del presente trabajo es caracterizar y cuantificar las sustancias, provenientes del laboratorio de “Técnicas de Medición de Composición”, que es uno de los laboratorios de enseñanza de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, como ejemplo de una metodología que forma parte de un proyecto encaminado a disminuir la contaminación de las redes de drenaje municipal, con sustancias potencialmente peligrosas provenientes de los trabajos experimentales que se realizan en las Instituciones de Educación Superior (IES). El trabajo de evaluación de las uea’s del área de química fue distribuido entre los docentes que imparten los cursos correspondientes, y una vez finalizado, permitirá poner en práctica las medidas correctivas pertinentes.

Situación actual

El gobierno del Distrito Federal ha emitido en los últimos años lineamientos para regular las descargas de aguas de desecho y de residuos sólidos en la red de drenaje. Actualmente, la UAM-A vierte en la red municipal la mayor parte de los residuos líquidos que se generan como subproductos de los trabajos experimentales realizados por los alumnos. Lo anterior condujo a diseñar e iniciar la aplicación de un programa encaminado a identificar el tipo y cantidad de cada uno de los residuos que son generados en los diferentes laboratorios y a reconocer su carácter, peligroso o no peligroso, con el propósito de definir su destino final.

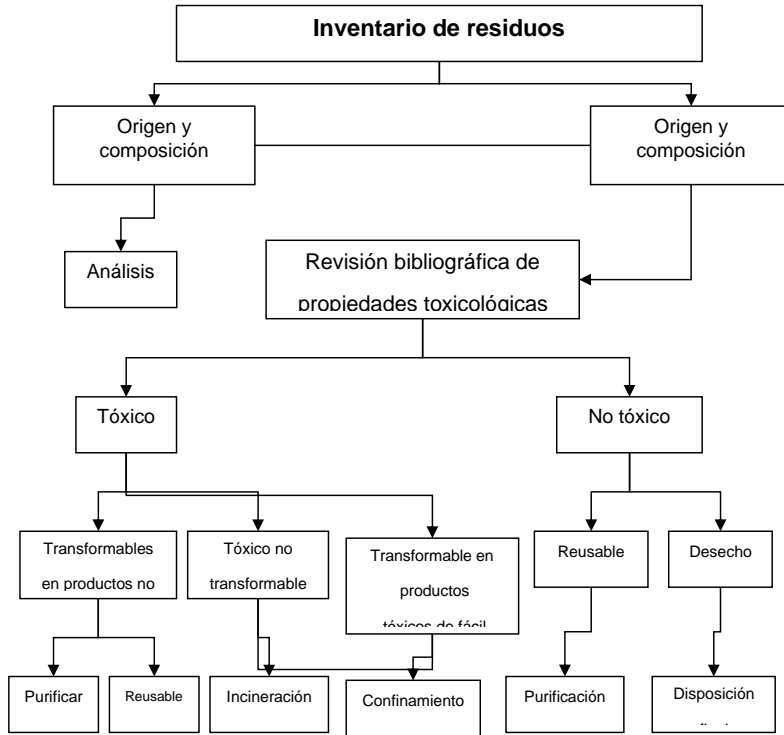
Metodología

Para abordar esta problemática se diseñó un esquema que describe la ruta de tratamiento de cada residuo generado en los laboratorios, con objeto de que permita determinar su posible peligrosidad y por lo tanto, su destino final. La figura 1 muestra dicho esquema.

Para el caso de la U.E.A. “Técnicas de Medición de Composición”, la metodología seguida consistió en:

- Revisar el manual de laboratorio y listar todos los reactivos que se manipulan
- Hacer el diagnóstico cualitativo de los desechos que se generan en cada sesión
- Cuantificar dichos residuos
- Revisar las hojas de seguridad y los datos toxicológicos de los reactivos utilizados, para identificar los riesgos a la salud y al ambiente, y el método de tratamiento o de disposición final adecuados de acuerdo con su volumen y peligrosidad
- A partir de los datos obtenidos se elaboró un instructivo en el que se describen, para cada residuo, el envasado, etiquetado y condiciones de almacenamiento o tratamiento, dirigido a todos aquellos involucrados en su manejo

Figura 1. Ruta de tratamiento para evaluación de residuos.



Resultados

Los reactivos que se utilizan en el curso son:

- Sólidos: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, CuSO_4 , FeSO_4 , Na_2SO_4 .
- Líquidos: Acetona, metanol, isopropanol, acetato de etilo.
- Soluciones diluidas de HCl , H_2SO_4 , NaOH , NH_4OH , KMnO_4 , salmuera.

La revisión de versiones anteriores del manual de laboratorio mostró que en los últimos trimestres se han realizado acciones destinadas a reducir, desde la fuente, la generación de residuos peligrosos. Por ejemplo, en la mayoría de las técnicas analíticas se han sustituido materiales potencialmente peligrosos, indicados como muestra, por productos comerciales de uso doméstico, que pueden considerarse inocuos: arena, talco, azúcar, carbón activado, arcillas, alcohol de curación, vinagre, glicerina, aceite de oliva, leche, miel de abeja, entre otros.

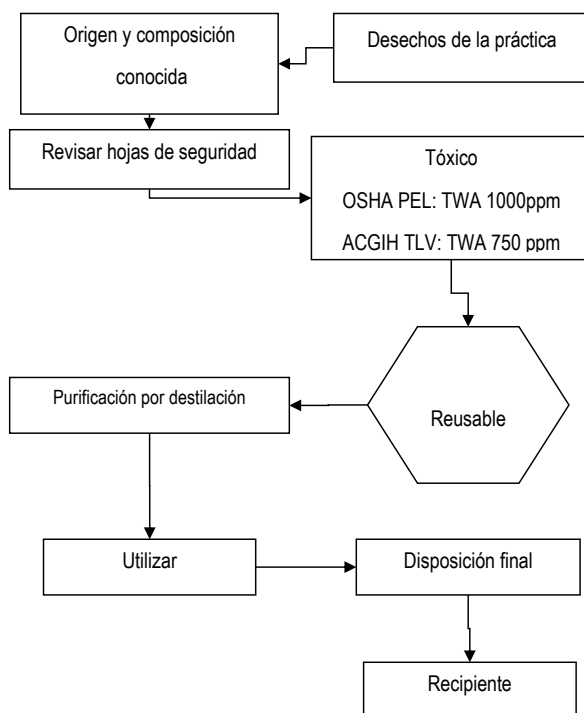
Se identificaron las sustancias peligrosas y se evaluó su posible riesgo considerando el volumen generado y en el caso de las soluciones, la concentración de las mismas. Se concluyó que, en todos los casos, las soluciones son muy diluidas, por lo que no representan un riesgo real para la salud o el ambiente, adicionalmente, las soluciones coloridas de hierro y cobre, así como las de permanganato de potasio, se conservan como soluciones *stock* y soluciones patrón para posteriores determinaciones colorimétricas.

En cuanto a los reactivos líquidos, se utilizan en pequeño volumen y, tanto el metanol isopropanol y acetato de etilo, se recuperan y reutilizan, dado que sólo fueron usados para determinar sus características físicas, como densidad e índice de refracción.

Los reactivos sólidos tiosulfato de sodio, sulfato de cobre y sulfato de sodio, se someten a calentamiento para deshidratación y posteriormente se rehidratan para ser reutilizados, por lo que no se generan residuos.

Al trazar la ruta de tratamiento de cada una de las sustancias que habían sido identificadas como peligrosas, se encontró que únicamente la de la acetona (figura 2) indicaba la necesidad de proponer acciones correctivas para eliminar los riesgos asociados con ella.

Figura 2. Ruta de tratamiento para acetona



Discusión

Los resultados indicados en este trabajo corresponden únicamente a los residuos del laboratorio de análisis instrumental de la UEA Técnicas de Medición de Composición, pero el proyecto incluye a todos los laboratorios de docencia e investigación relacionados con la química en la UAM-Azcapotzalco y se pretende extenderlo a otras Instituciones de Educación Superior, entre ellas a los laboratorios de docencia e investigación de la Facultad de Estudios Superiores-Iztacala de la UNAM.

En resumen, los datos encontrados indican que el laboratorio de Técnicas de Medición de Composición es un laboratorio limpio que no contribuye de manera significativa a la contaminación del agua que se descarga a la red municipal.

Estos resultados nos dan la pauta para afirmar que, si bien los laboratorios de docencia e investigación de las instituciones educativas son espacios en los que se manejan reactivos químicos y se generan residuos con características CRETIB, es decir, potencialmente peligrosos y que estos materiales podrían constituir un riesgo a la salud de los usuarios, dado su pequeño volumen, es difícil que representen un riesgo verdadero al ambiente.

Debido a que las instituciones de enseñanza tienen como uno de sus propósitos la formación de individuos responsables, acciones de diagnóstico como la propuesta de este trabajo contribuyen a la concientización, tanto de alumnos como de profesores.

Bibliografía

- Ley de residuos sólidos del D. F. 2004. Secretaría del Medio Ambiente del D. F.
Ley General del Equilibrio Ecológico y la protección al ambiente. 1988. Publicado en el DOF de fecha 28 de enero.
NOM-052-SEMARNAT.1993. Que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de estos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Publicado en el DOF de fecha 22 de octubre.
Rivero S. O. y Ponciano R. G. 1996. Los residuos peligrosos en México. Ed. UNAM, México.
Hojas de Seguridad en la red, de las sustancias peligrosas identificadas.
Raygoza M. M. I. 2003. Técnicas de Medición de Composición, Manual de apoyo a la UEA, UAM-A.

QUÍMICA AMBIENTAL: DINÁMICA COLOIDAL DE LA PRESERVACIÓN DEL RECURSO SUELO

Reyes-Sánchez Laura Bertha

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Departamentos de Química e Ingeniería Agrícola lbrs@servidor.unam.mx.

Environmental Chemistry: colloidal dynamic of the soil resource's preservation

Abstract

With the purpose to initiate children and young students in getting to know Chemistry, Agriculture and Soil as well as ecological managing of this natural resource, generating an early interest by areas on priority knowing for Mexico; as innovated propose for the Chemistry teaching is presented, which will be applied to the knowledge of the soil as an indispensable element to the agricultural production, remarking it in an ecological context. It has been planted a general program which is developed based in articulated "units" that are organized in reference to the agricultural parcel job as an integrated unit. Materials used are cheap and affordable, and most of them are obtained from recycling. As samples, the experiment: "Soil lumps flocculation-deflocculation a pH effect" from the program's unit: The Soil, support and provision for plants.

Key words: Environmental education, chemistry, Edafology, Teaching, Interdisciplinary.

Fundamentación

Hoy más que nunca, nuestro país requiere de Docentes e Investigadores altamente capacitados que produzcan, conserven e industrialicen los alimentos con calidad y en cantidad suficiente para garantizar el abasto de la población y sus requerimientos nutricionales.

Es un hecho que la producción agropecuaria constituye para cualquier país un problema de Soberanía Nacional y sin embargo, en México no producimos actualmente alimentos básicos para la dieta Nacional en cantidades suficientes para ello, menos aún para exportar e inclinar la balanza económica en nuestro favor.

Es por ello por lo que el desarrollo de las áreas de las Ciencia del Suelo, la Fisicoquímica y sus aplicaciones en la Agricultura y en la Química de los alimentos, constituyen desde nuestro punto de vista un imperativo. No es posible, sin embargo, que este interés por el conocimiento y desarrollo de las ciencias surja espontáneamente, **hay que generarlo hoy mismo y desde la infancia**; pues un país sin Ciencia es un país sin futuro, e igualmente, un país sin una ciencia y conciencia aplicadas a la conservación de sus recursos y a la formación y conservación de una agricultura fuerte y sana, es finalmente un país con un triste futuro.

Partiendo de la premisa de que el desarrollo de las ciencias debe responder a las necesidades de desarrollo de la humanidad, se propone un proyecto que intenta explorar el área del conocimiento humano, en particular en las ciencias experimentales y su interrelación con las ciencias educativas.

Se presenta una propuesta de innovación en la enseñanza de las ciencias, aplicándola al conocimiento del Suelo como elemento indispensable para la producción agrícola; que es a la vez un medio fisicoquímico de desarrollo de toda vegetación, y enmarcándola dentro de un contexto ecológico

Se plantea un programa general que se trabaja en base a unidades articuladas que se organizan en torno al trabajo de la parcela agrícola como unidad de trabajo integradora, y que permite correlacionar el suelo, la química, la agricultura y la biología, con todas las áreas del conocimiento que abarcan la educación básica y media, permitiendo al maestro enriquecerlas y aprovechando la inmensa curiosidad y el poder de asombro infantil que la germinación de una semilla y el crecimiento de una planta genera en los niños; pretendiendo finalmente conformar en ellos, un interés imborrable por el estudios de las ciencias naturales.

Objetivos

* Generar en los Docentes la inquietud por el conocimiento tanto del Suelo, como de las aplicaciones de sus conocimientos a la preservación de este recurso, y de la agricultura.

* Iniciar a los niños y jóvenes en el conocimiento de la Ciencia del suelo, la química, la agricultura y la biología, así como en el manejo ecológico de este recurso natural; generando en una edad temprana el interés por áreas del conocimiento prioritarias para México.

Metodología

Se supone el hecho real de que jugando y soñando el niño aprende y construye nuevos conocimientos; establece redes neuronales permanentes interconectando diversas áreas y funciones cerebrales, a la par que se hace hombre. Por ello, con la finalidad de lograr enseñar jugando y soñando, se plantea un programa general interdisciplinario que se vincula al currículum de la educación básica en todos sus niveles, desarrollándose mediante esas "unidades" articuladas, que se organizan en torno al trabajo experimental como unidad integradora que les permite no sólo soñar, sino también, **observar, medir, identificar, clasificar, analizar, investigar por cuenta propia de forma práctica y documental, integrar**, para poder **crear y construir** su propio conocimiento, **percibiendo en carne propia, la realidad y complejidad de las ciencias naturales ¡a colores y en tres dimensiones! (tal y como los niños sueñan) con el objetivo final de enamorarlos de ellas para siempre.**

Este programa se desarrolla en torno a dos temas centrales de los cuales se derivan las fases experimentales y de campo que el alumno realiza a lo largo del año escolar, tanto en su salón de clases, como en la parcela agrícola. Los temas propuestos son sólo dos:

- 1) - El suelo: sostén y despensa para las plantas.
- 2) - Los coloides del suelo: erosión y contaminación.

Durante el desarrollo de la primera unidad se pretende que el niño comprenda que el suelo está constituido por dos fases: la orgánica y la inorgánica, así como cuáles son los constituyentes de cada una de ellas y qué papel desempeñan para sostener y alimentar a las plantas. En la segunda unidad, se retoma y refuerza el concepto de coloide y el de floculación, a la vez que se introducen los de acidez, basicidad y pH, relacionándolos con el de degradación del suelo y contaminación de los recursos naturales. Como ejemplos, se presenta "Floculación-desfloculación de los terrones del suelo: efecto del pH", de la unidad: El suelo sostén y despensa para la planta.

Los conceptos que se manejan son: suelo, tamaño de partículas, terrón, ácido, base y floculación.

Objetivo: Introducir a los niños en el concepto de Floculación-Desfloculación de las partículas del Suelo para formar los "terrones", coágulos, flóculos o "ped", indispensables para el crecimiento de las plantas; correlacionándolos con el valor del pH en el suelo y su variación cuando a éste se agregan cantidades inmoderadas de agroquímicos que degradan el recurso no renovable suelo (en términos del tiempo de vida del hombre se considera NO renovable, ya que un cm. de suelo fértil requiere de 300 años en promedio para formarse).

Desarrollo: Se ejemplifica con sustancias comunes, las características de ácidos y bases, mostrándoles cómo se comportan las dispersiones en ambos medios y como la Floculación-Defloculación de las partículas del suelo para formar los terrones, depende del valor del pH.

Resultados y conclusiones

Esta experiencia de trabajo con niños de Primaria ha sido muy gratificante en términos docentes, permitiéndonos reevaluar las posibilidades de impacto en el niño como ser humano. En el desarrollo de estas actividades, hemos encontrado que las diferencias de edad no representan un obstáculo para el entendimiento, ha sido evidente la gran capacidad de abstracción que poseen y la facilidad de comprensión que al no estar prejuiciados tienen. La evaluación de los maestros participantes ha sido positiva y la de los niños ha sido activa, de entusiasmo y, sobre todo, de gran interés hacia temas de Ciencia.

Bibliografía

- Gómez y Reyes-Sánchez. 2004. La educación ambiental, imprescindible en la formación de nuevas generaciones. *TERRA Latinoamericana*. **22**, 515-522.
- Reyes-Sánchez, L. B. 2005. El suelo como recurso para la enseñanza de las ciencias. *Novedades Educativas*. 172, 1, 62-65

APLICACIÓN EN DOCENCIA DE UNA PLANTA PILOTO DE TRATAMIENTO DE AGUAS PARA ELIMINAR IONES PLOMO

Romero Coronel Graciela y López Andrade Álvaro

*Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, México, D. F.
alopezandrade@yahoo.com.mx y gcoronel@hotmail.com.*

Teaching implication of a pilot plant of water treatment to remove lead ions

Abstract

For the present work we tried to realize the application of the chemical analysis and of the diverse unitary operations of which the treatment of residual waters consists of to eliminate principally the ions of heavy metals, especially the lead (Pb²⁺). The main intention is to obtain the construction of a small pilot plant with plastic, pvc, and glass material and with motors of reutilization to carry out experimental practices in teaching that provide a creative stimulus to the student of degree for the rational treatment of the water, besides to measure and to control the content of chemical and microbiological polluting agents.

Antecedentes

En la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas (ENCB), de la Ciudad de México, se preparan alumnos bajo la perspectiva de la protección del medio ambiente y conservación de los recursos naturales, siendo el agua el factor decisivo y fundamental de conservación. La constante demanda del agua para las distintas aplicaciones y la escasez cada vez mayor, hace indispensable crear y divulgar más y mejor tecnología entre el alumnado para capacitarlos en la purificación y tratamiento del agua y lograr su posterior reutilización.

La infraestructura química y tecnológica que actualmente se dispone el departamento de Química Inorgánica de la E.N.C.B. hacen factible que se desarrolle (a nivel de docencia y de investigación) una pequeña planta piloto de tratamiento de agua en la que se determine además el contenido de sustancias denominadas metales pesados como el ion plomo (Pb²⁺) y cadmio (Cd²⁺), cuyo grado de toxicidad es peligroso para ser considerado como útil para desarrollo de cultivos vegetales y también para el consumo humano.

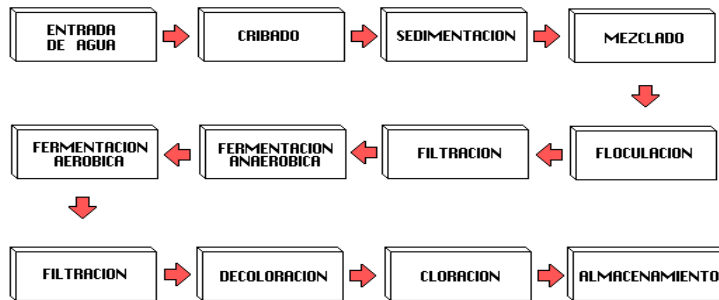
La eficiencia del proceso debe dilucidarse mediante la aplicación del análisis químico de los contaminantes antes y después de cada etapa del tratamiento, especialmente en la etapa de la floculación mediante la formación de precipitados gelatinosos que debido a su estructura de agregados coloidales que absorban a los diferentes iones en suspensión y los que se mantengan disueltos.

Introducción

La contaminación del agua depende de la cantidad de sustancias contenidas en ella ya sean disueltas, en suspensión o en flotación. Desde este punto de vista se deduce que para purificar el agua no es suficiente con la aplicación de un solo proceso ya que las partículas contenidas en el agua son de diferente tamaño y de acuerdo con esto, se elige el tratamiento.

El tratamiento de agua está constituido de diversas etapas, tantas que depende del grado de contaminación y de la especie de contaminante que esté contenido. También depende del uso al que se desee destinar dicha agua. Sin embargo, para la enseñanza experimental, se considera adecuado contemplar el mayor número de etapas o de operaciones unitarias para el tratamiento de agua, para lo que se puede tomar como modelo el siguiente diagrama:

MODELO PARA TRATAMIENTO DE AGUA



Cribado: En el cribado se separan las partículas de gran tamaño que en ocasiones pueden ser ramas, hojas, papel o incluso piedras.

Sedimentación: En esta etapa se retira la arena o sólidos mayores de 0.2 mm de diámetro que sedimentan en el seno del agua bajo la acción de la gravedad de acuerdo a la Ley de Stokes.

Floculación: Las partículas cuyo tamaño está comprendido entre 0.002 y 0.02 mm de diámetro, sedimentan en un tiempo considerablemente grande. Incluso las partículas llamadas arcillas de tamaño menor a 2 micras, no sedimentarán por la acción de la gravedad, lo que hace necesaria la acción fisicoquímica de formación de un precipitado coloidal y gelatinoso que arrastre todas esas partículas mediante el proceso de floculación.

Fermentación (aeróbica y anaeróbica): Aunque en la floculación el agua se puede clarificar, no es indicio de que el agua esté purificada y libre de contaminantes, ya que existen sustancias que están disueltas y su tamaño es del orden molecular e incluso a nivel de iones, por lo que se hace necesario recurrir a la degradación biológica para que esas sustancias sean metabolizadas por los microorganismos de acción aeróbica y anaeróbica.

Decoloración, el retiro de sustancias que producen color al agua puede retirarse mediante filtros de carbón.

Filtración: Este proceso se efectúa para retirar partículas sedimentadas, floculadas, o en suspensión y de acuerdo con el tamaño de partícula, se emplearán filtros de arena, de fibras naturales o sintéticas, de papel o de carbón, etc.

Cloración: Las bacterias y levaduras que asimilaron y retiraron sustancias orgánicas e inorgánicas del agua mediante la fermentación aeróbica y anaeróbica, deben ser eliminadas mediante tratamientos como adición de cloro o algún otro método bactericida.

La evaluación de la eficiencia en el tratamiento y purificación de agua, requiere de la aplicación de los recursos y diferentes procesos del análisis químico y microbiológico antes y después de dicho tratamiento.

Objetivos del Proyecto

El objetivo principal del presente proyecto de investigación es el construir una pequeña planta de tratamiento de agua para que mediante la práctica experimental se induzca el desarrollo de la tecnología que fomente en los alumnos el criterio y la responsabilidad de conservar y reutilizar de los recursos acuíferos.

Otro objetivo propuesto es continuar con el desarrollo de electrodos prototipo selectivos y sensibles a algunos contaminantes como metales pesados cuya metodología de análisis químico potenciométrico sea aplicada a la evaluación del tratamiento de agua.

Desarrollo Práctico

El programa se inicia para tratamiento de pequeños volúmenes de agua de máximo 10 L, que son útiles para la investigación respecto al retiro de metales pesados y se pretende que el tamaño del equipo se adapte a la mesa de trabajos del laboratorio experimental de docencia. Las etapas consideradas son las siguientes:

Se construyó el sistema de cribado y sedimentación mediante la utilización de tubería y accesorios de PVC para interconectar una rejilla con un sistema de charolas conectadas en serie para la separación de partículas grandes mediante la acción de la gravedad.

El sistema acción química para retirar las partículas coloidales del agua, se realizó mediante el arrastre por floculación de precipitados como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$. efectuando pruebas de selección de reactivos para evaluar su eficiencia y economía. También se hizo la experimentación del sistema de mezclado mecánico de reactivos para favorecer la floculación,

Para retirar del agua las partículas más pequeñas que los coloides, como son las moléculas disueltas y los iones (cationes y aniones), se recurre a la acción de bacterias y levaduras para que metabolizan biodegradando dichos compuestos químicos. Se necesitó adaptar un sistema de aireación mecánica y de bombeo de aire con la finalidad de favorecer las condiciones de fermentación aeróbica. Para la fermentación anaeróbica sólo fue necesario el empleo de recipientes o tanques de reposo bajo las condiciones de desarrollo bacteriano.

Las sustancias que se van separando del agua fueron retiradas mediante filtros que deben ser construyeron para retener partículas de diferente tamaño, por lo que se realizan prácticas que tienden a definir las variables respecto al espesor de la capa del material filtrante que consiste diferentes capas de grava, arena, de fibra o de algún otro material filtrante.

La evaluación del proceso de tratamiento y purificación tiene dos aspectos importantes: el aspecto químico y microbiológico. Los alcances iniciales del presente proyecto para la docencia, abarca inicialmente el área química mediante el análisis previo y posterior de algunos parámetros de contaminación como metales pesados entre otros como el plomo (Pb^{2+}) que sirve como parámetro de purificación del agua. La separación de este tipo de contaminantes la mayor efectividad se logró por su coprecipitación con el arrastre del precipitado de hidróxido férrico.



Resultados

Se preparó una muestra de agua de 100 ppm (mg/L) que los alumnos aplicaran las etapas de sedimentación y floculación destinadas a separar los iones plomo. Al final del proceso, se cuantificó el contenido de Pb^{2+} obteniéndose un abatimiento hasta 0.4 mg/L. Se definió el empleo de iones férricos para la floculación por su mejor condición para precipitar al pH del agua que fue de 6.7.

El contenido de plomo fue analizado mediante espectroscopía de absorción atómica y se plantea la aplicación de la potenciometría para evaluar la funcionalidad de ambos métodos y aplicar a la docencia el que resulte más económico.

El equipo que constituye la planta de tratamiento de agua se ha aplicado a la docencia con gran aceptación del alumnado de Sistemas ambientales, químico farmacéutico y de Ingeniería Bioquímica, quienes se entusiasman al ver la transformación de agua turbia y contaminada en agua clara y sin contaminantes.

Tabla 1. Contenido de iones plomo en muestras de agua antes y después del tratamiento

muestra	Pb^{2+} antes del tratamiento	Pb^{2+} después del tratamiento	pH de la solución
promedio	100 mg/litro	0,4 mg/litro	6.7

Conclusiones

1. Se logró construir una pequeña planta de tratamiento de agua con material de bajo costo y del tamaño que puede colocarse sobre las mesas de trabajo en los laboratorios de química analítica.
2. Aplicando los procesos de sedimentación-floculación, se logró retirar del agua más de 99 % del plomo en solución
3. Se logró entusiasmar a los alumnos de licenciatura creando conciencia para promover el uso razonado del agua, así como para participar en la conservación y reutilización de dicho líquido.
4. El costo máximo del equipo fue aproximadamente de 100 dólares (*USD*), que representa un costo bajo para estructurar un tratamiento de agua.
5. La planta tiene el tamaño que le permite ser considerada como portátil.
6. Se aplica a los alumnos el concepto de aprendizaje mediante formulación de proyecto de investigación experimental.

Perspectivas

1. Se continuará con la evaluación de las etapas microbiológicas de fermentación aeróbica y anaeróbica para lograr la potabilización del agua.
2. Para eliminar las bacterias coliformes, se utilizará la cloración y la radiación con luz ultravioleta y con ello completar el tratamiento para reutilización de agua.

Bibliografía

Ley General del Equilibrio Ecológico y la protección al ambiente. 1988. Publicado en el D.O.F. con fecha 28 de enero.

Ley de Residuos Sólidos del D. F. 2004. Secretaría del Medio Ambiente del D. F. de México.

ANÁLISIS DE ILUSTRACIONES EN INTERNET QUE REFUERZAN CONCEPCIONES ALTERNATIVAS SOBRE EL OZONO ESTRATOSFÉRICO

Favio Daniel Torossi Baudino^{1,2,3} y Manuela Caballero Armenta⁴

¹Becario del Programa MUTIS. MAEC-AECI. ftorossi@infovia.com.ar, ²Facultad de Bromatología. Universidad Nacional de Entre Ríos. República Argentina, ³NUMA-AFIP. Programa de Capacitación DGA para el control de SAO. República Argentina, ⁴Departamento Didáctica de las Ciencias Experimentales. Facultad de Educación. Universidad Complutense de Madrid. España. lola.caballero@edu.ucm.es.

Analysis of Internet illustrations which reinforce alternative conceptions about stratospheric ozone

Abstract:

Based on the main alternative conceptions that students may have on the phenomenon of the stratospheric ozone and its problems, certain illustrations available on the internet have been analyzed since they may reinforce these preconceived ideas instead of contributing to the correct learning by the student. Throughout this article, selection criteria are given in order that teachers may consider these alternative conceptions before using these resources as illustrations in their classes.

Key words: Environmental education, stratospheric ozone, ozone layer, alternative conceptions.

Introducción

El ozono estratosférico y su problemática resultan ser una temática relevante para la formación de ciudadanos responsables y ambientalmente educados. Desde la Didáctica de las Ciencias Experimentales, numerosas investigaciones realizadas durante la última década, han puesto de manifiesto las concepciones alternativas más frecuentes de estudiantes y maestros que pueden obstaculizar su enseñanza aprendizaje (Boyes y Stannisstreet 1994, Dove 1996, Boyes y Stannisstreet 1998, Fisher 1998, Boyes et al. 1999, Andersson y Wallin 2000, Summers et al. 2001) y cuáles son los modelos mentales que usualmente los alumnos construyen al respecto (Christidou y Koulaidis 1996, Koulaidis y Christidou 1999, Leighton y Bisanz 2003, Kriner et al. 2003)

Desde la perspectiva del desarrollo de los conceptos científicos, esta temática medioambiental resulta ser muy interesante (Leighton y Bisanz, 2003), pero al tratarse de un concepto abstracto y alejado de la experiencia concreta, requiere por parte de los profesores de mucho cuidado al momento de ser abordado en el aula. Según estos autores, el profesorado podría ayudar a los estudiantes a construir modelos científicamente correctos desde los primeros años de escolaridad, si se enfatiza en las relaciones entre los componentes que se insertan en la temática, valiéndose de recursos visuales concretos para representarlos. Dentro de este contexto, las ilustraciones desempeñan un papel crucial en la visualización de entidades no visibles, pero de su correcta elección o confección, depende que se trate de un mensaje visual que propicie el aprendizaje, o refuerce concepciones alternativas en los estudiantes. Internet, suele ser el recurso de ilustraciones más asequible al cual recurre el docente para preparar sus clases. En lo que a capa de ozono se refiere la cantidad de imágenes ilustrativas es variada y abundante, el objetivo de este trabajo es precisamente analizar las más representativas, con la finalidad de proporcionar al profesorado criterios de selección que le permitan detectar, en base a las más recientes investigaciones en didáctica, cuáles son las ilustraciones que podrían reforzar ideas previas en sus alumnos.

Materiales y métodos

Para la búsqueda de las ilustraciones más representativas sobre la temática, se recurrió a diferentes buscadores de imágenes por Internet, tanto en idioma castellano como en inglés. Se confeccionaron seis criterios de análisis, conforme a las principales concepciones alternativas o ideas previas descritas en diferentes investigaciones reseñadas en la bibliografía:

1. Asociación del adelgazamiento de la capa de ozono con el aumento del efecto invernadero.
2. La capa de ozono como una barrera continua que posee un agujero.
3. Las emisiones de combustibles fósiles como causantes del deterioro de la capa de ozono.

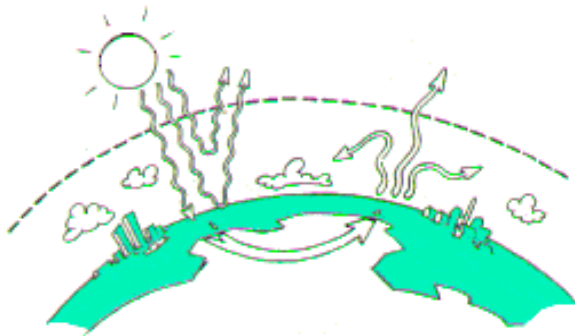
4. Las sustancias destruyen la capa de ozono desde el punto geográfico dónde son emitidas.
5. El sol como fuente de radiación perjudicial para el planeta y la vida.
6. El ozono estratosférico como un contaminante medioambiental.

Resultados y discusión

Asociación del adelgazamiento de la capa de ozono con el aumento del efecto invernadero

Una tendencia generalizada de confundir el efecto invernadero con el adelgazamiento de la capa de ozono ha sido descrita en investigaciones realizadas con alumnos de diferentes niveles educativos (Christidou y Koulaidis 1996, Boyes y Stannisstreet 1998, Koulaidis y Christidou 1999). Según estos autores, una indiferenciación conceptual entre las diferentes radiaciones emitidas por el sol, junto al desconocimiento de la función y ubicación de la capa de ozono (Fig.1) lleva a que muchos alumnos piensen que por ejemplo, a través del agujero de la capa de ozono pasan los rayos ultravioleta que calientan la tierra contribuyendo al efecto invernadero. Para diferenciar ambos fenómenos es esencial buscar ilustraciones que tengan en cuenta que el efecto invernadero tiene sus mayores impactos en la troposfera, mientras que la capa de ozono y su eventual adelgazamiento, se produce a nivel de la estratosfera. Además, debe existir una correcta diferenciación e identificación de las radiaciones intervinientes, puesto que la radiación infrarroja es la que está asociada al efecto invernadero y no la UV, que es la relacionada con la capa de ozono.

Figura 1. Representación del efecto invernadero en la cual una indiferenciación de radiación junto a una línea punteada no especificada puede considerarse como un adelgazamiento de la capa de ozono.



La capa de ozono como una barrera continua que posee un agujero.

Los términos “capa” y “agujero” expresan Kriner et al. (2003), constituyen un obstáculo para la comprensión científica del ozono estratosférico y su problemática; la percepción por parte de los alumnos del término capa como el de una barrera continua, estática e impenetrable, sin espacios vacíos, asociado a términos como hueco, bache o ruptura, lleva a imaginarse el término agujero de forma literal y no como el de una metáfora con la cual se intenta describir un debilitamiento o adelgazamiento del ozono estratosférico. Desde este contexto, son frecuentes las ilustraciones que refuerzan una idea de capa como escudo dónde los rayos UV rebotan y que solo pueden atravesarla a través de un agujero (Fig. 2 y 3).

Figura 2

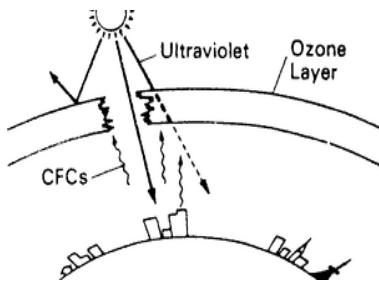
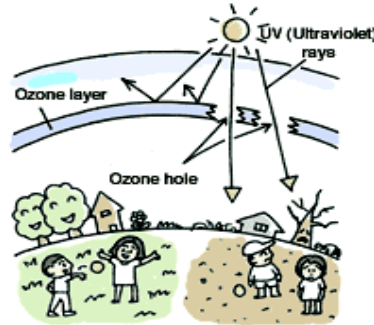


Figura 3



Ilustraciones adecuadas para visualizar el adelgazamiento de la capa de ozono son las suministradas por los satélites en las cuales se puede apreciar que no solo en el polo sur existen zonas de menor concentración de ozono estratosférico, en cuanto a la capa de ozono, cabe recordar que tiene un espesor de decenas de kilómetros y que si hipotéticamente se pudiese comprimir, tan solo formaría una pequeña capa de escasos milímetros, por lo que las ilustraciones que dan la idea de zonas difusas de mayor concentración, son las más recomendadas.

Las emisiones de combustibles fósiles como causantes del deterioro de la capa de ozono.

Aunque generalmente los Clorofluorocarbonos (CFCs) son los más mencionados en los trabajos didácticos, no son las únicas sustancias que causan el deterioro de la capa de ozono, estos son solo un tipo de un grupo más amplio conocido como SAO (sustancias que agotan la capa de ozono) integrado por: hidroclofluorocarbonos (HCFC); hidrobromofluorocarbonos (HBFC); metilcloroformo bromoclorometano; tetracloruro de carbono y bromuro de metilo; utilizados ampliamente como refrigerantes, agentes espumantes, propelentes en aerosoles, solventes y fumigantes, su producción y consumo fue restringida por el Protocolo de Montreal del año 1987. Si bien los óxidos de nitrógeno y las emanaciones volcánicas también perjudican a la capa de ozono, una idea generalizada que tienen los alumnos de diferentes niveles de instrucción es que las emisiones de la combustión de combustibles fósiles (CO_2) son causales del deterioro de la capa de ozono (Potts et. al, 1996). Esta idea, usualmente reforzada por la prensa (Figura 4), debe ser esclarecida por el profesorado puesto que, esas emisiones solo contribuyen al aumento del efecto invernadero y no se relacionan con la reducción de la capa de ozono.

Figura 4. Información proporcionada por un periódico.

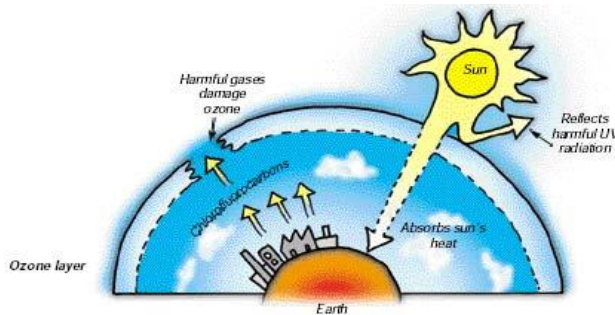


Las emisiones de contaminantes que expulsan los automóviles ocasionan graves daños a la capa de ozono.

Las sustancias destruyen la capa de ozono desde el punto geográfico dónde son emitidas.

Los clorofluorocarbonos (CFCs), al igual que otras SAO, son moléculas muy estables que poseen una vida media de entre 40 y 150 años (Molina y Rowland, 1974), se mezclan en toda la baja atmósfera y al no ser solubles en agua, se difunden hasta alcanzar la capa de ozono dónde por acción de la radiación ultravioleta del sol sus moléculas sufren una fotodisociación liberando un átomo de cloro que actúa como catalizador de la destrucción del ozono. Como la mayor reducción de los niveles de ozono se produce sobre el Polo Sur debido a una compleja combinación de reacciones químicas y condiciones meteorológicas, los alumnos suelen pensar que el agujero de la capa de ozono se encuentra ubicado sobre el lugar geográfico dónde los CFCs son emitidos, evidenciando una dificultad para pensar en moléculas que se trasladan por toda la atmósfera (Kriner et al. 2003). En un estudio efectuado con alumnos de primaria, Christidou y Koulaidis (1996) detectaron que el 58 % de los mismos, piensa que los gases destruyen al ozono localmente, así, ilustraciones como las presentadas mediante las figuras 5 y 6 ponen en evidencia esta preconcepción, sin tener en cuenta los movimientos atmosféricos que mezclan y trasladan a las sustancias químicas aun siendo más pesadas que el aire.

Figura 6. Los CFC destruyen la capa de O₃ desde el punto geográfico dónde son emitidos.



El sol como fuente de radiación perjudicial para el planeta y la vida

Aunque el sol constituya la fuente de luz y energía que permite la vida en el planeta Tierra, representarlo como algo dañino es una de las ilustraciones más frecuentes (Figuras 7, 8 y 9), los alumnos no solo tienen dificultades para diferenciar los tres componentes principales de la radiación solar sino que además, desconocen la subdivisión de la radiación ultravioleta en UV-A, UV-B y UV-C a la cual se considera perjudicial en su conjunto, sin tener en cuenta que aún a concentración normal de ozono estratosférico, junto a la radiación UV-A llega a la superficie terrestre una pequeña proporción de radiación UV-B imprescindible para la síntesis de la vitamina D. Frente a la dificultad que tienen los estudiantes en relativizar los conceptos (Kriner et al. 2003) presentar ilustraciones desde la dicotomía de lo bueno y lo malo es enfatizar ese pensamiento extremo.

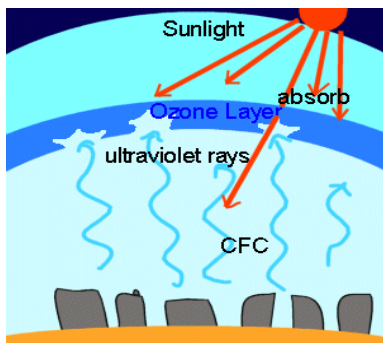


Figura 5

Figura 7. Un sol desafiante tras la capa de ozono.



Figura 8. Un sol malvado atacando tanto al hombre como a animales y vegetales.

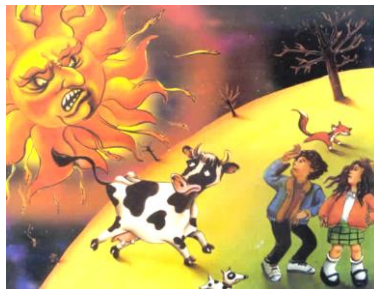
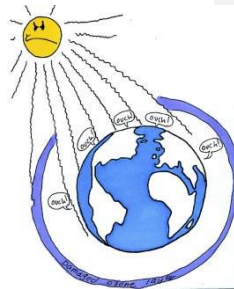


Figura 9. El sol causando daño a través del agujero de ozono.



El ozono estratosférico como un contaminante medioambiental

Existen dos “ozonos” desde el punto de vista de sus efectos y ubicación en la atmósfera, el estratosférico que constituye la capa de ozono y el superficial o troposférico, que es un contaminante formado a partir de complejas reacciones entre precursores químicos emanados de las industrias y del tráfico vehicular. No sólo los alumnos, sino una parte considerable de estudiantes de Magisterio no tiene clara la existencia de un ozono como contaminante (Dove, 1996). El hablar de un ozono “bueno” y de otro “malo” sin especificar mecanismos de formación ni ubicuidad a nivel de la atmósfera puede llevar a pensar, por ejemplo, como muestra la figura 10, que el ozono estratosférico puede descender a nivel superficial o que, como expresa el estudio de Boyes y Stannisstreet (1993) alumnos de entre 11 y 15 años consideran al ozono superficial como uno de los factores que contribuyen al calentamiento global de la Tierra.

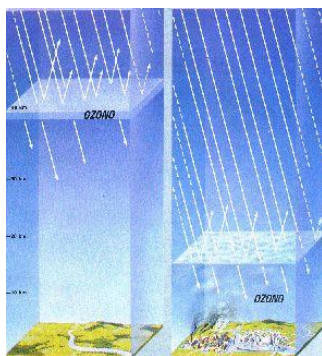


Figura 10

CONCLUSIONES

Numerosas imágenes que se muestran en Internet sobre la capa de ozono y su debilitamiento contribuyen a establecer y reforzar concepciones alternativas en los estudiantes.

Las imágenes obtenidas en las webs consultadas confirman los supuestos de partida recogidos en los criterios de análisis considerados en este trabajo.

Por todo ello, los resultados obtenidos demandan un estudio experimental con estudiantes para constatar la influencia de estas imágenes en sus preconcepciones sobre el ozono estratosférico y su problemática

Bibliografía

- Andersson, B. y Wallin, A. 2000. Student's understanding of the greenhouse effect, the Societal consequences of reducing CO₂ emissions and the problem of ozone layer depletion. *Journal of Research in Science Teaching*. 37 (10), 1096-1111.
- Boyes, E. y Stanisstreet, M. 1993. The Greenhouse effect: children's perceptions of causes, consequences, and cures. *International Journal of Science Education*. 15(5), 531-552.
- Boyes, E. y Stanisstreet, M. 1994. The ideas of secondary school children's concerning ozone layer. *Global Environmental Change*. Vol 4. 317 – 330
- Boyes, E., et al. 1995. Trainee primary teachers' ideas about the ozone layer. *Environmental Education Research*, 1(2), 133-145
- Boyes, E. y Stanisstreet, M. 1997. Children's models of understanding of two major global environmental issues (ozone layer and greenhouse effect). *Research in Science and Technological Education*, 15(1), 19-28.
- Boyes, E. y Stanisstreet, M. 1998. High school students' perceptions of how major global environmental effects might cause skin cancer. *Journal of Environ. Education*. 29 (2) 31-36.
- Boyes, E.; Stanisstreet, M.; Papantoniou, V. 1999. The ideas of Greek high schools' students about the ozone layer. *Science Education* 83 (6) 724-737.
- Christidou, V. y Koulaidis, V. 1996. Children's models of the ozone layer and depletion. *Research in Science Education*. 26(4), 421-436.
- Dove, J. 1996. Student teacher understanding of the greenhouse effect, ozone layer depletion and acid rain. *Environmental Education Research*. 2(1). 89-100.
- Fisher, B. 1998. There's a hole in my greenhouse effect. *School Sci. Review*. 79. 93-99.
- Koulaidis, V. y Christidou, V. 1999. Models of students' thinking concerning the greenhouse effect and teaching implications. *Science Education*. 83. 559-576.
- Kriner, A.; Castorina, J y Cerne, B. 2003. El adelgazamiento de la capa de ozono: algunos obstáculos para su aprendizaje. *Revista electrónica de enseñanza de las ciencias*. 2 (2).
- Leighton, J. y Bisanz, G. 2003. Children's and adults' knowledge and models of reasoning about the ozone layer and its depletion. *Int. Journal of Science Education*. 25 (1). 117-139.
- Molina, M. y Rowland, F. (1974). Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine autocatalyzed destruction of ozone. *Nature*, 249. 810-812.
- Potts, A., et al. 1996. Children's ideas about the ozone layer and opportunities for physics teaching. *School Science Review*, 78(283), 57-62.
- Summers, M.; Kruger, C.; Childs, A. 2001. Understanding the science of environmental issues: development of subject knowledge guide for primary teacher's education. *International Journal of Science Education*. 23 (1). 33-53.

Referencias WEB de Figuras:

- Figura 1: <http://www.ine.gob.mx/dgicurg/climatico/images/big1.gif>.
- Figura 2: <http://www.procarcare.com/images/shar/encyclopedia/88520G1.gif>.
- Figura 3: <http://www.discovery.panasonic.co.jp/en/lab/lab04ref/images/refl040301.gif>.
- Figura 4: <http://www.elsalvador.com/hablemos/2004/040404/040404-6.htm>.
- Figura 5: <http://www.okiu.ac.jp/Language/contest/02/12/ozone.gif>.
- Figura 6: <http://www.birdlife.org.za/resources/sustainable/Air/chlorofluoro.jpg>.
- Figura 7: http://hq.unep.org/ozone/slideshow/pages/ozone-cartoons_05_0001.jpg.htm.
- Figura 8: <http://www.rolac.unep.mx/ozonoinfantil/html/ozonita/oz06.htm>.
- Figura 9: http://hq.unep.org/ozone/slideshow/pages/ozone-cartoons_09_0001.jpg.htm.
- Figura 10: http://www.astrored.org/contenidos/doc/matias_dominguez/ozono3.jpg.

GENERACIÓN DE MÓDULOS DE EDUCACIÓN AMBIENTAL PARA EDUCACIÓN PARVULARIA

Leslie Vidal Jiménez¹, Laura B. Reyes Sánchez², Tatiana Vidal Jiménez³

¹⁻⁴ Facultad de Ingeniería Agrícola, Depto. Agroindustrias, Universidad de Concepción, Casilla 537, Chillán, Chile. E-mail: lvidal@udec.cl, ²Facultad de Estudios Superiores, Depto. de Química e Ingeniería Agrícola, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 379 C.P. 54740, Cuautitlán - Izcalli, México. E-mail: lbrs@servidor.unam.mx, ³⁻⁴ Facultad de Agronomía, Depto. Producción Vegetal, Universidad de Concepción, Casilla 537, Chillán, Chile. E-mail: tvidal@udec.cl, ⁴ Area de Ciencias, Colegio Alemán de Chillán, Casilla 570, Chillán, Chile. E-mail: camail@ctcinternet.cl

Abstract

The purpose of this project is to propitiate the progressive and actively appropriation for the children, of their natural and cultural environment, considering their multiple relationships and interdependences. This means to enrich, expand, and then deepen by means of the learning, the infantile experiences that promote discovering, to know, understand, explain and interpret the reality, recreating it and transforming it by means of the representation and the creation. In order to carry out the project, and with the purpose of making distinctions with sense for the learning of the children, they think about five nuclei of study that approach a wide and complex field of knowledge: Basic concepts related with environmental education, The life in the planet Earth, The global environmental problems, The national environmental problems and toward an ecological society: an action plan for the School. The presentation modality will be the construction of modules, which will be elaborated by high school students, and they will be supervised by professors of the Sciences Area in the German School of Chillán, Chili, and advised externally by professionals of the University of Concepción, Chili, and the National Autonomous University of Mexico, Mexico.

Key words: Environmental education, transversal axis, interdisciplinary learning, cognitive proposal

Introducción

La Educación Ambiental más allá de preocuparse por problemas puntuales relacionados con nuestro medio ambiente nos propone una serie de desafíos en el campo de los valores y actitudes del sistema formal de educación. Por tanto, no puede ser una asignatura más, es un eje, tema o área transversal, es decir, debe ser una meta común a todas las áreas.

La educación en un área transversal implica una serie de factores que no están contemplados en una educación tradicional, cuyo objetivo es la repetición y reproducción de conocimientos aceptados en las disciplinas.

Así la Educación Ambiental ha de enfrentarse a la construcción de una estructura que le permita al alumno "tomar decisiones autónomas en el seno de la comunidad, con respecto a los problemas ambientales".

El docente en este caso debe enseñar a desarrollar competencias que le permitan resolver problemas ambientales para lo cual es la solución no está en los libros, sino en la aptitud para trabajar en equipo, la capacidad de iniciativa y la de asumir riesgos.

No sólo se aprenden en el colegio; resultan también del empeño y desempeño del alumno que por sus cualidades adquiridas subjetivas, combina los conocimientos teóricos y los prácticos que lo llevan a adquirir la capacidad de comunicarse, de trabajar con los demás, de afrontar y solucionar conflictos, de mejorar la aptitud para las relaciones interpersonales.

Para la Educación Ambiental es un reto el desarrollo de la creatividad, pero al mismo tiempo es el marco adecuado para lograrlo debido a la necesidad de trabajar con proyectos concretos.

En tal sentido, el desarrollo de una actitud ecológica sin dudas que se inicia en el párvulo, derivándose de ello un conjunto de posibles objetivos y situaciones que pueden nutrir un currículo que desee enfatizar estos aspectos.

De hecho, ha surgido en la última década en Chile una serie de propuestas curriculares que están tratando de incorporar esta base, aunque aún se observa la necesidad de una mayor sustentación conceptual específica. Es importante que desde que el niño nace se potencien sus capacidades de

exploración activa, incorporando a su ámbito de descubrimiento objetos “atractivos” y pertinentes de su medio natural y cultural, sin afectar su seguridad.

La acción directa y la experiencia personal son insustituibles en este periodo. Los niños deben tener múltiples y variadas oportunidades de observar, explorar e investigar una amplia gama de objetos y fenómenos que ocurren en su entorno natural inmediato.

Es relevante propiciar en el niño un interés creciente por ampliar la comprensión del mundo, de los fenómenos y de los seres vivos que lo rodean, dándole la oportunidad de escoger de acuerdo a sus inquietudes personales o de grupo entre diferentes actividades.

Para ello se les debe plantear desafíos, de acuerdo con su edad, de mayor complejidad, entregándoles instrumentos y materiales atractivos, y teniendo una actitud activa para guiar sus descubrimientos e intencionar sus aprendizajes.

La relación activa de los niños con el medio influye en importantes procesos del pensamiento que se relacionan con la expansión de las capacidades cognitivas que le permiten explorar activamente, dimensionar progresivamente el tiempo y el espacio, utilizar técnicas e instrumentos para ampliar sus conocimientos, resolver problemas, cuantificar la realidad, buscar soluciones a problemas cotidianos, plantearse hipótesis y explicaciones sobre lo que sucede a su alrededor, como así mismo inventar, disentar y actuar sobre los objetos del entorno.

Del mismo modo, influye significativamente en fortalecer capacidades afectivas y valorativas fundamentales tales como la capacidad de asombro, la sensibilidad, el interés por la conversación y cuidado del medio ambiente y el respeto por la creación y diversidad cultural.

El propósito de este proyecto es propiciar que los niños se apropien progresiva y activamente de su medio natural y cultural, considerando sus múltiples relaciones e interdependencias.

Esto significa enriquecer, expandir y luego profundizar mediante el aprendizaje, las experiencias infantiles que potencian el descubrir, conocer, comprender, explicar e interpretar la realidad, recreándola y transformándola mediante la representación y la creación.

Para llevar a cabo el proyecto, y con el propósito de hacer distinciones con sentido para el aprendizaje de los niños, se plantean cinco núcleos de aprendizajes que abordan un amplio y complejo campo de conocimientos: Conceptos básicos relacionados con Educación Ambiental, La vida en el planeta Tierra, Los problemas ambientales globales, Los problemas ambientales nacionales y Hacia una sociedad ecológica, un plan de acción para el Colegio.

La modalidad de presentación será la construcción de módulos, los cuales serán elaborados por alumnas y alumnos de Enseñanza Media, y estarán supervisados por los profesores del Área de Ciencias del Colegio Alemán de Chillán (Chile) y asesorados externamente por profesionales de la Universidad de Concepción (Chile) y la Universidad Nacional Autónoma de México (México).

Materiales y Métodos

El proyecto Generación de Módulos de Educación Ambiental para Educación Parvularia consistió en generar material educativo para la Enseñanza Pre-básica que incluyó los niveles de *pre-prekindergarten* (3 años), *pre-kindergarten* (4 años) y *kindergarten* (5 años).

El material educativo contempló la construcción de módulos los cuales abordaron diferentes temas ambientales pertinentes a cada nivel y de acuerdo con las Bases Curriculares de la Educación Parvularia de Chile.

Los módulos fueron elaborados por alumnas de Enseñanza Media, y supervisados por los profesores del Área de Ciencias del Colegio Alemán de Chillán y asesorados externamente por profesionales de la Universidad de Concepción, y la Universidad Nacional Autónoma de México.

Los temas seleccionados involucraron cinco núcleos de aprendizaje. Estos son.

1. Conceptos básicos relacionados con Educación Ambiental
2. La vida en el planeta Tierra
3. Los problemas ambientales globales
4. Los problemas ambientales nacionales
5. Hacia una sociedad ecológica, un plan de acción para el Colegio

La modalidad de presentación del material por módulos incluyó una guía para la Educadora de Párvulos y una guía para el alumno.

La diagramación final de los módulos se realizó atendiendo al núcleo de aprendizaje privilegiando conjuntos de transparencias, actividades de laboratorio, visitas a terreno y empaquetamiento de la información en CD-ROOM, entre otros.

Para la exploración del medio es fundamental favorecer la realización de variadas propuestas didácticas, dado que pretende ser un instrumento de ayuda, y para que ella sirva a la realización de una tarea creadora las actividades a realizar deben ser claramente planificadas y coordinadas con anticipación. Entre ellas, se encuentran: colecciones de piedras, tierras, hojas semillas, o bien, en relación con insectos, arácnidos, reptiles, peces, caracoles y vegetales, entre otros. Es necesario promover el respeto por los seres vivos y la naturaleza en general, de manera de no dañarla. Por lo tanto, se sugiere aprovechar los elementos que han cumplido su ciclo de vida, y desarrollar ambientes como terrarios, acuarios, invernaderos, u otros adecuados para aquellos seres o vegetales que vivan en ellos.

Resultados y Discusión

La necesidad de Generar Módulos de Educación Ambiental para Educación Parvularia se debe a la urgente necesidad de incorporar en el Área Prebásica la integración de las Ciencias Básicas con un fuerte componente ambiental, dado que en este nivel se deben establecer relaciones identificando procesos e interdependencias con el entorno inmediato, sus elementos y fenómenos; desarrollando actitudes indagatorias, la capacidad de asombro y de aprender permanentemente, a través de la exploración activa y consciente según sus intereses de diverso tipo

Asimismo, el material elaborado permitirá:

- Fomentar y potenciar el interés por comprender el entorno
- Favorecer la comprensión de las interdependencias que existen y cómo afectan los ambientes inadecuados a toda la cadena de vida: aguas contaminadas-peces contaminados-personas enfermas.
- Favorecer el conocimiento de estrategias de cuidado, conservación y desarrollo del medio tales como el reciclaje
- A partir de visitas de terreno se promuevan actividades de recolección de elementos naturales y de la acción del ser humano
- A la educadora de párvulos guiar y reforzar pedagógicamente los logros y avances, formulando nuevas preguntas, respondiendo a sus inquietudes, entregando nuevos elementos y los ayude a persistir en sus experimentos, exploraciones y descubrimientos

Referencias

- Colin A. R. 1995. "Ciencia Explicada".
Congreso nacional de Educación Parvularia. 2003. "Por los niños que nos miran". Revista Maestra Jardínera. Editorial Edíba, Santiago de Chile.
Gómez y Reyes-Sánchez. 2004. La educación ambiental, imprescindible en la formación de nuevas generaciones. *TERRA Latinoamericana*. **22**, 515-522.
Ministerio de Educación de Chile. 2001. "Bases Curriculares de la Educación Parvularia. Gobierno de Chile, Santiago.
Peralta, E. V. 1996. "El currículo en el Jardín Infantil". Editorial Andrés Bello. Chile, 3ªedn.

Sección XI. Química Verde y Ambiente

ÁLVAREZ TOLEDANO, C., G. MENDOZA, A. FLORES, H. CANTÓN y J. G. PENIERES: Síntesis de <i>ε</i> -caprolactama mediante la filosofía de la Química Verde	537
BARCELÓ QUINTAL, M., J. A. MANZANILLA, R. RENDÓN y J. FLORES: Degradación abiótica del Metilparatión plagicida organofosforado: Estudio químico con catalizadores metálicos y fotoquímico en presencia de sensibilizadores.....	543
BARDAJÍ, E. y G. ALBESA: Nuevos materiales de corcho químicamente modificado	551
MESTRES QUADRENY, R.: Química sostenible: Una química para la calidad ambiental.....	557
NOGUEZ CÓRDOVA, M. O., M. I. NICOLÁS, H. RÍOS, R. MIRANDA y A. CABRERA: Síntesis de <i>bis</i> -Biginelli en el contexto de la Química Verde	565
PENIERES CARRILLO, J. G., F. GARCÍA, J. G. GARCÍA, J. M. ACEVES y C. ÁLVAREZ TOLEDANO: Obtención de un compuesto anticancerígeno empleando diferentes formas de energía	573
PÉREZ, L., A. PINAZO, M. T. GARCÍA y M. R. INFANTE: Lipoaminoácidos derivados del glicerol	579
VELASCO BEJARANO, B., G. MARTINES, R. MIRANDA y M. MARTÍNEZ: Ciclación intramolecular de lactonas sesquiterpénicas mediante el uso de una arcilla: Una opción verde	587
VILCHIS ARGUETA, M. B., E. HERNÁNDEZ, C. ARTEMISA, R. C. OSNAYA, G. A. ARROYO y R. MIRANDA: Manual de prácticas de laboratorio de Química orgánica verde y a microescala.....	593

SÍNTESIS DE ϵ -CAPROLACTAMA MEDIANTE LA FILOSOFÍA DE LA QUÍMICA VERDE

Cecilio Álvarez Toledano¹, Guillermo Mendoza Hermida², Alejandra Flores Trevilla²,
Hugo Cantón Cázeres², José Guillermo Penieres Carrillo²

¹Instituto de Química-Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior-Ciudad Universitaria, México D.F., C.P. 04510, México. ²Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Sección de Química Orgánica, Avenida 1 de mayo s/n, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, C.P. 54740, México. Email: cecilio@servidor.unam.mx.

Abstract.

ϵ -Caprolactam is obtained under green chemistry postulates, using a Mexican bentonitic clay as catalyst, reagent support and reaction media (solvent free conditions) and employing infrared, microwaves, thermal or ultrasound energies. According with the obtained results, the title compound is also obtained in good conversion percentages by reusing a sample of the bentonite by means of infrared energy.

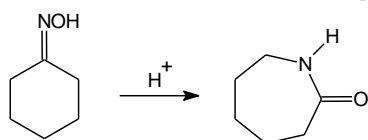
Key words: Caprolactam, synthesis, green chemistry, bentonite.

Introducción.

En las últimas décadas se han venido alcanzando interesantes e importantes aplicaciones del polímero de la ϵ -caprolactama, llamado nylon-6, no solamente en la industria textil, que es en donde tiene su principal aplicación, sino también en la industria de maquilado de partes mecánicas que se utilizan en diferentes áreas industriales, como en la siderúrgica, en la del papel, en la sección de embotellamiento de refrescos, así como en el hilado de llantas para automóviles, entre otras.

Recientemente, la síntesis química de la ϵ -caprolactama se ha podido realizar en forma adecuada mediante diferentes estrategias, como por ejemplo a partir del ácido 6-aminocaproico previamente soportado en zeolita, sílicagel o alúmina, usando tolueno como disolvente, con tiempos de reacción de 20 horas y rendimientos de reacción que van del 45 al 85 % (1), aunque la gran mayoría de los métodos parten de la oxima de la ciclohexanona, la que por catálisis ácida da lugar a la formación de la ϵ -caprolactama (2,3), Esquema 1, mediante un proceso químico conocido como transposición de Beckmann (4).

Esquema 1. Transposición de Beckmann de la ϵ -caprolactama



También, se ha informado que, partiendo de la ciclohexanona, hidroxilamina y ácido sulfúrico se lleva a cabo la formación de la ϵ -caprolactama con un 70 % de rendimiento, con la formación *in situ* de la oxima de la ciclohexanona (5).

Por otro lado, desde hace 25 años nuestro grupo de investigación ha realizado diferentes reacciones orgánicas empleando una arcilla bentonítica (un hidroxialuminosilicato laminar, con característica ácidas de Brønsted-Lowry y de Lewis, y de bajo costo comercial) de origen mexicano como catalizador, soporte de reactivos y, más recientemente, como medio de reacción para reacciones que se realizan en ausencia de disolventes.

De forma adicional, hemos estudiado diversas reacciones sustituyendo la energía térmica convencional por otras formas energéticas, como infrarrojo, microondas y ultrasonido (6). Generalmente, bajo este sinergismo bentonita/energía no convencional se han logrado reacciones más

rápidas, más selectivas, con buenos rendimientos de reacción y con un trabajo experimental más sencillo, que muchas veces se remite al filtrado de la mezcla de reacción para obtener los productos deseados.

En la presente comunicación presentamos los resultados obtenidos, primero, para la síntesis de la ϵ -caprolactama empleando diferentes fuentes de energía (infrarrojo, microondas, térmica y ultrasonido) partiendo de la ciclohexanona y clorhidrato de hidroxilamina en presencia de una arcilla bentonítica y sin el empleo de disolventes en la mezcla de reacción. Posteriormente, se presentan los resultados acerca del reuso de una misma muestra de arcilla bentonítica para la generación de la ϵ -caprolactama, empleando energía de infrarrojo y en ausencia de disolventes.

Parte experimental.

A) Obtención de la ϵ -caprolactama. En un matraz de bola se colocan 9 gramos de la arcilla bentonítica, tomados de su presentación comercial y sin tratamiento previo, 2 mmol de ciclohexanona y 3 mmol de clorhidrato de hidroxilamina. La mezcla de reacción se irradia con energía térmica, empleando una canastilla de calentamiento conectada a un reóstato a su máxima potencia, en intervalos de 3 minutos cada uno hasta no observar cambio significativo en la formación de la ϵ -caprolactama (30 minutos) por cromatografía en capa fina utilizando una muestra comercial de la misma. Así, la mezcla de reacción se extrae con acetona, se filtra y el filtrado se concentra. La ϵ -caprolactama se purifica por cromatografía en columna empleando diferentes gradientes de hexano-acetato de etilo. El compuesto puro se identifica mediante técnicas espectroscópicas de Espectrofotometría de Infrarrojo (equipos Perkin Elmer 283B y Nicolet FT 55X) y de espectrometría de masas acoplado a cromatografía de gases (equipo Hewlett Packard 5985 B GC/MS).

B) Obtención de la ϵ -caprolactama empleando diferentes fuentes de energía. En un experimento típico, bajo la metodología mencionada anteriormente, añadiendo o no un compuesto básico (carbonato de sodio o bicarbonato de sodio), la mezcla de reacción se irradia con energía de infrarrojo (lámpara de infrarrojo marca OSRAM de 250W, 125V de uso comercial conectada a un reóstato de 120V y 50/60Hz), energía de microondas (horno doméstico giratorio marca Samsung modelo MW4700W y 250MHz, a su máxima potencia), energía térmica o energía de ultrasonido (equipo de bayoneta *High Intensity Ultrasonic Processor* modelo GE600, serie 17115F, 600W, 120V y 20Hz). Después de 30 minutos de reacción, en intervalos de 3 minutos cada uno, la mezcla de reacción se trabaja como se indicó anteriormente. De cada mezcla de reacción se toman alícuotas equivalentes y se analizan en un cromatógrafo de gases (equipo Hewlett Packard 5890, columna capilar de metilfenilsilicio al 5% de 25 m de longitud, empaque de 1.05 micras y 0.32 mm de ancho, con integrador HP 3392a y detector de ionización de llama) para la cuantificación de componentes de la mezcla.

C) Reuso de una misma muestra de arcilla para la obtención de la ϵ -caprolactama. Se sigue el procedimiento general mencionado en el apartado B), utilizando solamente energía de infrarrojo. Además de emplear 9 g de arcilla, también se emplean 3 g de la misma para realizar las comparaciones correspondientes. En ambos casos la arcilla se activa a una temperatura de 150 °C, empleando una estufa de laboratorio, antes de su empleo. Las muestras de arcilla para reuso se secan a temperatura ambiente (TA) o a 150 °C (T150).

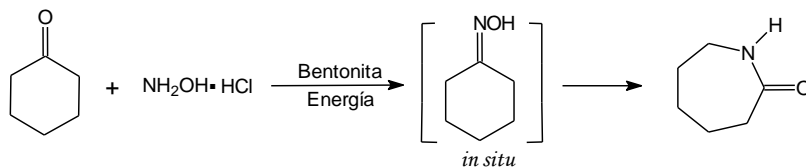
Resultados y discusión.

Inicialmente, se logró determinar la obtención de la ϵ -caprolactama, Esquema 2, empleando una arcilla bentonítica como catalizador y medio de reacción (ausencia de disolventes en la mezcla de reacción). Una vez purificado el producto de reacción obtenido en esta primera etapa, fue sometido a un análisis espectroscópico. El espectro de infrarrojo y el de espectrometría de masas muestran bandas y picos, respectivamente, idénticos a los espectros obtenidos de una muestra original de ϵ -caprolactama. Esta nueva metodología demuestra ser más benigna para el entorno ecológico ya que considera el empleo de un catalizador sólido, menores tiempos de reacción, no uso de disolventes durante las reacciones y buenos rendimientos de reacción.

Posteriormente, al realizar pruebas de viabilidad para la obtención de la ϵ -caprolactama con diferentes fuentes de energía, se observó que la generación de la lactama ocurría, en algunos casos, con

bajos porcentajes de conversión. Resultados similares se obtuvieron cuando se incrementó el carácter ácido de la mezcla de reacción al agregar diferentes concentraciones de ácido clorhídrico, favoreciendo así la reacción de transposición de Beckmann esperada.

Esquema 2. Reacción general para la síntesis de ϵ -caprolactama con diferentes fuentes de energía.



Por lo anterior se decidió disminuir el carácter ácido de la mezcla de reacción añadiendo diferentes concentraciones de un compuesto básico, hasta alcanzar los siguientes valores de pH: NaOH (pH = 12); Na_2CO_3 (pH = 9); NaHCO_3 (pH = 7). Bajo estas condiciones, se determinó claramente que con el uso de NaOH no se lograba la formación de la ϵ -caprolactama. Sin embargo, con el empleo de las otras dos bases, los resultados obtenidos fueron positivos, como se muestra en la Tabla 1, a un tiempo de reacción de 30 minutos.

En base a estos resultados y a los postulados de la Química Verde, finalmente decidimos aplicar esta nueva metodología sintética para la formación de la ϵ -caprolactama bajo una estrategia aún más benigna en el sentido ecológico, considerando el reúso de una misma muestra del material catalítico empleado, hasta que su actividad desaparezca o disminuya apreciablemente, y sin el empleo de los compuestos básicos requeridos anteriormente.

Así, se logró determinar que cuando la arcilla bentonítica usada se activa previamente a una temperatura de 150 °C, su actividad catalítica se incrementa. Los resultados iniciales encontrados nos llevaron a considerar el no uso de carbonato de sodio o bicarbonato de sodio en las siguientes reacciones.

Un segundo criterio considerado en esta parte fue el de utilizar dos cantidades diferentes de la arcilla bentonítica, en cantidades de 3 y 9 gramos. Como tercera variable se incluyó la forma de secado de la arcilla previamente usada, siendo dos las formas para hacerlo: secado a temperatura ambiente (TA) y secado a 150 °C (T150).

Los resultados generados para un total de 10 reacciones de reúso de la arcilla con esta nueva metodología ecológica se muestran en la Tabla 2, así como en la Gráfica 1.

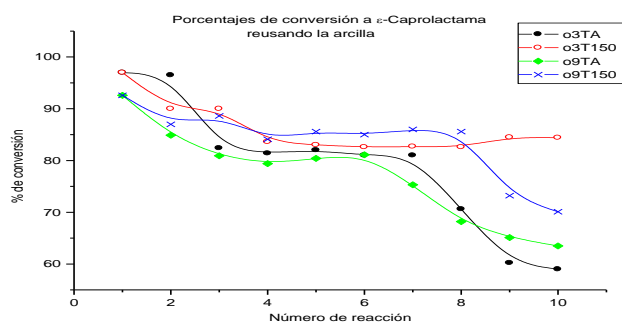
Tabla 1. Máxima conversión a ϵ -caprolactama empleando diferentes fuentes de energía

Energía	Base	% Conversión a ϵ -caprolactama		
		Ciclohexanona	Oxima	ϵ -Caprolactama
Infrarroja	Ninguna	24	0	76
	Na_2CO_3	62	0	38
	NaHCO_3	8	0	92
Microondas	Ninguna	94	1	5
	Na_2CO_3	55	0	45
	NaHCO_3	89	1	10
Térmica	Ninguna	59	0	41
	Na_2CO_3	48	2	50
	NaHCO_3	49	0	51
Ultrasonido	Ninguna	96	3	0
	Na_2CO_3	55	42	3
	NaHCO_3	43	53	3

Tabla 2. Porcentajes de conversión a ϵ -caprolactama reusando la arcilla

No. De Reacción	% Conversión a ϵ -caprolactama			
	3TA	3T150	9TA	9T150
1	97.0	97.0	92.6	92.6
2	96.5	90.0	84.9	87.0
3	82.4	90.0	80.9	88.6
4	81.4	83.6	79.4	84.1
5	82.0	83.0	80.4	85.6
6	81.0	82.6	81.1	85.0
7	81.0	82.7	75.3	86.0
8	70.6	82.6	68.2	85.6
9	60.2	84.5	65.1	73.2
10	59.0	84.4	63.5	70.1

Gráfica 1.



Conclusiones.

Se presenta una diferente metodología ecológica para la síntesis de la ϵ -caprolactama con buenos resultados en los porcentajes de conversión cuando se emplea energía de infrarrojo.

Además, los resultados en el reúso de la arcilla bentonítica muestran que el uso de la arcilla activada desde el inicio de las reacciones y, secada a la temperatura de su activación favorece la generación de la ϵ -caprolactama empleando energía de infrarrojo,

Referencias.

1. Ogawa, H., Nozawa, K., Ahn, P., *Chem. Commun.*, **1993**, 1393.
2. Farben, I., *Org. React.*, **1960**, *11*, 31.
3. Sato, H., Hirose, K., Nakamura, Y., *Chem. Lett.*, **1993**, 1987.
4. Beckmann, E., *Ber.*, **1886**, *19*, 988.
5. Novotny, A., *Chem. Abstr.*, **1952**, *46*, 6668.
6. Miranda, R., Arroyo, G., Penieres, G., Salmón, M., Cabrera, A., Álvarez, C., Delgado, F., *Res. Trends: Trends in Heterocyclic Chem.*, **2003**, *9*, 195.

DEGRADACIÓN ABIÓTICA DEL METILPARATIÓN, UN PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO. ESTUDIO QUÍMICO EN PRESENCIA DE CATIONES METÁLICOS Y FOTOQUÍMICO EN PRESENCIA DE SENSIBILIZADORES

Manuel H BARCELÓ QUINTAL¹, José A. MANZANILLA CANO¹, Reyna B. RENDÓN OSORIO¹, Julio FLORES RODRÍGUEZ².

¹Universidad Autónoma de Yucatán. Facultad de Química. Departamento de Química Analítica. Calle 41 # 421, Col. Industrial. Mérida, Yucatán, CP 97150. Tel. +52 (999) 922 5716 Ext. 116, Fax. +52 (999) 922 5708. email: bquintal@tunku.uady.mx.

²Departamento de Ciencias Básicas, UAM-Azcapotzalco, Avenida San Pablo 180, colonia Reynosa, 02200 México, D.F., México.

Abiotic degradation of methylparathion, an organophosphorus pesticide, chemical study in presence of metallic cations and photochemical study in presence of sensitizers.

Abstract:

The abiotic degradation of methylparathion was studied, through two routes (pathways): metallic cations catalyzed acid hydrolysis and photolysis in presence of humic and fulvic acids, which is useful information in understanding the fate of this pesticide in an aqueous medium. Differential pulse polarography and ultraviolet-visible spectrophotometry were employed as analysis methodologies.

Acid hydrolysis in presence of Cu(II), Zn(II), Fe(III) and Ca(II). Methylparathion degradation was observed, in presence of the cations Cu(II), Zn(II) and Fe(III) at a pH range of 2-7. At all pH values, the hydrolysis kinetic of the pesticide was first order and k values ranged between 5.5×10^{-5} and $1.17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Paranitrophenol appeared as the only electroactive product, and the results suggest that methylparathion hydrolysis catalyzed by Cu(II), was via a nucleophilic attack, and by Zn(II), was via an electrophilic mechanism. On the other hand, Ca(II) is not electroactive, and this cation was studied by electrode selective ion potentiometry, in presence of methylparathion and paranitrophenol, at pH range of 5-8.

Photochemical degradation of methylparathion in presence of humic and fulvic acids. Photochemical degradation of methylparathion in presence of humic and fulvic acids in buffered and unbuffered media, at a pH range of 2-7, was first order. Quantum yield (ϕ) of the photolysis of methylparathion in presence of humic acid was $\phi = 0.08 \pm 0.01$, and in presence of fulvic acid was $\phi = 1.91 \pm 0.01$.

Key words: methylparathion, hydrolysis, photolysis, paranitrophenol, sensitizers.

Introducción

El conocimiento sobre el uso de plaguicidas y los problemas de salud y ecológicos asociados a ellos es prioritario en el sector salud. En el futuro el uso de los plaguicidas incrementará y las problemáticas mencionadas se pueden abordar conociendo los factores fisicoquímicos que influyen sobre las rutas y las velocidades de transformación de los plaguicidas en diferentes sustratos, lo que permite establecer modelos de su destino final, es decir en qué condiciones abióticas y/o bióticas se degrada el plaguicida, en cuanto tiempo y cuáles son sus productos de transformación. Dos rutas de transformación abiótica importantes de los plaguicidas son la hidrólisis y la fotólisis. Manzanilla y colaboradores han estudiado las reacciones de degradación del metilparatión a través de estas rutas.

En este trabajo se estudió la influencia de cationes metálicos polivalentes y de fotosensibilizadores naturales en la transformación química y fotoquímica del metilparatión un plaguicida organofosforado.

Métodos

Las cinéticas de degradación se siguieron por polarografía diferencial de impulsos (PDI) con un polarógrafo *Radiometer Analytical* modelo MDE150. Como electrodo de trabajo se empleó un electrodo de gotas de mercurio, como electrodo de referencia el sistema Ag^+/AgCl y como electrodo auxiliar un alambre de platino.

Las fotólisis se realizaron irradiando con una lámpara ultravioleta marca *Mineralight* modelo UVGL-58, multibanda: $\lambda = 254$ y $\lambda = 366$ nm.

Los valores de pH se determinaron con un potenciómetro marca *Corning* modelo *pH/ion analyzer* 350 con electrodo combinado de vidrio.

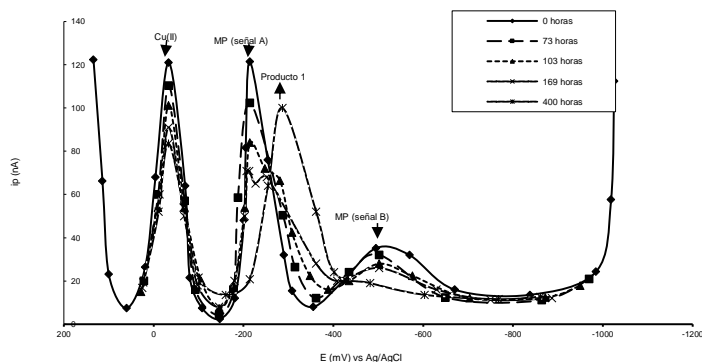
Los espectros UV-Vis para la identificación del fotoproducto se registraron con un espectrofotómetro UV-Vis HP modelo 8452A con arreglo de diodos, con las siguientes especificaciones: velocidad de barrido 190–820 nm en 0.1 s, exactitud de longitud de onda (con un filtro de holmio NIST 20334) ± 2 nm, reproducibilidad de longitud de onda ± 0.05 nm, ancho de banda espectral 2 nm en la región UV-Vis, 1 nm en la región UV; con una celda de cuarzo de 1cm de paso óptico.

Resultados

Efecto del Cu(II) sobre la hidrólisis ácida del metilparatión.

Se realizó el estudio de la cinética de transformación química del metilparatión en presencia del Cu(II) en medio acuoso amortiguado, a los valores de pH 2, 4 y 7. Se observó la aparición de paranitrofenol, como producto de la degradación ácida del metilparatión. La cinética (Figura 1) fue de primer orden con valores de $k = 5.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para pH 2, $5.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para pH 4, y $9.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para pH 7.

Figura 1. Cinética de degradación del metilparatión a pH 2, en presencia de Cu (II).



Efecto del Zn(II) sobre la hidrólisis ácida del metilparatión.

Se estudió la cinética de degradación del plaguicida en presencia de Zn(II) en el intervalo de pH 2 a 7. (Figura 2) Se observó la degradación del plaguicida en el intervalo de pH 2-5. A pH 6 y 7 el Zn(II) precipitó y la hidrólisis del metilparatión no procedió. La reacción fue de primer orden, y los valores de las constantes de velocidad fueron $5.63 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $1.28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $2.18 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $1.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, a los valores de pH de 2, 3, 4 y 5, respectivamente. El único producto electroactivo observado a todos los valores de pH, fue el paranitrofenol.

Efecto del Fe(III) en la transformación química del metilparatión en medio acuoso ácido.

Se estudió la cinética de transformación química del metilparatión en medio acuoso ácido a $\text{pH} \leq 3$ y a $\text{pH} > 3$. Se observó la aparición de un producto electroactivo, como resultado de la degradación ácida del plaguicida. La cinética (Figura 3) fue de primer orden con valores de constante de velocidad de reacción de $1.17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $9.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $1.02 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $5.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y $8.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para los valores de pH 2,3,4,6, y 7 respectivamente.

Los valores de la constante de velocidad de reacción, k , calculados en presencia de cada uno de los metales, se muestran en el Cuadro 1

Figura 2.- Cinética de la hidrólisis del metilparatión-Zn(II) a pH 3.

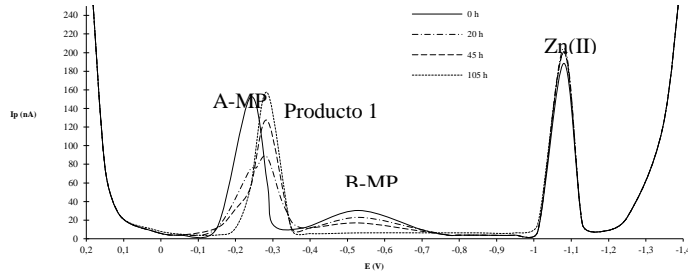
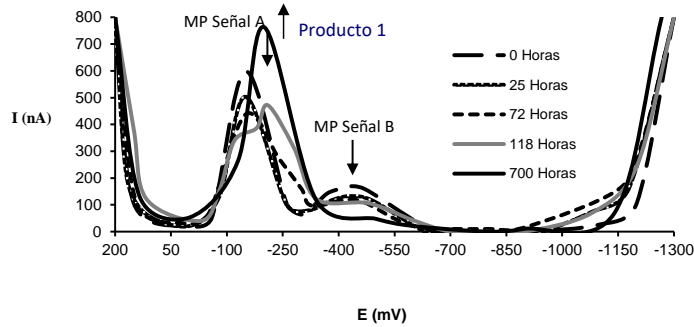


Figura 3. Cinética de la hidrólisis del metilparatión-Fe(III) a pH 2



Cuadro 1. Constantes de velocidad de las reacciones de degradación del metilparatión en presencia de cationes

pH	Cu(II) x 10 ³ s ⁻¹	Zn(II) x 10 ⁴ s ⁻¹	Fe(III) s ⁻¹
2	5.2	5.63	1.17 x 10 ⁻⁴
3		1.28	9.5 x 10 ⁻⁵
4	5.5	2.18	1.02 x 10 ⁻⁴
5		1.7	
6			5.5 x 10 ⁻⁵
7	9.0		8.5 x 10 ⁻⁵

Implementación de un procedimiento de detección y cuantificación de Ca(II) en medio ácido, con potenciometría de ion selectivo.

Se establecieron las condiciones experimentales para llevar a cabo la determinación y cuantificación de Ca(II) en medio ácido, con potenciometría de ion selectivo en presencia de metilparatión y paranitrofenol.

Utilizando un intervalo de concentración 1×10^{-5} M a 1×10^{-3} M de Ca (II) para adecuar las condiciones experimentales al posterior estudio de la degradación del metilparatión (MP) en presencia de Ca (II); se llevó a cabo la detección y cuantificación de Ca (II) en el intervalo de pH 5 – 8, en presencia de una concentración constante (1×10^{-4} M) de metilparatión y paranitrofenol (PNF), para determinar el efecto interferente de ambos compuestos. En el caso del metilparatión la magnitud del efecto interferente

depende de la relación de concentraciones del MP y Ca(II) [MP/Ca (II)] y se magnifica cuando disminuye la concentración del Ca(II). La magnitud del efecto interferente del PNF depende de pH, incrementándose al disminuir éste.

Estudio de la fotodegradación del metilparatión utilizando los sensibilizadores ácido fúlvico y ácido húmico.

El metilparatión 3.0×10^{-5} M en presencia de cada uno de los sensibilizadores de ácido fúlvico 3.0×10^{-5} M y ácido húmico 3.0×10^{-5} M se irradió con luz ultravioleta de longitud de onda de 366 nm en medio ácido acuoso amortiguado y no amortiguado, en el intervalo de pH de 2,0 a 7,0 bajo atmósfera de nitrógeno.

Los ácidos fúlvico y húmico no presentaron señales electroquímicas en las condiciones de trabajo y favorecieron la degradación fotoquímica del metilparatión. Las cinéticas se siguieron con Polarografía Diferencial de Impulsos (P.D.I) y fueron de primer orden con un valor de $k = 5.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para el ácido fúlvico y $k = 1.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para el ácido húmico. En la Figura 4 se muestra la degradación fotoquímica del metilparatión en presencia del ácido fúlvico.

En presencia del ácido húmico y a pH 2 se observó la formación de un fotoproducto electroactivo, en ambos medios y no fue identificado, Figura 5.

Figura 4. Cinética de la degradación fotoquímica del metilparatión en presencia de ácido fúlvico a pH 3.

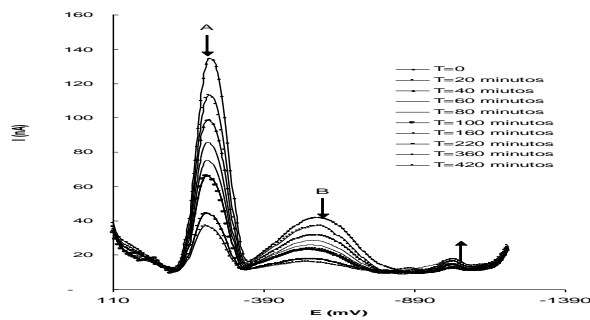
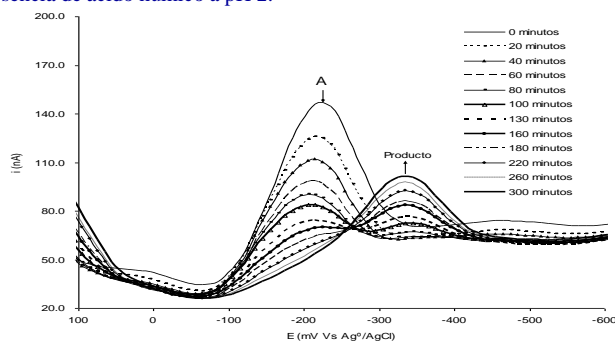


Figura 5. Cinética de la degradación fotoquímica de la señal de reducción del metilparatión en presencia de ácido húmico a pH 2.



CONCLUSIONES

La ruta de degradación del metilparatión en medio ácido, es una reacción de hidrólisis del plaguicida, catalizada por el Cu (II), vía un ataque nucleofílico.

Se propone que la ruta de degradación principal del metilparatión en medio ácido, fue una reacción de hidrólisis del plaguicida, catalizada por el Zn(II), vía un mecanismo electrofílico.

Aunque en la literatura se ha planteado que la degradación de este tipo de plaguicidas en presencia de cationes precipitados está poco favorecida, los resultados obtenidos en este estudio muestran que en el caso de Fe(III) sí hay degradación del metilparatión en medio acuoso ácido.

El ácido fúlvico y el ácido húmico se comportan como fotosensibilizadores en la fotodegradación del metilparatión en los medios amortiguado y no amortiguado, aunque con una cinética lenta.

La reacción de fotodegradación del metilparatión en presencia de ácido fúlvico en medio amortiguado y no amortiguado a pH 2-7 siguió un modelo cinético de primer orden y los valores de k oscilaron entre 2.7 y $8.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

La cinética de la fotodegradación del metilparatión en presencia de ácido húmico es más rápida cuando se realiza en el medio amortiguado, esto indica que el efecto ácido-básico del ácido húmico regula la eficiencia fotocatalítica del sensibilizador y cataliza mejor cuando el pH se encuentra fijo.

Se calculó el rendimiento cuántico de estas fotólisis, con el actinómetro de *Hatchard-Parker* modificado, metilparatión + a. húmico $\phi = 0.08 \pm 0.01$, metilparatión + a. fúlvico $\phi = 1.91 \pm 0.01$.

NUEVOS MATERIALES DE CORCHO QUÍMICAMENTE MODIFICADO

Eduard Bardají y Gemma Albesa

LIPPSO, Departamento de Química, Universitat de Girona. Girona 17071. (España). E-mail: eduard.bardaji@udg.es

New materials from chemically modified cork

New cork materials have been obtained through surface chemical modification of natural cork. The resulting materials are of use in chemical and biotechnological processes. Thus, cork materials bearing amino groups can act as scavengers for acids, acyl chlorides or metals. Further modification of these cork material can lead to the obtention of adsorbents for organic compounds or to the use of immobilized enzymes on cork supports, like papain or lipases, and are of application in catalytic processes. This communication describes some of these applications.

Keywords: Cork, New Materials, Adsorbents, Bio-catalysis, Green Chemistry.

Resumen:

El corcho se ha transformado mediante tratamiento químico de su superficie. El resultado es la obtención de nuevos materiales, o soportes sólidos, de aplicación en procesos químicos o biotecnológicos. Por ejemplo, el corcho modificado con grupos amino se comporta como un buen secuestrante de ácidos, electrófilos o metales. La posterior modificación de esos materiales de corcho ha conducido a la obtención de adsorbentes para compuestos orgánicos o ha permitido la inmovilización de enzimas como papaína y lipasas, que en su caso se comportan como biocatalizadores efectivos. Se describen diversos tipos de materiales obtenidos y sus aplicaciones.

Palabras clave: Corcho, Nuevos materiales, Adsorbentes, Biocatálisis, Química sostenible.

Introducción

El corcho es un material natural y renovable, de baja densidad, con una notable superficie debido a su estructura de panal de abeja y que, a su vez, es relativamente estable bajo condiciones no extremas. El corcho se viene usando desde tiempos ancestrales en diversas aplicaciones sin someterlo a ningún tratamiento específico de su superficie. El grupo de investigación LIPPSO y la empresa *Surochem SL* han impulsado el desarrollo de nuevos materiales basados en la modificación química covalente de la superficie del corcho y la aplicación de estos nuevos materiales a diversos campos de la química o la biotecnología siguiendo siempre un enfoque de compatibilidad con el medio ambiente y buscando aplicaciones sostenibles.

La modificación química permanente de la superficie del corcho se puede realizar sobre cualquier forma (granulados, láminas, *etc.*) y conduce a la obtención de nuevos materiales que poseen propiedades en función del tipo de modificación química introducida de forma covalente en su superficie.

La introducción de compuestos nitrogenados conduce a la obtención de materiales con un contenido de funciones amino valoradas mediante el método del ácido pícrico que oscila entre 0.1 y 0.6 mol g⁻¹ (Tabla 1). La funcionalización obtenida es mayor cuanto menor es el tamaño de partícula.

El método del ácido pícrico se basa en una valoración ácido-base de grupos accesibles, los datos obtenidos difieren de los que se obtienen con una cuantificación total de grupos nitrogenados mediante análisis elemental (Tabla 2). Esta técnica nos permite comparar los materiales de partida con los modificados y permite ver la variación química introducida en el corcho.

Los materiales de corcho derivatizados con etilendiamina muestran reactividad frente al reactivo de ninhidrina, tal y cómo se aprecia en la Figura 1.

Tabla 1. Funcionalización obtenida después de la modificación de diversos granulados de corcho con etilendiamina .

Material	Tamaño de partícula	Funcionalización NH ₂ (mmol/g)*
S1-D3	4 mm	0.18 ± 0.01
S2-D3	3 mm	0.64 ± 0.02
S3-D3	<2 mm	0.43 ± 0.02
S4-D3	0.98 mm	0.42 ± 0.02
S5-D3	4-4.5 mm	0.24 ± 0.006
S6-D3	6-8 mm	0.11 ± 0.02
S7-D3	6-8 mm	0.05 ± 0.005
S8-D3	>8 mm	0.027 ± 0.0007
S9-D3	4.2 mm	0.20
S10-D3	5mm	0.20

*Valor promedio ±s.e.m. (n = 3).

Tabla 2. Análisis elemental de corcho natural (S) y modificados (SD) con etilendiamina.

	%N	%C	%H
S1	0.45	57.71	7.04
S1-D3	3.87	52.22	7.25
S3	0.48	58.32	7.59
S3-D3	4.19	52.75	7.96
S4	0.67	61.29	8.49
S4-D3	3.93	52.59	7.75
S5	0.52	57.23	7.78
S5-D3	2.85	54.55	7.71
S6	0.44	61.99	8.38
S6-D3	3.81	55.58	7.60
S7	0.48	60.32	8.29
S7-D3	2.84	57.42	7.89
S8	0.45	59.68	8.25
S8-D3	3.91	54.82	7.43



Figura 1. Aspecto de los granulados natural y modificado (S1 y S1-D3) i ejemplo de test de ninhidrina, positivo frente a la presencia de grupos amino primarios (NH₂).

La modificación con otras diaminas conduce a resultados similares a los obtenidos con etilendiamina (Tabla 3). Asimismo, la modificación superficial del corcho se puede poner de manifiesto mediante el uso de la espectroscopía infrarroja FTIR (Figura 2).

Los materiales que contienen grupos amino muestran reactividad ácido-base y también son capaces de reaccionar con reactivos electrófilos como los cloruros de ácido. Una potencial aplicación de esos materiales es de secuestrantes de vertidos de reactivos peligrosos como son los cloruros de ácido. También se ha evidenciado la capacidad de dichos soportes para captar metales.

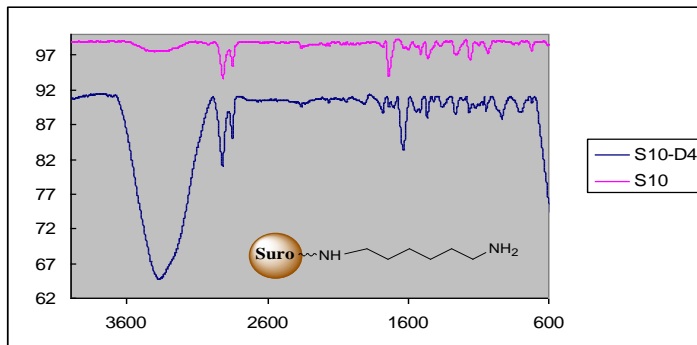
La modificación posterior de soportes amino modificados conduce, dependiendo del tratamiento realizado, a diferentes materiales con propiedades específicas. La acilación extensiva permite conseguir materiales que se comportan como buenos absorbentes de aceites y carburantes. También permiten la fijación de compuestos fenólicos presentes en aguas que contienen alrededor de 100 ppb de compuestos como clorofenoles o nonilfenol.

La inmovilización de enzimas sobre soportes amino modificados conduce a materiales con propiedades catalíticas. En la figura 3 se muestra la actividad hidrolítica de papaína soluble frente al sustrato BAEE (N-benzoil argininato de etilo) y se compara con la obtenida mediante la inmovilización de la enzima utilizando los utilizando sistemas convencionales como el glutaraldehído o la carbodiimida soluble (WSC). En todos los casos se llega a la total hidrólisis del sustrato.

Tabla 3. Modificación del corcho natural S10 con diferentes diaminas.

Material	Diamina utilizada	Test ácido Pírcic
S10-D3	Etilendiamina	0.20mmol/g
S10-D4	Hexametildiamina	0.10mmol/g
S10-D5	1,2-diaminociclohexano	0.23mmol/g
S10-D6	1,3-diaminopropano	0.14mmol/g

Figura 2. FTIR del corcho natural S10 y de su modificación con etilendiamina S10-D4.



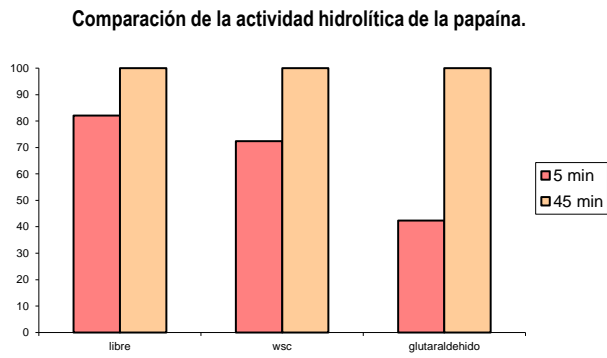


Figura 3. Comparación de la actividad hidrolítica de papaína libre e inmovilizada.

Las posibilidades de modificación de la superficie del corcho “a la carta” son imposibles de enumerar; *a priori* se puede pensar en preparar materiales a medida de cada necesidad. Así, los nuevos materiales de corcho modificado pueden permitir el desarrollo de nuevas aplicaciones en el campo de la química sostenible y del medioambiente.

QUÍMICA SOSTENIBLE: UNA QUÍMICA PARA LA CALIDAD AMBIENTAL

Ramón Mestres Quadreny

Universitat de València; Departament de Química Orgánica. Edifici d'Investigació, Dr Moliner 50, Burjassot 46100, Valencia (España). Teléfono-FAX + 34 96 3543152. E-mail : ramon.mestres@uv.es.

Introducción

¿En qué estamos pensando cuando hablamos de una Química Sostenible? En primer lugar, pensamos en la sostenibilidad de la vida moderna tal como podemos entenderla en Europa a comienzos del siglo XXI. Y en segundo lugar en el mantenimiento de la propia actividad de la química en el futuro.

Se puede afirmar sin temor a la exageración que la vida moderna y cualquiera de los aspectos que la caracterizan, sería imposible sin los conocimientos que proporciona la química como ciencia y sin la producción industrial de productos químicos y materiales sintéticos. Baste con citar las aplicaciones de los productos químicos en la medicina, en el control de plagas, detergentes, perfumería, alimentación, materiales sintéticos para la industria textil, para el envasado, la automoción, mobiliario, electrónica, construcción.

Junto a estos efectos beneficiosos, motores de la producción química, resulta también patente que las sociedades más desarrolladas se han hecho muy sensibles a todo aquello que pueda afectar a la calidad ambiental, dañada de hecho por diversas formas de contaminación y golpeada por incidentes que causan graves daños a las personas o al entorno. Las diversas formas de contaminación, así como los incidentes graves que tienen lugar en forma de explosiones, incendios, intoxicaciones masivas, tienen con gran frecuencia origen en sustancias químicas. La contaminación de atmósfera, ríos, lagos, océanos, aguas subterráneas y suelos, así como el efecto invernadero, la reducción de la capa de ozono, son atribuidos a la producción química. Se ha creado así una opinión generalizada que contempla la química como una grave amenaza. Ciertamente, la responsabilidad de este panorama es en parte atribuible a la química; pero no de forma exclusiva. Datos recientes, por ejemplo, revelan que la mayor fuente de la contaminación de la atmósfera en Norteamérica es la producción eléctrica.

Este deseo generalizado por gozar de una calidad ambiental se traduce en forma de presión social, en normativas por parte de los poderes legislativos y en medidas coercitivas por los ejecutivos. Esta presión y el desarrollo de una conciencia más ecológica de los propios químicos ha llevado en las últimas décadas a la introducción de instalaciones y equipos en las plantas químicas industriales que reducen la emisión de sustancias nocivas al ambiente y que consiguen un mayor grado de seguridad ante posibles accidentes. Con estas medidas la contaminación debida a las industrias químicas se ha reducido de manera extraordinaria en Europa, y Norteamérica en los últimos 40 años, pero a un coste elevadísimo, que sigue en aumento progresivo a medida que se va haciendo más exigente la legislación.

Sin embargo, el coste de las medidas de control de emisiones y de seguridad no es el único peligro para el futuro de la producción química. Para la industria química se presenta una nueva dificultad: la extinción de las fuentes fósiles de materias primas, petróleo gas natural carbón; en particular del primero de ellos, con signos visibles de su encarecimiento día a día en las gasolineras. Este agotamiento puede llevar a cercenar la producción de miles de productos y materiales necesarios para la vida moderna y lleva a cuestionarse si será posible la actividad química en el futuro.

Podríamos pensar que la reducción drástica de la actividad química, previsible ante las dificultades mencionadas nos llevaría a una mayor calidad ambiental. Pero debemos ser conscientes de que la calidad ambiental que se alcanzaría sería la de la época de las cavernas. La solución a este dilema no está en la supresión o limitación de la actividad química industrial, sino en su reorientación de acuerdo con los principios de la Química Sostenible.

El conjunto de principios, conocimientos y técnicas químicas orientadas a la mejora del medio ambiente mediante la minimización *ab initio* de la introducción en cualquier ámbito de la biosfera de sustancias susceptibles de ocasionar contaminación o peligro es lo que se denomina Química Sostenible (*Green Chemistry*). La lógica del término sostenible reside en que de su desarrollo y aplicación depende en gran medida la sostenibilidad de la actividad productiva de la química y de la sociedad desarrollada.

La Química Sostenible nació en la *Environment Protection Agency (EPA)* de los Estados Unidos y allí experimentó su primer desarrollo y recibió su nombre original (*Green Chemistry*). Destinada desde su primer momento a convertirse en una aproximación o herramienta idónea para la protección radical del medio ambiente, pero que está resultando una guía eficaz de innovación para la industria química.

Por origen y finalidad, la Química Sostenible forma parte de lo que se puede denominar Química para el Medio Ambiente, el conjunto de conocimientos teóricos y prácticos orientado a proporcionar soluciones tecnológicas a las diversas situaciones de contaminación química de la biosfera. Las técnicas químicas empleadas para la reducción de las sustancias contaminantes pueden estar orientadas a la remediación de lagos, mares, suelos, etc., que se hallan contaminados por sustancias químicas diseminadas en ellos (Esquema 1). Puede hablarse de prevención cuando se pretende evitar esa diseminación mediante la destrucción de los procontaminantes, las sustancias susceptibles de ocasionar contaminación, mientras todavía se encuentran en un ámbito restringido y controlado. Pero cabe también mejorar el medio ambiente de una manera más radical y económica: evitando la generación de procontaminantes. La no generación de sustancias procontaminantes, todavía inexistentes, es pues el objeto fundamental de la Química Sostenible (*Green Chemistry*). A efectos de la Química Sostenible, resultan asimilables a las sustancias procontaminantes aquellas que resultan peligrosas por su carácter explosivo, inflamable, agresivo, o tóxico, aun cuando no presenten los riesgos ambientales asociados a la persistencia y difusibilidad.



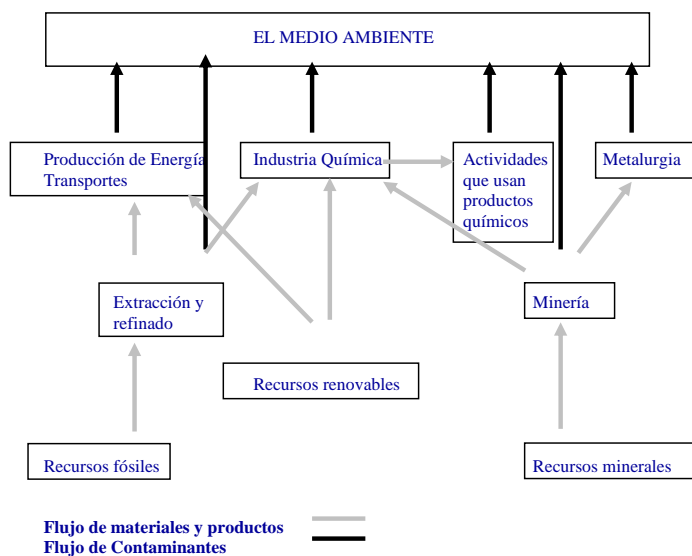
Esquema 1.

La industria química juega un papel fundamental en los orígenes de la contaminación química. En primer lugar, gran parte de los contaminantes químicos son usados, producidos y emitidos por las industrias químicas. Además, la industria química consume materiales fósiles y minerales, con lo que exige su extracción y produce sustancias y materiales demandados por las necesidades de la sociedad, pero que pueden luego resultar contaminantes tóxicos y persistentes, al ser diseminados en el ambiente por los sectores, actividades o consumidores que los emplean: agricultura, industria textil, construcción, automoción, medicina, pinturas, limpieza, etc. Esto conduce a la necesidad de un mejor diseño de las nuevas moléculas que deben ser lanzadas al mercado para que, manteniendo o mejorando su efectividad y utilidad, resulten inocuas antes, durante y tras su uso. Este aspecto forma parte de lo que puede considerarse el núcleo de la Química Sostenible.

La introducción de sustancias procontaminantes y peligrosas en la biosfera no se produce de manera exclusiva por medio de su síntesis industrial, sino también por su extracción desde el subsuelo (Esquema 2). Ciertamente la producción de energía, el transporte, la metalurgia, y todos los sectores

productivos que emplean productos químicos contribuyen de manera muy importante a la contaminación química. Pero, además, la extracción de materiales fósiles y minerales alimenta la corriente contaminante por el simple incremento de procontaminantes en la biosfera. Cualquier reducción en el uso de materiales extraídos de las entrañas de la tierra, por ejemplo, mediante el empleo de fuentes renovables de combustibles y materias primas, significa una disminución en el ritmo de introducción de procontaminantes en la biosfera. Se entiende así que las aportaciones de la química a esta minimización formen parte también del objeto de la Química Sostenible.

La forma más sucinta de presentar la filosofía radical de la Química Sostenible a la hora de querer reducir contaminación y riesgos es la que ofrece la frase de un experimentado ingeniero químico, Trevor Kletz.



Esquema 2.

What you don't have can't leak: No tendrás fugas de aquello que no tienes.

Sin embargo, las ideas básicas de la Química Sostenible aparecen expuestas de manera más explícita y aplicable mediante los Doce Principios de la Química Sostenible (*Twelve Green Chemistry Principles*), debidos a Paul Anastas y John Warner, los que se consideran los padres de la Química Sostenible.

Las ideas fundamentales que pretende introducir la Química Sostenible como medio de reverdecer la química giran alrededor del proceso químico; es decir, del núcleo de la producción de sustancias químicas en el laboratorio y en la industria. Como se presenta en el Esquema 3, el proceso está constituido por una fase de reacción química y otra de separación de los productos; se requieren unos componentes: materias de partida, reactivos, disolventes y energía. Como resultado se obtiene el producto, ordinariamente junto a unos productos secundarios indeseados y a unos productos concomitantes, que se generan junto al producto como consecuencia de la propia naturaleza de la reacción química. Las mejoras necesarias para llegar a una Química Sostenible pasan por modificaciones "reverdecedoras" que afectan a cada uno de estos componentes y productos.

Respecto al producto, la experiencia actual es que un buen número de sustancias químicas y de materiales sintéticos que son empleados por diversos sectores industriales y por el propio consumidor presentan efectos nocivos (pesticidas, disolventes de pintura) o resultan molestos tras su uso

(plásticos). Se hace necesario conseguir un diseño de nuevos productos que cumplan con eficacia la finalidad para la que son empleados, pero que no presenten toxicidad ni resulten ecotóxicos. Esto exige un mejor conocimiento de las relaciones entre estructura química y toxicidad. De los materiales se pide también que resulten degradables o reciclables.

Los productos secundarios y los concomitantes, constituyen el mayor volumen de residuos de origen químico y son, por tanto, una parte importante de la contribución a la contaminación. La reducción en la generación de unos y otros se puede alcanzar con modificaciones que afectan a las propias reacciones químicas. En particular se puede afirmar que se conseguirán grandes mejoras por la incorporación de nuevos procedimientos catalíticos y biocatalíticos. El camino para avanzar aquí es muy amplio y largo y va a necesitar la contribución de muchos investigadores.

Los doce principios de la Química verde:

(THE TWELVE GREEN CHEMISTRY PRINCIPLES)

1. Es mejor prevenir la formación de residuos que tratarlos o limpiar tras su formación.
2. Lo métodos sintéticos deben ser diseñados para conseguir la máxima incorporación en el producto final de todas las materias usadas en el proceso.
3. En cuanto posible, se deben diseñar metodologías sintéticas para el uso y la generación de sustancias con escasa toxicidad humana y ambiental.
4. Se deben diseñar productos químicos que, preservando la eficacia de su función, presenten una toxicidad escasa.
5. Las sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) deben resultar innecesarias en lo posible y, cuanto menos deben ser inocuas.
6. Las necesidades energéticas deben ser consideradas en relación con sus impactos ambientales y económicos y minimizadas. Los métodos sintéticos deben ser llevados a término a temperatura y presión ambiente.
7. Las materias de partida deben ser renovables y no extingüibles, en la medida que esto resulte practicable técnica y económicamente.
8. La formación innecesaria de derivados (bloqueo de grupos, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos) debe ser evitada en cuanto sea posible.
9. Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son superiores a los estequiométricos.
10. Los productos químicos han de ser diseñados de manera que, al final de su función, no persistan en el ambiente, sino que se fragmenten en productos de degradación inertes.
11. Se deben desarrollar las metodologías analíticas que permitan el monitoreo a tiempo real durante el proceso y el control previo a la formación de sustancias peligrosas.
12. Las sustancias y las formas de su uso en un proceso químico deben ser elegidas de manera que resulte mínima la posibilidad de accidentes químicos, incluyendo emisiones, explosiones e incendios.

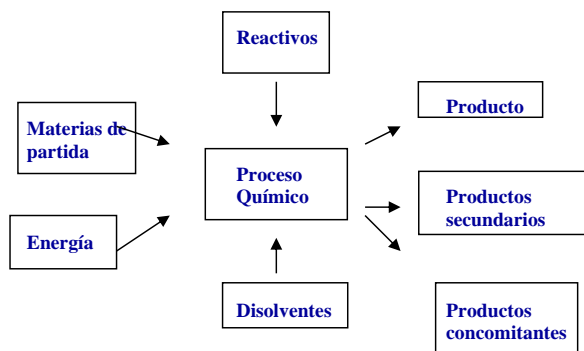
Al prestar ahora atención a los componentes de la reacción química, la elección de las materias primas es de suma importancia. Por un lado y, de acuerdo con lo que se ha mencionado arriba acerca de la extinción de las fuentes fósiles, se hace imperioso el desarrollo de nuevos procedimientos basados en fuentes renovables de materias. La biomasa, los aceites vegetales, los productos naturales en general van a adquirir una renovada importancia en los próximos años. El otro punto de interés en relación con las materias primas estriba en la necesidad de partir de sustancias tan próximas como sea posible a las

fuentes, ya que cada paso en la cadena de síntesis supone una nueva generación de residuos y un consumo de reactivos y de energía, con la consiguiente contribución a la contaminación.

Los reactivos que consiguen efectuar eficazmente las conversiones químicas suelen ser peligrosos: tóxicos, inflamables, explosivos, agresivos. En principio se puede intentar el empleo de reactivos menos efectivos y más seguros, pero entonces se requieren condiciones más peligrosas, mayores tiempos de reacción y con frecuencia con una mayor generación de productos secundarios. La solución a este dilema vuelve a estar relacionado con el desarrollo de procedimientos catalíticos y biocatalíticos adecuados y también mediante nuevas formas de activación selectiva de las moléculas, como la fotoquímica, electroquímica, o las microondas. Piénsese por ejemplo en el interés que puede presentar en España el desarrollo de la fotoquímica solar.

Un gran número de reacciones químicas se realizan en el seno de un disolvente orgánico. Este mismo disolvente suele usarse en la fase de separación y purificación del producto. Estos disolventes se emplean en grandes cantidades y muchos de ellos son contaminantes, con gran persistencia y toxicidad ambiental, o fácilmente inflamables. En el intento de reducir o evitar su uso, existen muchos grupos de investigación dedicados a la sustitución de los disolventes orgánicos comunes por agua, disolventes menos peligrosos, como el alcohol, o disolventes de diseño, como los líquidos iónicos, de los que se esperan condiciones técnicas y ambientales favorables.

COMPONENTES DEL PROCESO QUÍMICO



Esquema 3.

Epílogo

Se ha pretendido presentar de manera simple el concepto y los objetivos de la Química Sostenible. Se trata de conseguir el desarrollo de un proceso de reverdecimiento de la química que conduzca a una situación de sostenibilidad tanto para el desarrollo de los pueblos, como para la propia actividad química, de manera que esta pueda cumplir su función social de manera eficiente y rentable durante un tiempo indefinidamente prolongado de tiempo.

SÍNTESIS DE ÉSTERES DE *BIS-BIGINELLI* EN EL CONTEXTO DE LA QUÍMICA VERDE

María Olivia Noguez Córdova,¹María Inés Nicolas Vazquez,¹Hulme Ríos Guerra,¹ René Miranda Ruvalcaba,¹ Armando Cabrera Ortiz²

¹Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Campo 1, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. 1°. de Mayo s/n, Colonia Santa María de las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, CP 54740.

²Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F., CP 04510.

Synthesis of bis-Biginelli esters under the green chemistry protocol

Abstract:

Several bis-Biginelli esters were produced using infrared irradiation as the heat source in the absence of solvent; the work-up was simple and the molecules were obtained with good yields.

Key words: Bis-Biginelli, Green Chemistry, Infrared Irradiation, Biginelli-Hantzsch.

Resumen:

Diversos ésteres de *bis-Biginelli* se obtuvieron empleando irradiación infrarroja como fuente de calor y en ausencia de disolvente; la obtención de éstos es fácil y se efectúa con buenos rendimientos.

Palabras Claves: *Bis-Biginelli*, Química Verde, Irradiación Infrarroja, Biginelli-Hantzsch.

Introducción

En la última década, se ha despertado un marcado interés por el estudio de las dihidropirimidinonas (DHPMs) también conocidas como ésteres de Biginelli, las cuales tienen un perfil estructural y farmacológico análogo con las dihidropiridinas (DHPys) o ésteres de Hantzsch.

Estos dos tipos de ésteres suelen emplearse para el tratamiento de enfermedades cardiovasculares (hipertensión¹, arritmia cardíaca y angina). Al respecto, es conocido que el mecanismo por el cual actúan es a nivel del canal de calcio,^{2,3,4,5,6} bloqueando la entrada de este ión en la subunidad α_1 , del canal L en músculo liso vascular y en el miocardio, causando una vasodilatación además de disminuir la resistencia vascular periférica.

Asimismo, algunas DHPMs, tienen actividad antiviral⁷, como la nitracina, la cual presenta actividad excelente contra el virus del grupo tracomona, este mismo compuesto tiene actividad modesta contra ciertas bacterias;⁸ otras son agentes antitumorales⁹, en especial contra el carcinosarcoma de Walker en ratas y ratones. Un grupo importante lo conforman las DHPMs funcionalizadas en la posición 5 por una carboxamida, las cuales tienen actividades tanto anticarcinogénica¹⁰ como antiinflamatoria,¹¹ además de emplearse como analgésicos¹² e inhibidores de la agregación plaquetaria en la sangre.

Por otro lado, durante mucho tiempo la síntesis de dihidropirimidinas, mediante el método de *Biginelli*,¹³ había sido olvidada;¹⁴ sin embargo en años recientes, éstas han tenido un regreso vertiginoso.¹⁵ La popularidad actual de los compuestos de *Biginelli* se debe principalmente a su estrecha relación estructural así como a la gran importancia que ofrecen dentro de la Medicina, particularmente mediante la Nifedipina (Figura 1), la cual es uno de los fármacos más comercializados para el tratamiento de la hipertensión.

Así, el objetivo principal del presente trabajo es sintetizar una serie de compuestos análogos, las *bis*-dihidropirimidinonas **7a-d**, moléculas no sintetizadas con anterioridad, en condiciones no convencionales de reacción*, particularmente bajo el contexto de la Química Verde (Esquema 1), dando origen a posibles nuevos fármacos.

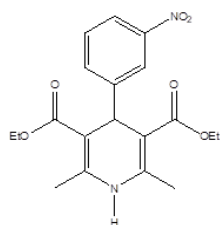
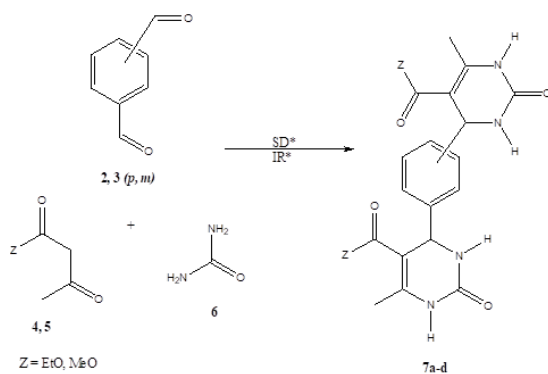


Figura 1.

Esquema 1.- Biginelli modificada.



*IR: Irradiación infrarroja; *SD: Sin disolvente.

Para lo anterior, se partió de las entidades dialdehídicas **2** y **3** (regioisómeros *para* y *meta* respectivamente), haciéndolas reaccionar por separado con un compuesto β -dicarbónico (**4**-acetoacetato de etilo, **5**-acetoacetato de metilo) en presencia de urea (**6**), para obtener las moléculas **7a-d**. Al inicio de la investigación se empleó como fuente de energía radiación de microondas, en ausencia tanto de disolvente como de catalizador; durante el transcurso de esta experimentación, se efectuaron diversos eventos (aproximadamente 50 por sustrato) para optimizar el tiempo de reacción, así como la potencia a la que se debe de operar el aparato de microondas. Así, al estudiar por espectrometría de masas (IE, FAB⁺) los productos, resultó que la reacción no se lleva a cabo por la ruta esperada (*bis-Biginelli*), sino que considerando las condiciones de reacción, la urea se descompone formando amoniaco, y desviando el proceso a la formación de ésteres de Hantzsch.

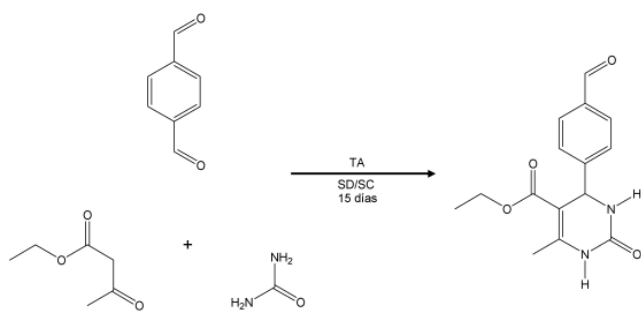
En la segunda etapa de experimentación, se realizaron diversas reacciones, utilizando irradiación infrarroja como fuente de energía, también en ausencia de disolvente y sin catalizador; al determinar los correspondientes estudios de masas (IE), se observaron iones moleculares congruentes con la formación de los cuatro productos esperados, v. g., Espectro 1. Sin embargo, es conveniente mencionar, que estas moléculas son insolubles en los disolventes comunes, por lo que la caracterización correspondiente se complementó por Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido (RMN CP/MAS), Espectro 2.

Durante la experimentación, y de acuerdo a los antecedentes que se tienen, en el sentido de la facilidad de obtener un éster de Hantzsch en ausencia de disolvente y empleando irradiación infrarroja, y que al inicio de la experimentación en condiciones ambientales se puede obtener una estructura de *mono-Biginelli* (*mono-B*) Esquema 2, es decir queda sin reaccionar un grupo carbonilo, se procedió a

la inserción de un sistema de dihidropiridina a partir de un éster de *mono*-Biginelli, con la finalidad de obtener estructuras que combinen ambos sistemas de condensación (**B-H**), vg Esquema 3. Estos productos también fueron espectroscópicamente caracterizados (Espectros 3, 4).

Finalmente, es interesante señalar que los productos obtenidos se están evaluando actualmente en su actividad antihipertensiva mediante el modelo de anillos de aorta.

Esquema 2.- BIGINELLI ESTÁTICO



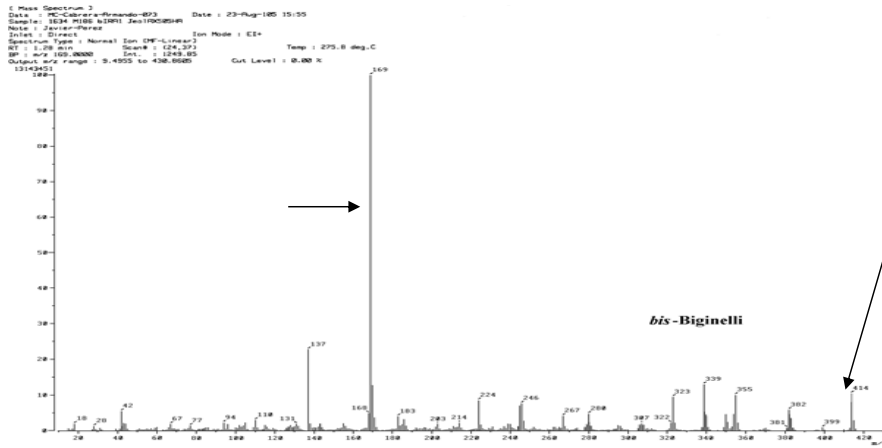
mono-B

TA: Temperatura ambiente; SC: Sin catalizador

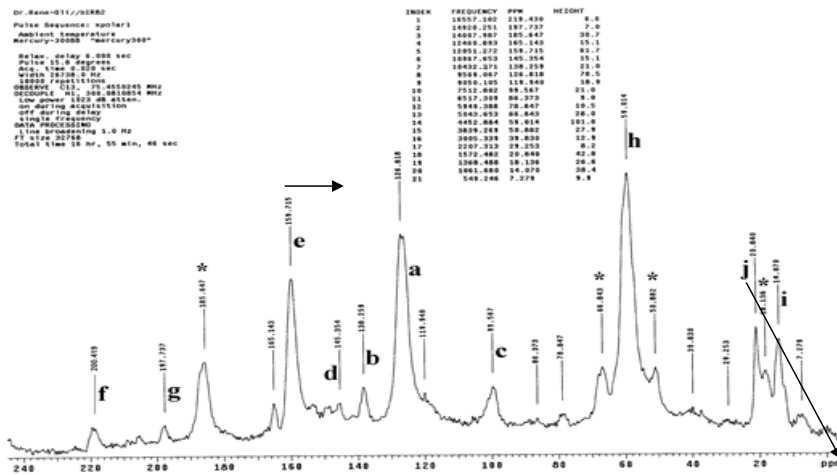
Esquema 3.- BIGINELLI-HANTZSCH

B-H

Espectro 1 Espectro de masas adquirido mediante Impacto electrónico de un compuesto de tipo *bis*-Biginelli

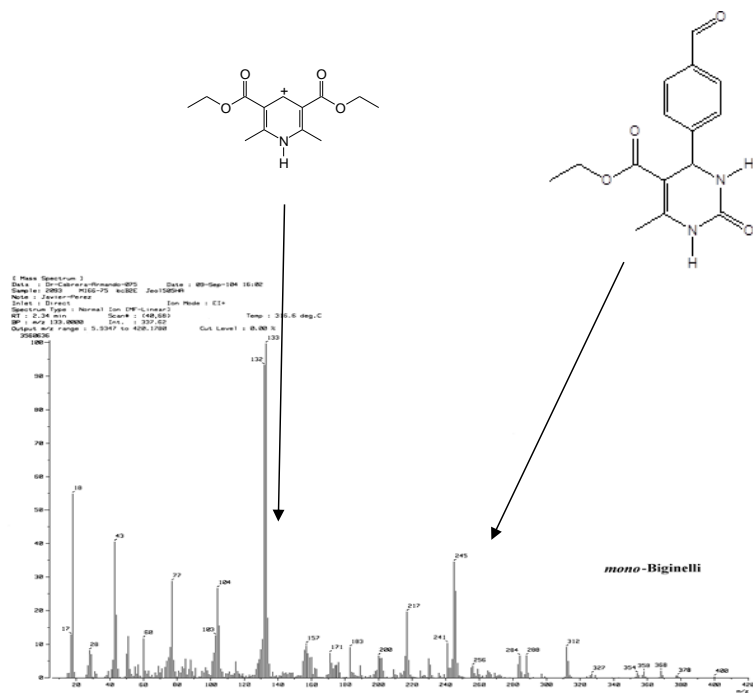


Espectro 2 Espectro de CP/MAS de un compuesto de tipo *bis*-Biginelli.

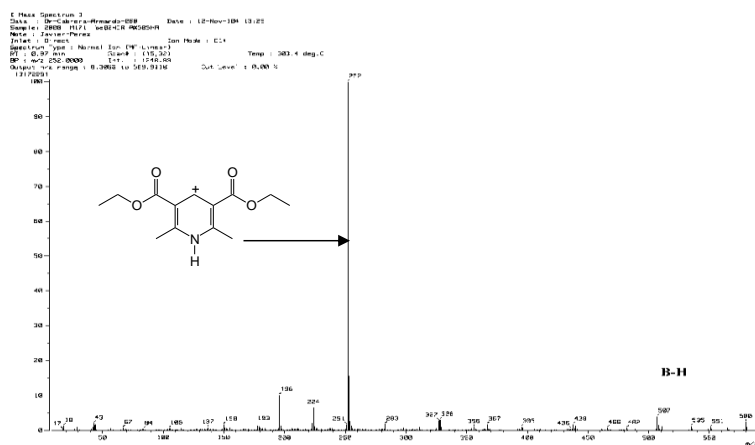


*SSB: bandas laterales

Espectro 3 Espectro de masas adquirido mediante Impacto electrónico de un compuesto de tipo *mono-Biginelli*.



Espectro 4.- Espectro de masas adquirido mediante Impacto electrónico de un compuesto de tipo Biginelli-Hantzsch



Agradecimientos:

Se agradece al CONACYT por el apoyo económico otorgado a la Dra. Olivia Noguez Córdova mediante la beca de estudios para doctorado en el Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas-UNAM.

Referencias

1. I.K.S. Atwal, G.C. Rovnyak, J. Schwartz, S. Moreland, A. Hedberg, J.Z. Gougoutas, D.M. Floyd, *J. Med. Chem.*, **33**,1510, (1990).
2. S. Goldman, J. Stoltefuss, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1559, (1991).
3. K.S. Atwal, B.N. Swanson, S.E. Unger, D.M. Floyd, S. Moreland, A. Hedberg, B.C. O'Reilly, *J. Med. Chem.*, **34**, 806, (1991).
4. G. C. Rovnyak, K. S. Atwal, A. Hedberg, S. D. Kimball, S. Moreland, J. Z. Gougoutas, B.C. O'Reilly, B. C. Schwartz, M. F. Malley, *J. Med. Chem.*, **35**, 3254, (1992).
5. H. Opie, B.J. Gersh, *Drug for the Heart*, W.B. Saunders Company, Philadelphia, Pennsylvania, USA, (2001).
6. E. W. Hurst, R. Hull, *J. Med. Pharm. Chem.*, **3**, 215, (1961).
7. E. W. Hurst, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **98**, 275, (1962).
8. T. Matsuda, I. Hirao, *Nipón Kagaku Zasshi*, **86**, 1195, (1965).
9. K. Kumsars, A. Velena, G. Duburs, J. Uldrikis, A. Zidermane, *Biokhimiya*, **36**, 1201, (1971).
10. T. Kato, *Japn. Kokai Tokio Koho JP*, **59**, 190, 974, (1984); [*Chem. Abstr.*, **102**, 132067, (1985).
11. Y.S. Sadanandam, M.M. Shetty, P.V. Diwan, *Eur. J. Med. Chem.*, **27**, 87, (1992).
12. M. Ertan, A. Balkan, S. Sarac, S. Uma, K. Ruebseman, J.F. Renad, *Arzneim. Forsch.*, **41**, 725, (1991).
13. P. Biginelli, *Gazz. Chim. Ital.*, **23**, 360, (1893).
14. O. Kappe, *Tetrahedron*, **49**, 6937, (1993).
15. O. Kappe, *Molecules*, **3**, 1, (1998).

OBTENCIÓN DE UN COMPUESTO ANTICANCERÍGENO EMPLEANDO DIFERENTES FORMAS DE ENERGÍA

José Guillermo Penieres Carrillo¹, Francisca García López¹, José Guadalupe García Estrada¹,
Juan Manuel Aceves Hernández¹, Cecilio Álvarez Toledano²

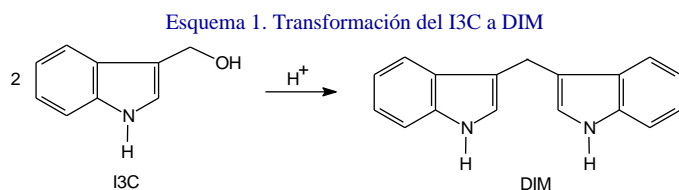
¹Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Sección de Química Orgánica, Avenida 1 de mayo s/n, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, C.P. 54740, México.

²Instituto de Química-Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior-Ciudad Universitaria, México D.F., C.P. 04510, México. Email: penieres@servidor.unam.mx.

Introducción.

Muchas y muy variadas son las estructuras de los compuestos heterocíclicos, compuestos que presentan, cuando menos, un átomo diferente a carbono, generalmente oxígeno, nitrógeno o azufre, en un sistema cíclico. Además, muchos de ellos, de origen natural o sintético, se caracterizan por presentar actividad biológica importante.

Dentro de esa gran variedad de sustancias, se encuentra el indol y sus derivados. Un ejemplo de éstos es el 3,3'-diindolilmetano (DIM), que se considera como un dímero del indol-3-ilcarbinol (I3C), sustancia que se encuentra en los vegetales de la familia de las crucíferas (brócoli, col, coliflor, entre otras). Se ha propuesto que una vez que se realiza la ingesta de estos vegetales, el I3C es transformado en el estómago, debido a su pH ácido, al DIM, Esquema 1, el cual se ha demostrado es un principio activo contra diferentes enfermedades, principalmente contra cáncer de próstata, de seno, de pulmón, además de otras propiedades beneficiosas para el ser humano (1-4).



Recientemente, el uso de suplementos de DIM o productos relacionados a este compuesto han demostrado efectos beneficiosos en el balance hormonal en la mujer y el hombre de estrógenos y testosterona, respectivamente.

Es así que, actualmente existe mucho interés por llevar a cabo la síntesis del DIM y derivados de él, con el fin de estudiar y aplicar su importante actividad biológica. En este sentido, se han publicado diferentes trabajos de investigación para lograr el fin señalado. Por ejemplo, Kamal y Qureshi (5) realizaron la síntesis de una serie de bisindoles, por medio de la condensación de varios aldehídos con indol, 2-metilindol y 3-metilindol en disolución acuosa variando el pH de la disolución. Para ello utilizaron ácido sulfúrico, ácido malónico, ácido acético y urea, para encontrar un pH óptimo en la síntesis de estos compuestos, requiriendo de un tiempo de 10 días para cada reacción.

Jackson y colaboradores reportan la reacción de indol con el fluoroborato de *p*-nitrobencendiazonio para la obtención de diindolilmetanos, y posteriormente la formación del 3-*p*-nitrofenilazoindoles, en reflujo de ácido acético glacial bajo atmósfera de nitrógeno y por un tiempo de 9 horas de reacción hasta la obtención de DIM's (6).

D'Auria desarrolló un método fotoquímico empleando luz ultravioleta como fuente de energía, disolviendo al indol y benzaldehído en acetonitrilo irradiando la mezcla de reacción por un tiempo de 6 horas bajo atmósfera de nitrógeno (7).

También, una síntesis eco-amigable de una serie de diindolilfenilmetanos fue publicada recientemente por nuestro equipo de trabajo (8).

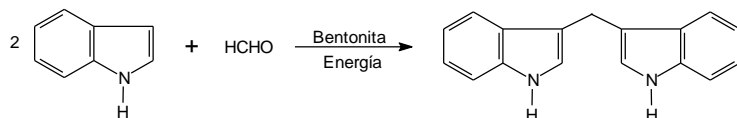
Por otro lado, y con el fin de encontrar nuevos procesos catalíticos benignos para el ambiente, actualmente hay un gran interés en el área de química sobre el empleo de soportes sólidos. Las reacciones catalizadas en medio ácido se encuentran entre las más importantes en la industria química. Los procesos catalíticos usados generalmente en la industria son con ácidos altamente corrosivos, tales como ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico. Sin embargo, hoy en día se están modificando las plantas químicas para la utilización de ácidos sólidos.

Por tal motivo, es importante el estudio de nuevos catalizadores en síntesis orgánica, como una estrategia sintética que puede incrementar de manera gradual la selectividad de las reacciones, requiriendo menores tiempos de reacción lo cual ha conformado en la actualidad un área importante de investigación.

En este sentido, las arcillas como catalizadores han sido empleadas en un sinnúmero de reacciones ya que son baratas y se puede evitar el uso de disolventes, lo cual hace una reacción más limpia y a la vez más ecológica.

También, como parte de estos nuevos diseños experimentales, está el uso de formas de energía alternativas a la térmica convencional como lo es el empleo de microondas, infrarrojo y ultrasonido, donde al menos generalmente se reducen los tiempos de reacción, los procesos son más selectivos y los rendimientos de reacción son mejores.

Continuando con nuestra línea de investigación sobre la síntesis de sistemas heterocíclicos asistida por un catalizador sólido y el empleo de formas de energía no convencionales (9), en este trabajo se presentan los resultados acerca de la obtención del DIM empleando diferentes fuentes de energía (infrarrojo, microondas y ultrasonido) en presencia de la arcilla bentonítica como catalizador y medio de reacción (en ausencia de disolventes), como se muestra en el Esquema 2.



Parte experimental.

En un experimento modelo, a un matraz de bola de 100 ml se adicionan 3 g de bentonita activada, 0.5 g (0.0042 mol) de indol y formaldehído en exceso (0.3 ml, 0.00425 mol). Una vez que se homogeneiza perfectamente la mezcla de reacción al matraz de bola se le adapta un refrigerante en posición de reflujo para las reacciones con energía de infrarrojo y energía de ultrasonido. Se irradia la mezcla de reacción con una lámpara comercial de luz infrarroja marca OSRAM de 250 W, utilizando un reóstato a un nivel de 50, o se irradia con ultrasonido, empleando un baño ultrasónico marca Branson modelo 1510 de 60 Hz. Para el caso de la reacción con energía de microondas la mezcla de reacción se introduce en un reactor para esta técnica, usando un horno doméstico marca Samsung modelo 5594 WH, de 2450 MHz.

El seguimiento de la reacción se realiza por la técnica de cromatografía en capa fina utilizando como fase móvil una mezcla de hexano-acetato de etilo en una proporción 80:20 respectivamente, hasta observar la desaparición de indol y observar la formación del diindolilmetano con ayuda de un estándar preparado previamente mediante la metodología de Jackson y colaboradores (6).

Una vez finalizada la reacción, la mezcla se extrae utilizando como disolvente al acetato de etilo, se hacen varios lavados a la mezcla de reacción utilizando filtración por gravedad. El filtrado se concentra, se coloca en un vial con ayuda de una micropipeta, se protege de la luz y se mantiene en refrigeración, para realizar posteriormente la purificación e identificación del diindolilmetano.

Resultados y discusión.

Una vez que se realizó la experimentación y se observó la formación de diindolilmetano el cual se pudo apreciar por la técnica de cromatografía en capa fina y con la ayuda de un estándar. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para cada método experimental, tiempos de reacción y el rendimiento del DIM para cada uno.

El producto mayoritario obtenido en cada uno de los métodos empleados se purificó e identificó como el diindolilmetano, empleando la técnica de espectrometría de masas, Figura 1, y por cromatografía en capa fina empleando una muestra auténtica de este producto.

En cada uno de los espectros de masas obtenidos por los métodos de infrarrojo, microondas y ultrasonido, se observa que al ion molecular le corresponde una relación $m/z = 246$ que coincide con el peso molecular del diindolilmetano ($C_{17}H_{14}N_2$).

El pico base que se observa en todos los espectros de masas corresponde al fragmento m/z 117, que se propone corresponde a una unidad de indol.

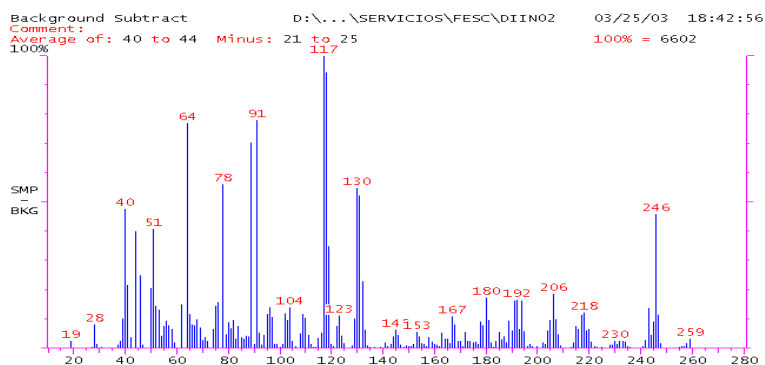
Por otro lado, el tiempo de reacción para cada uno de los métodos empleados, mostrados en la Tabla 1, es considerablemente menor al publicado por muchos investigadores, como los mencionados anteriormente.

Otra importancia de gran valor en este trabajo es que se pudo emplear a una arcilla de origen nacional, como lo es la bentonita, como soporte, catalizador y medio (condiciones sin el empleo de disolventes en la mezcla de reacción) en reacciones orgánicas, como sustituto de reactivos caros y/o de importación. En la actualidad se está estudiando la estructura de los otros productos de reacción obtenidos durante el presente trabajo, así como la optimización de las condiciones de reacción para lograr un incremento en el rendimiento de reacción del producto de interés.

Tabla 1. Productos observados en cromatografía de capa fina

Productos obtenidos	Infrarrojo	Microondas	Ultrasonido
Mayoritarios.	3	2	1
Trazas.	1	1	3
Tiempo de reacción	3 minutos	20 segundos	20 minutos
Rendimiento	70 %	70 %	60%

Figura 1. Espectro de Masas del DIM obtenido



Referencias.

1. Sanderson, J., Slobbe, L., Lansbergen, G., Safe, S., Van der Berg, M., *Toxicol. Sci.*, **2001**, *61*, 40.
2. Stresser, D., Bjeldanes, L., Bailey, G., Williams, D., *J. Biochem. Toxicol.*, **1995**, *10*, 191.
3. Ge, X., Yannai, S., Rennert, G., Gruener, N., Fares, F., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1996**, *228*, 153.
4. Chen, I., Dougal, A., Wang, F., Safe, S., *Carcinogenesis*, **1998**, *19*, 1631.
5. Kamal, A., Qureshi, A., *Tetrahedron*, **1963**, *19*, 513.
6. Jackson, H., Prasitpan, N., Shannon, P., Tinker, A., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1987**, 2543.
7. D'Auria, M., *Tetrahedron*, **1991**, *47*, 9225.
8. Penieres, G., García, J., Gutiérrez, J., Álvarez, C., *Green Chem.*, **2003**, *5*, 337.
9. Ver review: Miranda, R., Arroyo, G., Penieres, G., Salmón, M., Cabrera, A., Álvarez, C., Delgado, F., *Res. Trends: Trends in Heterocyclic Chem.*, **2003**, *9*, 195.

LIPOAMINOÁCIDOS DERIVADOS DE GLICEROL

L. Pérez, A. Pinazo, M.T. García, M.R. Infante

Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales de Barcelona, CSIC. C/Jordi Girona 18-26, Barcelona 08035. e-mail: <lpmste@cid.csic.es>.

Abstracts

A novel family of cationic arginine based surfactants, 1-acyl-3-O-(L-arginyl)-rac-glycerol-2HCl (XOR) and 1,2-diacyl-3-O-(L-arginyl)-rac-glycerol-2HCl (XXR), with alkyl chain lengths in the range of C₁₀-C₁₄ has been prepared. These surfactants have a hydrophobic chain attached to the glycerol backbone through ester bonds and a cationic polar head from the arginine amino acid. Structurally they can be regarded as analogues of the monoglycerides, widely used as emulsifiers in the food and in the pharmaceutical industry. The introduction of the basic amino acid arginine in the monoglycerides increases the solubility of these compounds and improves the antimicrobial activity. These surfactants can be classified as readily biodegradable compounds. Moreover, the acute toxicity of these surfactants against the Daphnia magna and the photobacterium phosphoreum is clearly lower than the toxicity reported for conventional cationic surfactants

1. INTRODUCCIÓN

Las moléculas tensioactivas están constituidas por una parte lipófila y por una hidrófila. Esta naturaleza dual en una misma molécula, denominada anfífila, da lugar a propiedades especiales cuando estos compuestos están en disolución. Entre estas propiedades cabe destacar la capacidad de autoagregarse espontáneamente en una amplia diversidad de estructuras, la más simple de las cuales es la micela esférica. Por otra parte, y como consecuencia de lo que se conoce como efecto hidrófobo, los tensioactivos se absorben fuertemente en las interfaces modificando las propiedades de las mismas¹.

Los tensioactivos son unos de los compuestos más versátiles de la industria química. Se emplean en aplicaciones múltiples que van desde simples productos de limpieza y detergentes de uso diario, hasta aplicaciones de carácter más específico como emulsionantes en formulaciones médico-farmacéuticas, antiespumantes en fermentaciones o bien para prevenir o minimizar la desnaturalización en preparados proteínicos.

Si bien los tensioactivos comerciales existentes cumplen correctamente su función, presentan tres graves inconvenientes: la mayoría proceden del petróleo (fuente no renovable de materias primas), en general tienen un poder irritante notable y gran parte de ellos presentan baja biodegradabilidad. Las actuales directrices medioambientales incentivan la búsqueda, estudio y desarrollo de nuevos compuestos tensioactivos no tóxicos, biodegradables y sintetizados a partir de productos naturales renovables conocidos como tensioactivos biocompatibles.

Los tensioactivos derivados de aminoácidos, tanto los de origen natural como sintético son compuestos en los que el grupo polar está constituido por un aminoácido². Estos compuestos, además de poseer las propiedades fisicoquímicas propias de un tensioactivo, ofrecen la ventaja de no ser irritantes ni tóxicos, así como la de ser biodegradables³. Debido a su baja toxicidad se utilizan fundamentalmente en productos de higiene personal y en alimentación.

Otro grupo de tensioactivos inocuos y presentes en organismos vivos son los monoacilglicéridos, diacilglicéridos y fosfolípidos. Los mono- y diacilglicéridos consisten en mono y diésteres de glicerol con cadenas grasas largas. Los fosfolípidos poseen dos cadenas grasas unidas por un enlace éster al esqueleto de glicerol y un grupo fosfatídico unido al otro grupo hidroxilo del glicerol

Una de las principales propiedades de los monoglicéridos consiste en su rico polimorfismo fásico. Las mezclas de monoglicéridos y diglicéridos en presencia de agua son capaces de formar estructuras de cristal líquido laminar, hexagonal y cúbico.

Los mono-diglicéridos poseen también gran capacidad emulsionante. Debido precisamente a esto, así como al hecho de que se trate de compuestos naturales inocuos, son los compuestos más empleados en emulsiones alimentarias. En concreto los mono y diglicéridos ocupan el 75% de la

producción mundial de emulsionantes en alimentación. Es habitual el empleo de estos compuestos en combinación con lecitinas, así como de otros emulsionantes más polares. Por otra parte, el constante cambio en las tendencias mundiales en alimentación (productos bajos en calorías, ricos en vitaminas u otros elementos) hace necesario el desarrollo de nuevos emulsionantes que permitan la fabricación de estos productos. Por estas razones ya se utilizan ampliamente monoglicéridos modificados en los cuales se ha introducido alguna función química que hace que varíen sus propiedades fisicoquímicas y de solubilidad con el fin de adecuarlos a las nuevas formulaciones alimentarias. Entre los monoglicéridos modificados más utilizados tenemos los monoglicéridos acetilados, monoglicéridos derivados del ácido láctico y monoglicéridos derivados del ácido diacetiltartárico⁴.

2. OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es preparar una familia de tensioactivos derivados de arginina, así como estudiar sus principales propiedades fisicoquímicas y biológicas. Debido a la presencia de grupos básicos, los tensioactivos derivados de estos aminoácidos presentan, además de actividad interfacial, actividad antimicrobiana. Esta multifuncionalidad resulta muy interesante de cara a su aplicación industrial ya que puede reducir considerablemente la tarea del formulador, así como los costes finales del producto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han sintetizado en nuestro grupo de investigación tensioactivos derivados de arginina con estructura glicerolípida. Los compuestos de una cadena son estructuralmente análogos a los monoglicéridos y consisten en un esqueleto de glicerol en el cual los dos grupos hidroxilos terminales están esterificados, el uno por un ácido graso de longitud variable y el otro por el grupo ácido de la arginina (Fig.1). Los compuestos de doble cadena son homólogos a los diglicéridos y lecitinas, constan de un esqueleto de glicerol en el cual un grupo hidroxilo terminal está unido al ácido graso de la arginina y los otros dos hidroxilos a ácidos grasos de longitud variable. Los compuestos de doble cadena se han preparado con una o dos cargas positivas con el fin de estudiar la influencia del número de cargas en las propiedades de estos compuestos.

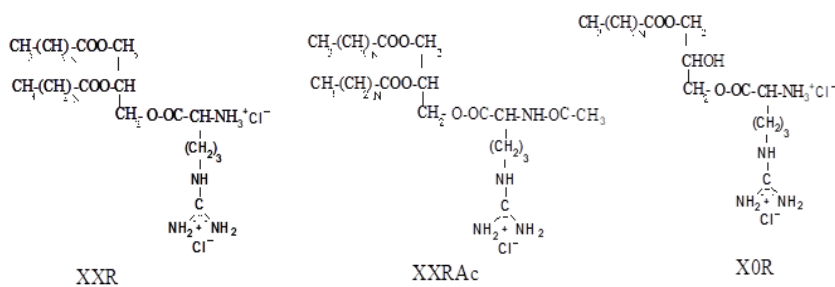


Fig. 1. Estructura química de los mono y diacylglicéridos de arginina (X representa el número de carbonos de la cadena alquílica).

3.1 Preparación

La síntesis se ha llevado a cabo en tres etapas:

- Preparación de la Z-arginina glicerol éster a partir de Z-arginina y glicerol utilizando trifloruro de boro eterato como catalizador de la esterificación. El uso de este catalizador da lugar a rendimientos en la reacción de esterificación superiores al 90%.
- Preparación del 1,2 diacil, 3 Cbz-arginil glicerol mediante una acilación de los dos grupos hidroxilos de la Z-arginina glicerol éster con el cloruro de ácido correspondiente. Dependiendo

de la relación Z-arginina glicerol éster/ cloruro de ácido se obtienen compuestos monoacilados o diacilados

- c) Preparación del 1,2 diacil, 3 arginil glicerol mediante una hidrogenación catalítica del 1,2 diacil, 3 Cbz-arginil glicerol usando Pd/C como catalizador.

La purificación se ha llevado a cabo con técnicas de HPLC preparativa, cromatografía en columna de sílica, MPLC preparativa y cromatografía de intercambio iónico. La caracterización de estos compuestos se ha llevado a cabo mediante ¹HMRN, ¹³CRMN y MS.

3.2 Propiedades fisicoquímicas

La determinación de la concentración micelar crítica (cmc) se llevó a cabo mediante tres técnicas diferentes: medidas de tensión superficial, conductividad y fluorescencia. Mediante fluorescencia y conductividad se obtuvieron valores de cmc similares, sin embargo, mediante medidas de tensión superficial se obtuvieron valores de cmc dos órdenes de magnitud inferiores. Estudios de LS parecen indicar que estas diferencias en los valores de cmc son debidas a la formación de dos tipos de agregados, planares a partir de la concentración micelar crítica obtenida por tensiometría y globulares a partir de la concentración micelar crítica obtenida por fluorescencia y conductividad. Este mismo comportamiento ya había sido observado para los tensioactivos geminales derivados de arginina. Como era de esperar el valor de la CMC es menor para los compuestos de dos cadenas alquílicas debido a un mayor contenido hidrófobo. Debido a la carga catiónica la cmc de estos compuestos es superior a la de los mono- o diglicéridos, así como a la de los fosfolípidos.

El estudio del comportamiento físico cualitativo de estos compuestos mediante el método de penetración de Laurence⁵ pone de manifiesto que todos los tensioactivos dicatenarios sintetizados forman estructuras de cristal líquido laminar para todas las longitudes de cadena alquílica. Los tensioactivos de cadena cortas son solubles en agua mientras que los de cadenas de 12 y 14 átomos de carbono se dispersan en medios acuosos formando vesículas al igual que las lecitinas. El número de cargas catiónicas en la molécula no influye en las propiedades de micelares y formación de cristales líquidos.

El estudio de estabilidad se llevó a cabo mediante HPLC y ¹³CRMN. Los compuestos con dos grupos catiónicos se hidrolizan rápidamente a pH ácidos o básicos. A 25 °C permanecen estables durante 72 h, pero a partir de este tiempo comienzan a hidrolizarse, obteniéndose un 20 % de degradación en 7 días. A 50 °C el porcentaje de hidrólisis es mayor, 60 % en 7 días. Mediante análisis de ¹³CRMN se ha observado que la hidrólisis de estos compuestos se produce solamente en el enlace éster que une la arginina con el glicerol. La estabilidad de los compuestos con una sola carga es superior, no se ha apreciado hidrólisis a 25 °C durante 7 días. Los compuestos con una sola carga se comportan en disolución acuosa como ácidos más débiles que los de dos cargas catiónicas, dando lugar a pH menos ácidos lo que explica su mayor estabilidad.

Tabla 1. Valores de concentración micelar crítica (cmc) obtenidos mediante conductividad para los tensioactivos derivados de arginina

Compuesto	CMC (mM)	Compuesto	CMC(mM)
88R	5	100R	6
1010R	1.1	120R	1.3
1212R	0.3	140R	0.2
1414R	0.25		

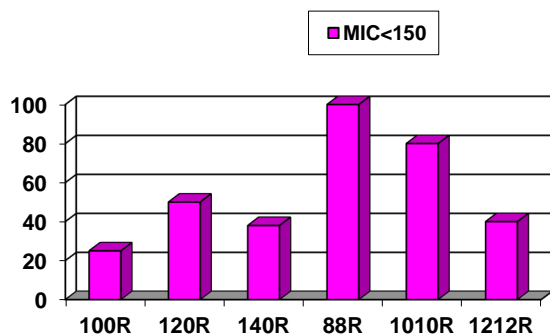
3.3 Propiedades biológicas

Actividad antimicrobiana

La actividad antimicrobiana fue evaluada mediante la determinación de la concentración mínima inhibitoria (concentración mínima de producto necesaria para inhibir el crecimiento de los

microorganismos). Tal como era de esperar, debido a la presencia en las moléculas del aminoácido arginina, todos los compuestos estudiados presentan actividad antimicrobiana para un amplio rango de bacterias, tanto gram-positivas como gram-negativas. Los mejores resultados se obtuvieron para el compuesto con dos cadenas alquílicas de 8 átomos de carbono, para el cual se obtuvieron valores de concentración mínima inhibitoria iguales o inferiores a 64 para todas las bacterias ensayadas. Estos valores son comparables a los obtenidos para el hexadecial-trimetil-amonio bromuro, un conocido biocida. Para los tensioactivos con dos cadenas alquílicas la actividad antimicrobiana decrece cuando aumenta el número de carbonos en la cadena alquílica, debido a la mayor hidrofobicidad de las moléculas y la menor solubilidad en medios acuosos.

Figura 2. Porcentaje de microorganismos frente a los cuales los compuestos son activos a concentraciones inferiores a 150 mM.



Los tensioactivos con una sola cadena alquílica son menos activos frente a todas las especies.

Ecotoxicidad

La toxicidad acuática de estos compuestos se ha evaluado mediante dos pruebas diferentes:

- Prueba de *Daphnia magna immobilization*⁶: Mediante esta prueba se obtiene el valor de EC₅₀ que corresponde a la concentración que causa inmovilización en el 50 % de las *Daphnias* a las 24 h de exposición
- Prueba de *Photobacterium phosphoreum luminiscence reduction*⁷: El parámetro EC₅₀ corresponde en este caso a la concentración que causa un 50 % de reducción en la luz emitida por las bacterias a los 30 min de exposición

La toxicidad acuática de todos estos compuestos es inferior a la que presentan los tensioactivos catiónicos cuaternarios. La toxicidad de los compuestos con una sola cadena alquílica aumenta al aumentar el número de carbonos en esta cadena; sin embargo, para los de dos cadenas se observa una tendencia contraria, la toxicidad disminuye al aumentar la longitud de las cadenas. Esto podría ser debido a que en el caso de los tensioactivos de dos cadenas la solubilidad es muy baja para los compuestos 1212R y 1414R.

Biodegradación

La biodegradación de estos compuestos se ha evaluado empleando el *Modified Screening Test*⁸ para los tensioactivos de tipo XOR y el *Closed Bottle Test*⁹ para los compuestos de tipo XXR.

Excepto el 1010R todos los tensioactivos estudiados presentan un porcentaje de biodegradación superior al 70 % en las condiciones ensayadas. Esto significa que estos tensioactivos pueden ser clasificados como compuestos fácilmente biodegradables en el medio ambiente.

Tabla 2. Valores de EC₅₀ para *Daphnia magna* y *Photobacterium phosphoreum* de los tensioactivos derivados de arginina

Compuesto	<i>D. magna</i> , EC ₅₀ (μM)		<i>P. phosphor.</i> , EC ₅₀ (μM)	
	Valor medio	95% confidence range	Valor medio	95% confidence range
100R	200	(170-220)	10	(8-12)
120R	50	(40-60)	2	(1-3)
140R	30	(20-40)	2	(1-5)
88R	- ^(d)	-	2	(1-9)
1010R	30	(20-40)	5	(3-7)
1212R	40	(30-50)	-	-
1414R	60	(50-80)	-	-

Tabla 3. Porcentaje de biodegradación obtenido para los compuestos X0R y XXR.

Compuesto	% Biodegradación	Compuesto	% Biodegradación
100R	99	1010R	20
120R	71	1212R	82
140R	76	1414R	61

Bibliografía

1. Rosen, M.J., "Surfactants and Interfacial Phenomena", Wiley & Sons, 2ª edn., USA, 1989.
2. Xia, J. Nnanna y K. Sakamoto, Amino acid based surfactants, in protein Based Surfactants, A. Nnanna y J. Xia (edt.), Marcel Dekker, New Cork, 2001, surfactants Science Series, vol 101.
3. Infante, M.R., L. Pérez, A. Pinazo, P. Clapés, M.C. Morán, "Amino-acid-Based Surfactants" in Novel Surfactants, Preparation, Applications and Biodegradability, K. Holmberg (Edt.), 2ª edn., Nueva Cork, 2003.
4. Krog N.K. Food Emulsions and their Chemical and Physical Properties: food Emulsions, editado por S.E. Friberg and K. Larsson, 3ª edición, Marcel Dekker; Nueva Cork, 1997.
5. Lawrence, A.C.S., Chem. Ind., 1961.
6. O.E.C.D. Guidelines for Testing of Chemicals, method 202: *Daphnia* sp. Acute Immobilization test and Reproduction test, OCDE, París, France.
7. DIN (*Deutsches Institut für Normung*), German estándar methods for the examination of water, wastewater and sludge, bioassays (group L9 Part-37. Determination of the inhibitory effect of wastewater on the Light emission of *Photobacterium phosphoreum*: luminiscent bacteria wastewater test using conserved bacteria (L-34) DIN 38412-34 Beuth Verlag. Berlín, 1997.
8. O.E.C.D. Chemical group, ready Biodegradability: Modified screening Test, Method 301 E, OECD revised Guidelines for ready biodegradability, OECD Paris, Francia, 1993.
9. O.E.C.D. Chemical group, ready Biodegradability: Closed Bottle Test, Method 301 D, OECD revised Guidelines for ready biodegradability, OECD Paris, Francia, 1993

CICLACIÓN INTRAMOLECULAR DE LACTONAS SESQUITERPÉNICAS, MEDIANTE EL USO DE UNA ARCILLA: UNA OPCIÓN VERDE

Benjamín Velasco Bejarano,^{1*} Gabriel Martínez Rodríguez,¹ René Miranda Ruvalcaba,¹ Mariano Martínez-Vázquez.²

¹Sección Química Orgánica, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM, Cuautitlán Izcalli, C. P. 54740 Estado de México, México. *bevebe@hotmail.com.

²Instituto de Química-UNAM, Cd. Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F., México.

Intramolecular annelation of sesquiterpen lactones, using a clay, a green protocol

Abstract:

Glaucolide E, an epoxygermacranolide, was annelated providing a biciclo[6.2.0]decanolide; the corresponding results are discussed.

Key words: *Intramolecular annelation, sesquiterpene lactones, green chemistry.*

Resumen:

En esta ocasión deseamos proponer una metodología ecológica, empleando un catalizador de origen natural (Tonsil Actisil FF) y las microondas como fuente de energía, para la promoción de la ciclación intramolecular de lactonas sesquiterpénicas, generando con esto un sistema de biciclo[6.2.0]decanólida.

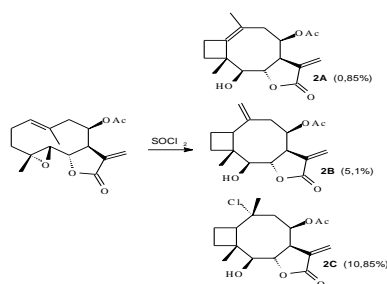
Palabras claves: Ciclación intramolecular, lactonas sesquiterpénicas, Química verde.

INTRODUCCIÓN:

Desde hace años, los productos naturales han sido una fuente rica en compuestos bioactivos, de los que incluso algunos han sido empleados como prototipo para el diseño de fármacos con gran potencia y baja toxicidad. Sin embargo, del total de especies vegetales que se calcula existen en el planeta, tan solo el diez por ciento han sido estudiadas desde el punto de vista farmacológico. Particularmente, muchos de los especímenes del género *Asteraceae* (Compositae) han sido utilizados como antibióticos, antiinflamatorios e inclusive para el tratamiento exitoso de la migraña¹ entre otros. Al respecto de este género se han aislado estructuras sesquiterpénicas conocidas como lactonas sesquiterpénicas, las cuales presentan gran diversidad de actividad biológica, tales como²⁻⁴ analgésicos, antihelmínticos, antiasmáticos, antibacterianos, antifúngicos, antiinflamatorios, antiulcerosos, cardiotónicos, citotóxicos, diuréticos, etc.

Por otro lado, algunas reacciones de ciclación en medio ácido de compuestos con estructura de epoxygermacranólida, han contribuido a sustentar la propuesta biogenética de la formación de guayanos y eudesmanos, a partir de este tipo de compuestos. Se han informado la obtención de guayanólidas mediante reacciones de ciclación catalizadas en medio ácido, a partir de germacranólidas con un oxirano en posición 4-5 y un doble enlace entre los carbonos 1 y 10. Al respecto, se han empleado una serie de medios de reacción ácidos para llevar a cabo estas transformaciones como, por ejemplo: HCl_{gas}, SOCl₂, BF₃.Et₂O. En 1983, Wilton y col⁵. informaron de la obtención de una novedosa estructura denominada en forma genérica biciclo[6.2.0]decanólida (**2**), a partir de la reacción entre la lipiferólida y SOCl₂ (Esquema 1).

Esquema 1



Química Verde

La química verde,⁶ procedente del término inglés “*Green Chemistry*”, es la química para la prevención de la contaminación. Su objetivo es el diseño de procesos y productos químicos benignos para el medio ambiente; ésta, emana del programa *Green Chemistry* de la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos, y está orientada a conseguir que los procesos y los productos, catalizadores, condiciones de reacción y disolventes tengan un menor impacto ambiental. Otro de sus objetivos es la producción de sustancias con calidad y seguridad para los seres humanos y el medio ambiente, siendo sus doce principios⁷ los indicados a continuación:

- Prevención de desechos
- Economía atómica
- Síntesis químicas menos peligrosas
- Modificación o sustitución de productos finales
- Menor uso de sustancias auxiliares (preferentemente ausencia de disolventes)
- Disminuir el impacto de las fuentes de energía
- Uso de materias primas renovables
- Evitar el uso de derivados
- Uso de catalizadores (preferentemente naturales)
- Diseño de productos degradables
- Análisis de tiempo real del proceso
- Uso de sustancias químicas que disminuyan el riesgo de accidentes.

Condiciones no convencionales de reacción

En la actualidad los químicos y en particular algunos químicos orgánicos, están empleando métodos no convencionales para llevar a cabo transformaciones químicas; algunas de las principales consideraciones son las siguientes:

- Realizar reacciones en ausencia de disolventes.
- Emplear fuentes de energía alternas a la térmica (microondas, ultrasonido, ultravioleta y láser).
- Utilizar materiales sólidos como medios de reacción (alúmina, sílice, grafito, Celita, zeolitas y arcillas).

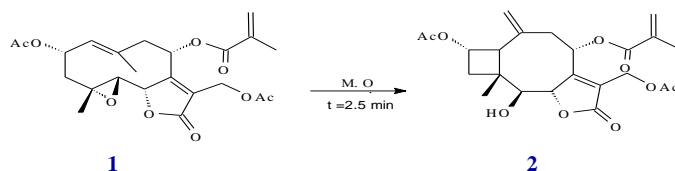
También como consecuencia de la necesidad por minimizar tanto el empleo de materiales tóxicos como la formación de productos secundarios en una reacción, se ha manifestado el requerimiento de desarrollar nuevos métodos de síntesis, amigables con el medio ambiente. En este sentido, resalta el caso de los disolventes, ya que estos comúnmente se emplean en forma abundante como medios de reacción; por ende, ha surgido como aspecto relevante su empleo mínimo,⁸ y de ser posible hacer caso omiso de ellos.

Por otro lado, resalta que las transformaciones de los materiales suelen ser diferentes en un medio líquido en relación con uno sólido. Al respecto, es conveniente mencionar que, en años recientes, los químicos han encontrado que muchas reacciones suelen proceder más eficiente y selectivamente en

estado sólido. Como complemento de esto último, debe tenerse presente el empleo de materiales sólidos como soportes de reactivos diversos y aún más como medios y/o catalizadores de reacción en fase sólida, sobresaliendo aquellos de origen natural, como las zeolitas y las arcillas, para lo cual se ha demostrado el nulo impacto que tienen para con el medio ambiente.

Por último y después de una profunda revisión de la literatura, se detectó que durante los últimos años ha surgido, el interés por el uso de fuentes alternas de energía, con respecto a la térmica, irradiación de microondas y laser,^{9,10} además del caso particular del ultrasonido. Entre los aspectos ponderables para recurrir a nuevas fuentes de energía se recomiendan los siguientes: no se requiere disolvente, en general las condiciones son más suaves, suelen resultar mejores rendimientos y además de que las reacciones resultan ser más limpias en muchos casos.

En consecuencia, en esta ocasión, deseamos dar a conocer, el empleo de condiciones de reacción ecológicas, tanto de acidez como de fuentes de irradiación, para la generación de este tipo de estructuras bicíclicas (**2**), a partir de la glaucólida E (**1**) (Esquema 2).



Esquema 2 general de ciclación

METODOLOGIA:

El espécimen vegetal *Critoniopsis uniflora*, fue recolectado en Huajuapán de León, Oaxaca México, en agosto de 2001. La parte aérea seca y molida de la planta (1.2 kg) se extrajo sucesivamente con *n*-hexano, acetato de etilo y metanol. El extracto de acetato de etilo se concentró a presión reducida, obteniéndose 250 g de una sustancia amorfa de la que luego de recristalizarse con mezcla de *n*-hexano y acetato de etilo, se aisló un producto blanco, el cual se comparó con muestras auténticas, determinando que se trataba de la glaucólida E (**1**). La estructura se confirmó por medio de sus datos espectroscópicos de RMN de ¹H y ¹³C, así como por EMIE.

Experimento típico: Se disolvieron 900 mg de la glaucólida E en 25 mL de diclorometano anhidro colocándose en agitación continua a -78 °C y bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se adicionaron 6 mL de BF₃·Et₂O recién destilado, dejándose la reacción por espacio de 2 h hasta que adquiriera la temperatura ambiental. El avance de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina. Posteriormente se adicionaron al matraz de reacción 20 mL de una disolución saturada y fría de bicarbonato de sodio y la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo (3x10mL). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró a presión reducida. Posteriormente esta se purificó utilizando una columna cromatográfica empacada con gel de sílice y como fase móvil una mezcla de *n*-hexano/acetato de etilo (3:1). De la reacción se aisló el compuesto **2** (9.3 %) (Espectro de RMN de ¹H), con punto de fusión 159-161 °C.

Metodología Ecológica

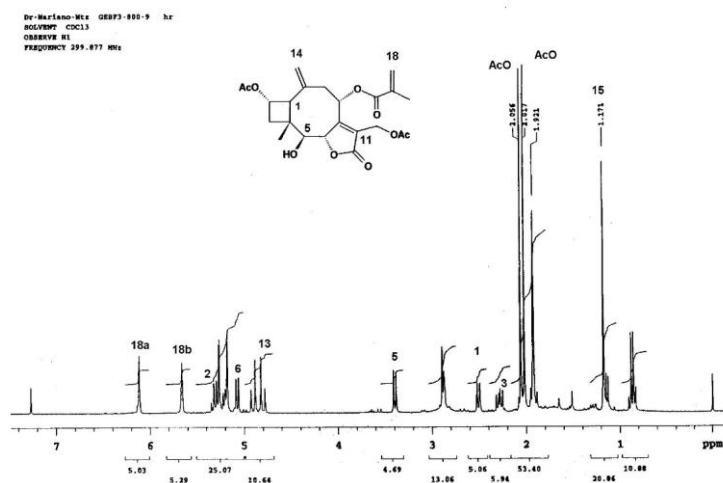
Experimento típico A: Una muestra de 6.62 mg de la glaucólida E se disolvió en 30 mL de acetato de etilo anhidro, se le adicionaron 5.05 g de TAFF activado, esta mezcla se mantuvo en agitación continua con temperatura de reflujo por espacio de 52 h. El avance de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina. Transcurrido este tiempo, la mezcla se filtró sobre una cama de Celita, para posteriormente el filtrado ser concentrado a presión reducida. El aceite obtenido se purificó empleando una columna cromatográfica empacada con gel de sílice. Se utilizó como fase móvil mezcla de *n*-hexano/acetato de etilo (3:1). De esta reacción se aisló el producto **2** (8.7 %) con punto de fusión de 159-161 °C.

Experimento típico B: Se mezclaron 1.00 g de la glaucólida E con 3.00 g de *Tonsil Actisil* FF (TAFF) activado en un matraz Erlenmeyer, la mezcla se colocó en un reactor de microondas y se irradió durante 2.5 min, con el 100 % de la potencia. Posteriormente se adicionaron 10 mL de acetato de etilo

y la mezcla se filtró sobre una cama de Celita. Finalmente, el disolvente se evaporó a presión reducida. Se obtuvieron 723 mg de un polvo blanco con un punto de fusión de 160-162 °C y un rendimiento del 72.3 %, el cual corresponde al compuesto **2**.

Con la metodología acorde con la química verde aquí propuesta, se lograron obtener estructuras bicíclicas (**2**) semejantes a las generadas empleando $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, con un mejor rendimiento y en tiempos más cortos de reacción, además de la consiguiente disminución de residuos agresivos al medio ambiente.

Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2**.



Agradecimientos:

Se agradece el apoyo financiero a la DGAPA-UNAM/PAPITT IN208202.

Referencias:

- 1.- J. T. Arnason, R. Mata, J. T. Romero; *Recent Advanced in Phytochem.*, **29**, 332, 1995.
- 2.- E. Rodríguez, G. H. N. Towers, J.C. Mitchell; *Phytochem.*, **15**, 1573, 1976.
- 3.- M. Robles, M. Arreguin, J. West, E. Rodríguez; *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **59**, 11, 2064, 1995.
- 4.- M. Robles, M. Arreguin, J. West, E. Rodríguez; *Planta Med.* **61**, 199, 1995.
- 5.- J.H. Wilton, R.W. Dorskotc; *J. Org. Chem.*, **48**, 4251, 1983.
- 6.- a) T.J. Mason; *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 443, (1997); b) R.S. Varma; *J. Green Chem.*, **43**, (1999).
- 7.- a) P.T. Anastas, T.C. Williamson, *Green Chemistry, Frontiers in Beningn Chemical Syntheses and Processes*, Oxford University Press, New York, (1998) b) K.M. Doxee, J.E. Hitchison, *Green Chemistry Strategies, Tools and Laboratory Experiments*, Thomson Brooks/Cole, (2004).
- 8.- M.T. Radoiu, M. Hájek; *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **186**, 121, (2002).
- 9.- *Scientific American*, **112**, (1992).
- 10.- T. Tanaka, F. Toda; *Chem. Rev.*, **100**, 1025, (2000).

MANUAL DE PRACTICAS DE LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA VERDE Y A MICROESCALA

Martha Beatriz Vilchis Argueta,^{1,2} Eva Hernández Godínez,¹ Cecilia Artemisa Rivero Gómez,¹
Roberto Carlos Osnaya Morales,¹ Gabriel Arturo Arroyo Razo,¹ René Miranda Ruvalcaba.¹

¹Sección Química Orgánica, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM, Cuautitlán Izcalli, C. P. 54740
Estado de México, México.

²Centro de Bachillerato Tecnológico Industrial y de Servicios No. 160 DGETI-SEP. mbvilchis@yahoo.com.

Laboratory manual of experimental organic chemistry under the green chemistry and microscale protocols

Abstract:

In the preparations of this organic chemistry laboratory manual, two major protocols were addressed, green chemistry and microscale preparations. Thus, the corresponding framework and contents are discussed.

Key words: Experimental, Organic Green Chemistry, Microscale, Energy sources.

Resumen:

Se propone la utilización del Manual para el Laboratorio de Química Orgánica a microescala en el contexto de Química Verde para la mejora de la enseñanza en Química Orgánica-Experimental.

Palabras clave: Química Verde, Microescala, Química Orgánica-Experimental, Fuentes de Energía.

Introducción

La química verde, es la química para la prevención de la contaminación. Entre sus objetivos están, el diseño de procesos, la generación de productos químicos, así como el empleo de condiciones de reacción benignas para el medio ambiente; ésta, emana del programa “*Green Chemistry*” de la Agencia de Protección al Medio Ambiente de los Estados Unidos. Algunas de su área de investigación son las siguientes: a) Rutas sintéticas de bajo impacto ambiental; b) Sustitución o ausencia de disolventes orgánicos por medios más benignos; c) Reactivos y catalizadores “verdes”; d) Productos químicos más seguros y e) Materias primas renovables.

Es tal la importancia de esta forma de hacer química, relativamente nueva, que se ve reflejada en la reciente edición de la revista *Green Chemistry*, una revista especializada en el área, así como en la creación de: *The Green Chemistry Institute* (EUA) y *The Center for Green Chemistry* (Australia).

Debido a la incesante investigación en el área de la química, especialmente en el área de la Química Orgánica, con aplicaciones a nivel laboratorio, académico e industrial, es ya innegable la aplicación de la filosofía de la Química Verde.

En este sentido, es adecuado mencionar que, en la Sección de Química Orgánica, de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México, mediante el proyecto PAPIIME-UNAM EN201703, se ha concluido la elaboración de un manual de prácticas en el contexto de la Química Verde, mediante el cual se espera contribuir al mejoramiento de la enseñanza de la Química Orgánica Experimental.

Durante el transcurso de la exposición se presentará y discutirá de manera más amplia tanto el contenido como los objetivos correspondientes.

Metodología

1. Se realizó una revisión bibliográfica exhaustiva conjunta a la de algunos trabajos de nuestro grupo de investigación
2. Se seleccionaron y acondicionaron los temas y experimentos que se consideraron adecuados.
3. Posteriormente, los experimentos fueron adaptados a nivel de prácticas de licenciatura, considerándose los siguientes aspectos:

- a) Resaltando la importancia del proceso a realizar y/o los productos obtenidos mediante el mismo.
- b) Esquematisando de manera general el mecanismo de la reacción.
- c) Utilizando reactivos con precios bajos y de fácil adquisición.
- d) Facilitando el manejo de equipo y reactivos en el laboratorio.
- e) Usando reactivos benignos para el medio ambiente.
- f) Empleando catalizadores naturales.
- g) Procurando la implementación de técnicas con mínimo impacto ambiental.
- h) Adaptando las técnicas a microescala de modo que la manipulación de productos y producción de desechos sea mínima.

Índice

A continuación, y para mayor objetividad, se presenta el contenido del documento:

	Páginas
1. GLOSARIO	3
2. RESUMEN	8
3. INTRODUCCIÓN	9
4. METODOLOGÍA	10
5. OBJETIVOS	
a. General	11
b. Particular	11
6. QUÍMICA VERDE	
a. Contaminación	12
b. La Química Verde	19
c. La Química Verde en la Química Orgánica	25
d. Microescala	27
7. FUENTES ALTERNATIVAS DE ENERGÍA	
a. Introducción	29
b. Condiciones no Convencionales de Reacción	31
c. Microondas	
i. <i>Microondas como Alternativa Ecológica</i>	38
ii. <i>Algunas Reacciones Promovidas con Microondas</i>	39
d. Infrarrojo	
i. <i>Infrarrojo como Alternativa Ecológica</i>	51
ii. <i>Algunas Reacciones Promovidas con Infrarrojo</i>	57
e. Ultrasonido	
i. <i>Ultrasonido: Alternativa Ecológica</i>	59
ii. <i>Algunas Reacciones Promovidas con Ultrasonido</i>	62
8. EXPERIMENTOS	
<i>Experimento 1. Obtención de Dibenciltoluenos (SEA)</i>	63
<i>Experimento 2. Obtención de Ciclohexanol (REDOX)</i>	68
<i>Experimento 3. Síntesis de Williamson (SN₂)</i>	73
<i>Experimento 4. Síntesis de Aspirina (SN₂^T)</i>	79
<i>Experimento 5. Transesterificación de Fisher (SN₂^T)</i>	85
<i>Experimento 6. Condensación de Knoevenagel (C)</i>	91
<i>Experimento 7. Protección del Grupo Carbonilo (A_{1,2} / SN_i)</i>	97
<i>Experimento 8. Obtención de Bases de Schiff (A_{1,2} / E₂)</i>	103
<i>Experimento 9. Oxidación de Alcoholes (REDOX)</i>	108
<i>Experimento 10. Desoximación Oxidativa (REDOX)</i>	114
<i>Experimento 11. Reacción de Cannizzaro (REDOX / T)</i>	119
<i>Experimento 12. Transposición de Beckman (QH / T)</i>	126
<i>Experimento 13. Ésteres de Hantzsch (QH)</i>	132
<i>Experimento 14. Ésteres de Biginelli (QH)</i>	138
<i>Experimento 15. Síntesis de Diindolilmetanos (QH / SEA)</i>	144

Conclusiones

1. El trabajo experimental, al considerar uno o más de los doce principios de la Química Verde genera, además del conocimiento y comprensión de esta nueva filosofía, una mejora en el sistema de enseñanza de la Química Orgánica Experimental.
2. El empleo de la metodología propuesta propiciará el empleo racional de los recursos, e inducirá a reflexionar acerca de la contaminación y conservación del medio ambiente, sin que esto implique un detrimento en la calidad de la enseñanza
3. Al manipular las sustancias a un nivel micro, se obtendrá una reducción en el riesgo, y por tanto un menor número de accidentes; al disminuir la cantidad de desechos producidos durante las prácticas.
4. El contacto constante del alumno con equipos diferentes a los empleados en un laboratorio convencional y, el uso de éstos como generadores de energía alternativas lograrán familiarizarlo con ellos, haciendo más factible su empleo en situaciones posteriores.

Agradecimientos:

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA-UNAM) por el apoyo proporcionado mediante el proyecto: **PAPIME-UNAM EN201703**.

Referencias

1. Anastas P. T., Warner J. C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, (1998).
2. Kirchof M., Ryan M.A. (Eds), *Química Verde: Experimentos de Laboratorio para un Curso Universitario de Química*, American Chemical Society, Green Chemistry Institute, (2003).
3. Tanaka K., Toda F., *Chem. Rev.*, **100**, 1025, (2000).
4. Varma R. S., *J. Green Chem.*, **43**, (1999).
5. Mason T. J., *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 443, (1997).
6. Villemin D., Labiad B., Ouhilal Y., *Chem. and Ind.*, **18**, (1989).
7. Gedye R., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisera L., Laberge L., Rousell J., *Tetrahedron Lett.*, **27**, 279, (1986).
8. Conn G.K., Avery D.G., *"Infrared Methods. Principles and Applications"*, Academic Press, New York, U.S.A., (1960).
9. R. Camarena, A. C. Cano, F. Delgado, N. Zúñiga, C. Álvarez; *Tetrahedron Letters.*, **43**, 6857 (1993).
10. M. Salmón, R. Osnaya, L. Gómez, G. Arroyo, F. Delgado, R. Miranda; *Synth. Commun.*, **45**, 206 (2001).
11. Riovalle F. *"Diseño y Construcción de un Reactor Infrarrojo para ser usado en Investigación y Docencia"*. Tesis, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, Cuautitlán Izcalli Edo. de Méx., (2004).
12. Mason, T. J. *Ultrasonics*, **24**, 245, (1986).
13. Lorimer P., Mason, T. J. *Chem Soc. Rev.* **16**, (1987).
14. Cintas, P., Luche J., *Green Chem.*, **43**, 115-116, (1999).
15. Polidori A., Pucci B., Maurizis J. C., Pavia A. A., *New J. Chem.*, **18**, 839 , (1994).

Sección XII. Sustancias húmicas y Ambiente

- BAIGORRI, R., M. FUENTES, G. GONZÁLEZ-GAITANO y J. M. GARCÍA-MINA: Estudio estructural de sustancias húmicas: Complementariedad de cromatografía de exclusión por tamaño, ultrafiltración y dispersión de luz dinámica 601
- BARGIELA, M. y A. F. DE IORIO: Contenidos de Cu y Pb en ácidos húmicos y fúlvicos de sedimentos del cauce del río Matanza (Argentina) 611
- CARRASQUERO, A.: Estudio de la interacción Pb²⁺ -Vermicompost por medio de isotermas de adsorción y espectroscopía FTIR 621
- CARRIÓN, C., M. ABAD, F. FORNES, A. MAQUIEIRA y R. PUCHADES: Caracterización química y adecuación para la producción de planta ornamental 629
- CEGARRA, J., J. A. ALBURQUERQUE y G. TORTOSA: El compostaje como método para detoxificar y valorizar agrónomicamente el orujo de oliva de dos fases (alperujo) y valorizarlo agrónomicamente 639
- DE ALCANTARA, S., L. AS MELO, D. VIDAL, N. DO A. MENEGUELLI, F. PESSANHA y G. DA SILVA: Efeito da aplicação de lodo de esgoto em *Argissolo* vermelho-amarelo cultivado com banana (*Musa sp*) 647
- DE LA ROSA, J. M., J. A. GONZÁLEZ-PÉREZ, R. GONZÁLEZ-VÁZQUEZ, B. SALES-DÁVILA, A. TERÁN, T. VERDEJO-ROBLES, E. LÓPEZ-CAPEL, F. J. GONZÁLEZ-VILA y O. POLVILLO: Implicaciones ambientales de formas refractarias de materia orgánica en suelos y sedimentos 655
- GALLARDO, J. F., S. COVALEDA, S. PAJARES y J. D. ETCHEVERS: Caracterización de sustancias húmicas en suelos cultivados de origen volcánico del eje neovolcánico mexicano..... 661
- GARCÍA-OLIVA, F., N. M. MONTAÑO, M. NAVA y A. M. NOGUEZ: Dinámica del carbono y nitrógeno del suelo de un bosque tropical estacional mexicano: Procesos a diferentes niveles de la estructura del suelo..... 671
- OMIL, B., V. PIÑEIRO, R. MOSQUERA y A. MERINO: Evaluación ambiental y nutricional en una plantación forestal tratada con biosólidos con bajas concentraciones de metales pesados..... 679
- QUINTERO LIZOALA, R., R. FERRERA, J. D. ETCHEVERS, N. E. GARCÍA, G. ALCANTAR y R. RODRÍGUEZ: Dinámica enzimática en el proceso de vermicompostaje y compostaje 689
- RENDINA, A. E., M. J. BARROS, A. F. DE IORIO, S. KOROL, M. S. FORTUNATO, A. DE LOS RÍOS y G. FERNÁNDEZ: Reducción de cromo hexavalente en un suelo argentino inducido por enmiendas orgánicas y su acumulación en *Melissa officinalis* L. y *Begonia semperforens* 699
- REY, F. y P. PERLO: Simulación de equilibrios de complejación metales-sustancias húmicas 707
- SALAZAR, I. y C. RIVAS: Estabilización mediante compostaje de biosólido proveniente de una depuradora de aguas servidas (IX Región, Chile) 715
- SALES-DÁVILA, B., F. J. GONZÁLEZ-VILA, J. A. GONZÁLEZ-PÉREZ, H. KNICKER, A. TERÁN, J. M. DE LA ROSA, O. POLVILLO, T. VERDEJO y R. GONZÁLEZ: La materia orgánica como bioindicador ambiental de la influencia del manejo sobre las propiedades de suelos de la amazonía peruana..... 721
- VEGA, F. A., E. F. COVELO y M. L. ANDRADE COUCE: Adsorción y desorción simultánea de metales pesados en el horizonte superficial de un *Podsol haplico* y un *Histosol fibrico* 731

ESTUDIO ESTRUCTURAL DE SUSTANCIAS HÚMICAS: COMPLEMENTARIEDAD DE CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN POR TAMAÑO, ULTRAFILTRACIÓN Y DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA

Roberto Baigorri^{1,2}, Marta Fuentes¹, Gustavo González-Gaitano¹, José M^o García-Mina^{1,2}

¹Departamento de Química y Edafología, Universidad de Navarra, 31080, Pamplona, España.

²Departamento de I+D, Inabonos-Roullier Group, Polígono Arazuri-Orcoyen, 31160, Orcoyen, España. Email: rbaigorri@inabonos.com

The complementarity of high-performance size exclusion chromatography, ultrafiltration and dynamic light scattering for studying the size distribution and chemical nature of humic substances

Abstract

The aim of our work has been: (i) to study the efficiency of the complementary use of size exclusion chromatography (SEC), ultrafiltration (UF) and dynamic light scattering (DLS) in the study of the size distribution in solution of complex molecular systems including reference macromolecular and aggregated-molecular systems, (ii) to study the efficiency of the acidification- realkalization process to investigate molecular aggregation phenomena in reference molecular systems, and (iii) to apply this multi-technique approach to investigate the size distribution in solution and chemical nature of humic substances (HS). Our results indicated the suitability of the complementary use of HPSEC, UF, and DLS to adequately describe the size distribution and size distribution changes in solution of complex molecular systems. Likewise these results showed the effectiveness of the acidification-realkalization process to detect and study molecular aggregation in complex molecular systems, without significantly affecting the natural size distribution. Finally, our results indicated that the HS studied are, principally, composed by macromolecules and relatively small molecules that are forming supramolecular associations to some extent, in an equilibrium that could be affected by certain physic-chemical properties of the solution in which they are found, such as pH, ionic strength, molecular concentration, temperature or chemical composition.

Key words: Humic substance, macromolecule, supramolecular association

Introducción

En estos últimos años se ha producido un interesante debate sobre la naturaleza química y estructural de las sustancias húmicas (SH). Así, mientras ciertos autores defienden un modelo de estructura macromolecular (Swift, 1999; Senesi, 1999), otros proponen un modelo de agregados moleculares (asociaciones supramoleculares) de pequeñas moléculas unidas por interacciones débiles (Piccolo, 2002; Simpson et al., 2002; Wershaw, 1999).

Es de gran importancia, a la hora de aportar luz sobre esta controversia, un adecuado análisis del tamaño y de la distribución de pesos moleculares y de la posible agregación en los sistemas de SH. Es evidente, por otra parte, que la calidad de las conclusiones dependerá de las técnicas analíticas utilizadas en el experimento. Ciertos resultados experimentales que sostienen estos puntos de vista bajo discusión se han obtenido utilizando una única técnica analítica: cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) (Piccolo, 2002) y *Diffusion Ordered Spectroscopy* (DOSY) (Simpson et al., 2002). Una estrategia alternativa implicaría el uso de técnicas analíticas diferentes (Abbt-Braun et al., 2004, Hatcher et al., 2004, Mueller et al., 2004) pero complementarias para determinar una propiedad molecular específica, lo cual permitiría comparar y evaluar con mejor eficiencia la calidad de los datos obtenidos por cada técnica individualmente y complementar, de esta manera, la información en diferentes aspectos estructurales del sistema molecular estudiado. En este sentido, algunos experimentos muestran que el estudio completo de la estructura química de las SH requiere el uso de varias técnicas analíticas.

En este trabajo se ha optado por el uso complementario de tres diferentes técnicas: cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), ultrafiltración (UF) y dispersión de luz dinámica (DLS). Los objetivos de este trabajo se han centrado en: i) la aplicación de las citadas técnicas (SEC, UF y DLS) en el estudio de la distribución de tamaños en solución de sistemas de referencia de comportamiento macromolecular y supramolecular; ii) comprobar la aplicabilidad de la acidificación-realkalinización en el estudio de los procesos de agregación en los sistemas de referencia utilizados para este propósito; y iii) aplicar la

complementariedad de las técnicas utilizadas para investigar el patrón químico estructural de las SH en solución.

Materiales y métodos

Preparación de sistemas de referencia

a. *Composición del sistema de referencia de comportamiento macromolecular*

El sistema de referencia de comportamiento macromolecular (PAAM) se realizó por mezcla de tres polímeros de ácido poliacrílico (PAA), a partes iguales en C orgánico, de peso molecular nominal de 1200 Da (1.2PAA), 30.000 Da (30PAA) y 250.000 Da (250PAA). La concentración final de la mezcla fue de $0,8 \text{ gL}^{-1}$, a pH 10 (en NaOH) y $0,015 \text{ M}$ (en NaCl) de fuerza iónica (I).

b. *Composición del sistema de referencia de comportamiento supramolecular*

El sistema de referencia de comportamiento supramolecular (PAAS) se realizó por mezcla de 48 mL de solución de 1 gL^{-1} de 1.2PAA y 12 mL de $0,015 \text{ M}$ de Fe(III) a pH 10 (en NaOH).

c. *Substancias húmicas (SH)*

Se utilizaron tres SH diferentes: Un ácido húmico comercial de Aldrich (HA), un extracto húmico de turba (HT) y un extracto húmico obtenido por compostaje de orujo de uva (HC), considerándose, de esta manera, tres distintas génesis. Las tres SH fueron extraídas en NaOH $0,1 \text{ M}$ durante 24 horas en agitación en oscuridad y atmósfera inerte de N_2 a 20°C . La suspensión se centrifugó a 10.000 g durante 15' y los extractos alcalinos tratados con resina (*Amberlite IRA-118H+*, Sigma-Aldrich) para bajar el pH a 4,5-5,0 antes de preparar las soluciones de trabajo.

Descripción del proceso de acidificación-re alcalinización

Dicho proceso se realizó a los sistemas de referencia PAAM y PAAS y a las tres SH (HA, HT y HC). Soluciones de $0,8 \text{ gL}^{-1}$ de C orgánico de cada sistema molecular a pH 10 y $0,015 \text{ I}$ se dividieron en tres alícuotas: la primera fue sometida, sin tratamiento, a las diferentes técnicas analíticas (muestras alcalinas: PAAM, PAAS, HA, HT y HC en texto, Tablas y Figuras), la segunda y tercera acidificadas a pH 2 una con AcOH y la otra con HCl, tras 30' realcalinizadas a pH 10 (con NaOH $12,5 \text{ M}$) y tras estabilización medidas con las diferentes técnicas analíticas ($\text{PAAM}_{\text{AcOH}}$, $\text{PAAS}_{\text{AcOH}}$, HA_{AcOH} , HT_{AcOH} , HC_{AcOH} , PAAM_{HCl} , PAAS_{HCl} , HA_{HCl} , HT_{HCl} y HC_{HCl}).

Estudio de ultrafiltración (UF)

Las muestras de los diferentes sistemas fueron fraccionadas utilizando una celda de ultrafiltración (Amicon 8200) bajo atmósfera inerte de N_2 . Se utilizaron 4 membranas de poli etersulfona (Millipore) de corte de peso molecular (MWCO) de 100, 50, 10 y 5 kDa. Las muestras se filtraron por la membrana de 100 kDa, en primer lugar, hasta que la solución se redujo hasta un 5 % del volumen inicial. El filtrado fue introducido de nuevo en la celda de UF y se filtró por la siguiente membrana de MWCO. El proceso se repitió hasta recoger el filtrado $< 5 \text{ kDa}$. El porcentaje en masa de los sistemas PAAM y PAAS se midió por diferencia de Absorbancia de los filtrados a 280 nm y en las SH por diferencia a 400 nm, correlacionado previamente por medida del C orgánico por TOC ($r^2 = 0,93$ y $n = 20$). Para eliminar partículas no deseadas y preservar técnicas como DLS y SEC, las muestras fueron filtradas en primer lugar por $0,45 \mu\text{m}$ cuyo porcentaje en masa fue también evaluado ($>0,45 \mu\text{m}$).

Estudio de dispersión luminosa dinámica (DLS)

Las diferentes fracciones obtenidas de la UF de las muestras alcalinas y acidificadas-re alcalinizadas con AcOH se analizaron por DLS. Las medidas de DLS se llevaron a cabo en un espectrómetro de correlación fotónica *DynaPro-MS/X* equipado con un canal correlacionador multi-tau 248 y una unidad de termostatación de efecto Peltier. La λ del láser fue de $825,5 \text{ nm}$ haciéndose las medidas en un ángulo de 90° a 25°C de temperatura. La distribución de tamaños se obtuvo por el análisis de regularización de la función de correlación por medio del *software DynamicsTM* y el radio hidrodinámico (Rh) calculado a partir de los coeficientes de difusión por medio de la ecuación Stokes-Einstein:

$$Rh = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_0}$$

Donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, η_0 es la viscosidad de la solución y D_0 el coeficiente de difusión a concentración cero. A partir del Rh el software calcula un Mw aproximado. El estudio de los patrones de PAA por individual dio los siguientes valores: 2 kDa para 1.2PAA, 32 kDa para 30PAA y 237 kDa para 250PAA.

Estudio de SEC

El sistema cromatográfico utilizado fue un controler *Waters* 600 a 1 mL min⁻¹, un detector *Waters* 996 (PDA) a 400 nm y un detector *Waters* 2424 de índice de refracción. Se utilizó una columna PL *Aquagel-OH* 30 con NaNO₃ 0,005 M a pH 7 como eluyente. Para evaluar la distribución de Mw se realizó una calibración universal (log J vs. Volumen de elución) usando polietilenglicol y poli óxido etileno como estándares de Mw conocido. El parámetro J se define como el producto de la viscosidad intrínseca y el peso molecular ($J_i = [\eta]_i Mw_i$) y es proporcional al volumen hidrodinámico. Dos moléculas con igual volumen hidrodinámico tienen igual valor J . La ecuación de Marck-Howink-Sakurada relaciona $[\eta]_i$ con Mw : $[\eta]_i = kMw^a$. Donde k y a son constantes propias de cada macromolécula, disolvente y temperatura. En nuestro estudio se han utilizado valores de k y a obtenidos por Visser (1985) para SH. Los valores de Mw calculados por el parámetro J se contrastaron con valores calculados a partir de K^d (Perminova et al., 2003).

Resultados y Discusión

Estudio de la distribución de tamaños y de la agregación en los sistemas de referencia

Tanto para evaluar la eficacia de la complementariedad de las técnicas utilizadas como la utilidad de la acidificación-re alcalinización para detectar la agregación en asociaciones supramoleculares, en primer lugar se estudió la distribución de tamaños en las muestras alcalinas y acidificadas-re alcalinizadas de los sistemas de referencia PAAM y PAAS. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y en las Figuras 1 y 2.

a. Muestras alcalinas

Tal y como se puede observar en la Tabla 1 los resultados obtenidos por UF para PAAM se ajustan a la composición del sistema: 100 kDa-0,45 μ m un 24%, 10-100kDa un 37% y menor de 5 kDa 30 % frente a la composición: 250PAA 33%, 30PAA 33% y 1.2PAA 33%.

Así mismo por DLS se obtiene la separación en distintos Rh para los filtrados: 57 nm para la fracción 100 kDa-0,45 μ m, \approx 11 nm para la fracción 10-100kDa y \approx 1 nm para la fracción < 10 kDa como se observa en la Figura 1a.

Tabla 1. Porcentaje en masa para las fracciones de los sistemas de referencia.

Fracción	Muestra (% masa)					
	PAAM	PAAM _{AcOH}	PAAM _{HCl}	PAAS	PAAS _{AcOH}	PAAS _{HCl}
> 0,45 μ m	n.d.	n.d.	n.d.	4,1	12	5,9
100 kDa-0,45 μ m	24	15	22	2,8	0,3	2,3
50-100 kDa	27	30	23	16	0,3	1,3
10-50 kDa	10	15	12	0,8	0,1	2,6
5-10 kDa	9,0	16	18	61	0,1	19
< 5 kDa	30	24	28	15	87	68

Por SEC se observa los tres picos correspondientes a los tres PAA: a 8,50 mL (1.2PAA), a 7,30 mL (30PPA) y 5,80 mL (250PAA), Figura 2a y c.

Para la muestra alcalina de PAAS el estudio de UF (Tabla 1) muestra con claridad como la fracción <5 kDa en 1.2PAA pasa del 72% (datos no mostrados) al 15% en PAAS y la fracción 50-100 kDa en 1.2PAA pasa de 0,5% (datos no mostrados) a 16 % en PAAS. Además, la fracción 5-10 kDa de PAAS alcanza un valor de 61%. Todo ello indica la formación de asociaciones de 1.2PAA con Fe(III) que podríamos llamar supramoleculares debido a los tamaños que presentan. Este mismo hecho puede observarse por DLS: aumento exagerado de Rh para las fracciones de mayor Mw (Figura 1b) y por SEC: aparición de un pico (\approx 5,50 mL) correspondiente a altos Mw (Figura 2b).

Figura 1. Distribución de tamaños (Rh) obtenidos por DLS: ■ muestra alcalina, ▲ muestra acidificada-realcalinizada.

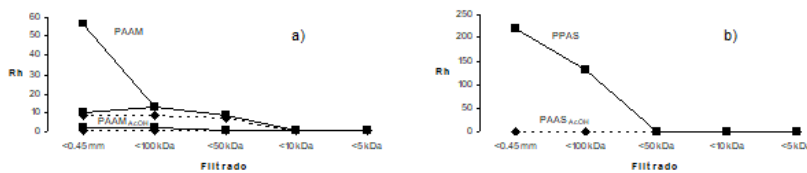
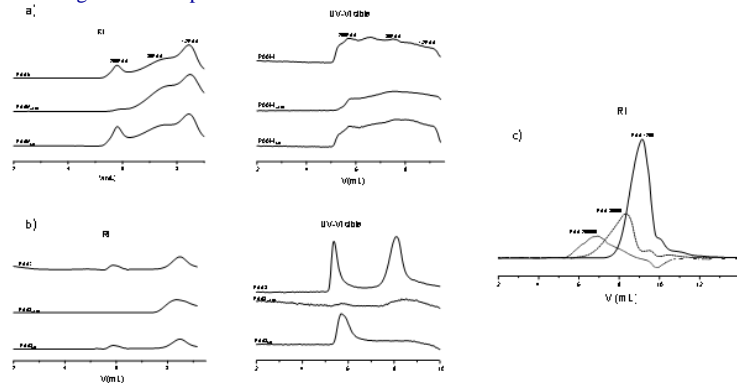


Figura 2. Cromatogramas SEC para los sistemas de referencia.



b. Muestras acidificadas-realcalinizadas

Del análisis de los cambios producidos por acidificación-realcalinización tanto por HCl como por AcOH frente a las muestras alcalinas como se muestra en la Tabla 1, para el sistema PAAM cabe concluir que no hay variación apreciable salvo una mínima diferencia atribuible a la propia variabilidad analítica. Tampoco se observan variaciones por DLS o en los cromatogramas de SEC (Figuras 1a y 2a) en la distribución de tamaños en el sistema PAAM.

En el caso de la muestra PAAS, sí que hay una clara variación en el porcentaje en masa en la fracción <5 kDa y se observa como aumenta hasta un 87 % en el caso de AcOH y un 68 % en el caso de HCl (Tabla 1). Tanto DLS como SEC (Figuras 1b y 2b) corroboran esa desagregación en el caso de AcOH, drástica disminución de Rh y desaparición de picos asociados a alto Mw respectivamente.

Estudio de la distribución de tamaños y agregación en SH

En esta parte del trabajo se aplicó la estrategia del anterior estudio para otro sistema complejo de moléculas: SH. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3 y en la Figura 3.

a. Muestras alcalinas

Los resultados obtenidos por UF (Tabla 2) muestran a las SH como sistemas polidispersos con tres fracciones mayoritarias. Para HA y HT: 100 kDa-0,45 μ m, 10-50kDa y 5-10 kDa; para HC: 100 kDa-0,45 μ m, 50-100kDa y 5-10 kDa. Resultados similares a los encontrados en bibliografía (Perminova et al., 2003; Francioso et al., 2002; Lobartini et al., 1997; Christl et al., 2000; Tanaka et al., 2001; Aster et al., 1996).

Por SEC también se obtienen tres fracciones para las muestras alcalinas (Tabla3), cuyo Mw calculado está en el orden del obtenido por autores como Perminova et al. (2003).

Tabla 2. Porcentaje en masa para las fracciones SH.

Fracción	Muestra (% masa)								
	HA	HA _{AcOH}	HA _{HCl}	HT	HT _{AcOH}	HT _{HCl}	HC	HC _{AcOH}	HC _{HCl}
> 0,45 μ m	2,3	35	1,6	1,5	46	2,7	4,1	30	3,5
100 kDa-0,45 μ m	65	1,9	8,9	48	16	6,5	31	26	19
50-100 kDa	5,3	22	22	7,0	2,6	11	1,7	9,0	25
10-50 kDa	10	3,9	1,5	14	4,7	10	7,4	8,5	9,4
5-10 kDa	11	9,0	53	23	2,8	54	34	6,6	38
< 5 kDa	5,5	30	13	6,3	28	15	7,0	20	4,7

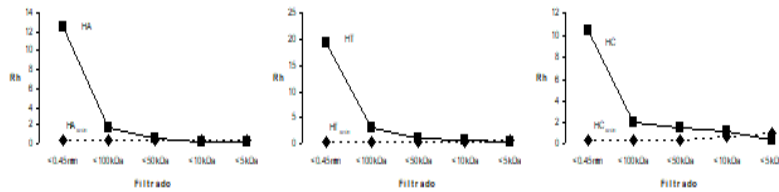
Tabla 2. Mw por SEC para picos e intervalos en SH alcalinas y acidificadas-re alcalinizadas.

Muestra	¹ Pico MW (Da)	² Pico MW (Da)	Intervab MW (Da)	Muestra	¹ Pico MW (Da)	² Pico MW (Da)	Intervab MW (Da)
HA	2,4 10 ⁶	2,4 10 ⁶	7,0 10 ⁵ - 1,4 10 ⁶	HC	3,0 10 ⁶	3,0 10 ⁶	2,6 10 ⁵ - 1,4 10 ⁶
	9,6 10 ⁵	9,6 10 ⁵	1,3 10 ⁵ - 9,6 10 ⁵		1,1 10 ⁶	1,1 10 ⁶	1,3 10 ⁵ - 8,9 10 ⁵
	3,8 10 ⁵	3,8 10 ⁵	5,3 10 ⁵ - 2,6 10 ⁶		4,3 10 ⁵	4,3 10 ⁵	6,0 10 ⁵ - 2,9 10 ⁶
HA _{AcOH}	2,7 10 ⁶	2,7 10 ⁶	4,1 10 ⁵ - 2,8 10 ⁶	HC _{AcOH}	3,3 10 ⁶	3,2 10 ⁶	9,1 10 ⁵ - 3,4 10 ⁶
	2,6 10 ⁵	2,5 10 ⁵	2,7 10 ⁵ - 9,1 10 ⁵		2,4 10 ⁵	2,3 10 ⁵	3,0 10 ⁵ - 1,3 10 ⁶
HA _{HCl}	3,0 10 ⁶	3,0 10 ⁶	3,3 10 ⁵ - 1,4 10 ⁶	HC _{HCl}	3,8 10 ⁶	3,8 10 ⁶	1,4 10 ⁵ - 1,4 10 ⁶
	1,0 10 ⁶	1,0 10 ⁶	1,3 10 ⁵ - 7,4 10 ⁵		1,1 10 ⁶	1,1 10 ⁶	1,3 10 ⁵ - 7,7 10 ⁵
	3,5 10 ⁵	3,5 10 ⁵	5,5 10 ⁵ - 2,4 10 ⁶		3,9 10 ⁵	3,9 10 ⁵	6,1 10 ⁵ - 2,8 10 ⁶
HT	2,3 10 ⁶	2,3 10 ⁶	1,4 10 ⁵ - 1,4 10 ⁶	³ Kd (10) ⁴ calibración universal (J)			
	1,0 10 ⁶	1,0 10 ⁶	1,3 10 ⁵ - 7,4 10 ⁵				
	4,2 10 ⁵	4,2 10 ⁵	5,4 10 ⁵ - 2,9 10 ⁶				
HT _{AcOH}	2,8 10 ⁶	2,8 10 ⁶	1,1 10 ⁵ - 3,3 10 ⁶				
	2,4 10 ⁵	2,4 10 ⁵	3,2 10 ⁵ - 1,1 10 ⁶				
HT _{HCl}	2,5 10 ⁶	2,5 10 ⁶	3,8 10 ⁵ - 1,4 10 ⁶				
	1,0 10 ⁶	1,0 10 ⁶	1,4 10 ⁵ - 6,7 10 ⁵				
	3,9 10 ⁵	3,9 10 ⁵	5,7 10 ⁵ - 2,7 10 ⁶				

En el estudio de DLS (Figura 3) se observan tres tamaños para las muestras y que coinciden con las tres principales fracciones descritas por UF. Un primer grupo de Rh muy superior al resto y que desaparece en filtrados menores a 100 kDa, un segundo grupo de Rh entre 2-5 nm que llega hasta 10 kDa y un tercer grupo de Rh entre 2-0,5 nm por debajo de 10 kDa.

Cabe destacar la concordancia de las tres técnicas analíticas en la presencia de tres fracciones en las muestras alcalinas.

Figura 3. Distribución de tamaños (Rh) obtenidos por DLS para las SH.



b. Muestras alcalinas-re alcalinizadas

En general se observa un claro efecto desagregante tanto con HCl como con AcOH; no obstante, el HCl tiene menor fuerza desagregante (menor % en la fracción <5 kDa) y, por otra parte, el AcOH produce una importante agregación a tamaños >0,45 µm (30-45 % en masa) debido al aumento de la fuerza iónica producido en la realcalinización. Tanto en SEC como en DLS no se puede observar esta fracción floculada pues es necesario un filtrado previo por 0,45 µm. No obstante, queda claro que en DLS y después del filtrado previo por 0,45 µm no queda tamaño superior alguno a 0,5-0,1 nm (Figura 3, línea de puntos) ni siquiera en los filtrados de más alto MW (<0,45 µm o <100 kDa). Por SEC y como se puede observar en la Tabla 3 hay una disminución en los Mw de las fracciones de las muestras alcalinas-re alcalinizadas con AcOH desapareciendo una de las fracciones.

Estos resultados permiten afirmar que en las SH estudiadas en disolución coexisten tanto asociaciones supramoleculares, tal y como apunta la hipótesis de Piccolo et al. (2002) y otros estudios (Senesi, 1999; Piccolo, 2002; Simpson et al., 2002; Wershaw, 1999), como moléculas que poseen un incuestionable carácter macromolecular como lo indica el hecho de que se agregan y floculan a alta fuerza iónica (Wershaw, 1999).

Conclusiones

En base a los datos obtenidos se puede concluir:

- La complementariedad de UF, DLS y SEC aporta una visión más precisa de la polidispersidad, distribución y Mw de sistemas moleculares complejos.
- El uso de diferentes ácidos en un proceso de acidificación- realcalinización permite observar la agregación en asociaciones supramoleculares sin causar otro tipo de variaciones de distribución debidos a hidrólisis de enlaces covalentes o síntesis de nuevos productos, al menos bajo nuestras condiciones experimentales.

Bibliografía

- Abbt-Braun, G.; Lankes, U.; Frimmel, F. H. *Aquatic Sciences* 2004, 66, 151-170.
- Aster, B.; Burba, P.; Broekaert, J. A. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996, 354, 722-728.
- Christl, I.; Knicker, H.; Kogel-Knabner, I.; Kretschmar, R. *Eur. J. Soil Sci.* 2000, 51, 617-625.
- Ephraim, J. H.; Pettersson, C.; Norden, M.; Allard, B. *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 622-628.
- Francioso, O.; Sánchez-Cortés, S.; Casarini, D.; García-Ramos, J. V.; Ciavatta, C.; Gessa, C. *J. Mol. Struct.* 2002, 609, 137-147.
- Hatcher, P. G.; Kim, S.; Sugiyama, Y. In *Humic substances and soil and water environment*; Martín-Neto, L., Milori, D., Lopes da Silva, W., Ed.; Embrapa: Sao Carlos, 2004; pp 241-243.
- Lobartini, J. C.; Orioli, G. A.; Tan, K. H. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 1997, 28, 787-796.
- Mueller, M. B.; Lankes, U.; Abbt-Braun, G.; Frimmel, F. H. In *Humic substances and soil and water environment*; Martín-Neto, L., Milori, D., Lopes da Silva, W., edn.; Embrapa: Sao Carlos, 2004; pp 361-364.
- Perminova, I. V.; Frimmel, F. H.; Kudryavtsev, A. V.; Kulikova, N. A.; Abbt-Braun, G.; Hesse, S.; Petrosyan, V. S. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 2477-2485.

Piccolo, A. *Adv. Agron.* 2002, 75, 57-134.
Senesi, N. *Soil Sci.* 1999, 164, 841-856.
Simpson, A. J. ; Kingery, W. L.; Hayes, M. H. B.; Spraul, M.; Humpfer, E.; Dvortsak, P.; Kerssebaum, R.; Godejohann, M.; Hofmann, M. *Naturwissenschaften* 2002, 89, 84-88.
Swift, R. S. *Soil Sci.* 1999, 164, 790-802.
Tanaka, T.; Nagao, S.; Ogawa, H. *Analytical Sciences* 2001, 17 (Supplement), i1081-i1084.
Visser, S. A. *Plant and Soil* 1985, 87, 209-221.
Wershaw, R. L. *Soil Sci.* 1999, 164, 803-813.

CONTENIDOS DE COBRE Y PLOMO EN ACIDOS HUMICOS Y FULVICOS DE SEDIMENTOS DEL CAUCE DEL RIO MATANZA (ARGENTINA)

Martha Bargiela y Alicia F. de Iorio

Cátedra de Química Analítica. Departamento de Recursos Naturales y Ambiente. Facultad de Agronomía
Universidad de Buenos Aires Av. San Martín 4453. (C1417DSE). E-mail: bargiela@mail.agro.uba.ar.

Cu and Pb contents in humic and fulvic acids of bed stream sediments of the Matanza River (Argentina)

Abstract

Humic substances have the capacity to interact with metal ions, which makes them important agents for speciation and mobility of metals in soil and sediments. In many cases they exert strong control on the behaviour of pollutant metals in the environment. The aim of the work was to determine the distribution of Cu and Pb in humic and fulvic acids of bed stream sediments with different contents in organic matter of the Matanza river (Argentina). The enrichment factors were more important for Cu. It is in accord with the strong affinity of the organic matter for this metal. When the contents of both metals in the sulfide fraction (the one that controls the geochemistry of these metals especially in the most contaminated site) diminished, we observed the highest enrichment factor of Cu and Pb.

Key words: heavy metals, humic acids, fulvic acids, bed stream sediments.

Introducción

Entre los factores más importantes que afectan los procesos de acumulación e intercambio de los iones metálicos en el ambiente se encuentran las reacciones que se producen entre éstos y las sustancias húmicas- sustancias orgánicas ubicuas formadoras de complejos en aguas naturales, suelos y sedimentos marinos y fluviales (Gafney 1996; Varshal G. et al., 2000).

Las sustancias húmicas están clasificadas operacionalmente por su solubilidad pH- dependiente en ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y huminas; ésta última fracción con una muy baja capacidad de unión. La interacción de los iones metálicos con ambos grupos principales de ácidos tanto húmicos como fúlvicos se produce por el mismo mecanismo de formación de complejos (Leenher, 1991). Sin embargo, ya que estos ácidos exhiben propiedades diferentes, la interacción de los iones metálicos con ellos lleva a resultados geoquímicos opuestos. Las reacciones con los ácidos fúlvicos generan un aumento de la dispersión de los metales. Por el contrario, los ácidos húmicos actúan en procesos naturales como sorbentes complejantes favoreciendo la acumulación de contaminantes y elementos minerales en suelos, material suspendido de aguas, y sedimentos marinos y fluviales. (Varshal et al., 2000; Donisa et al., 2003).

La cuenca del Río Matanza-Riachuelo está incluida dentro de la llanura chaco-pampeana, específicamente en el subdominio de la Pampa Ondulada Baja Argentina. El paisaje de llanura se desarrolla por debajo de los 35 metros sobre el nivel del mar con escasas pendientes. Tiene sus límites dentro de esa misma llanura con una longitud de alrededor de 60 km, y un ancho medio de 35 km, cubriendo una superficie de 2200 km² hasta la desembocadura al Río de la Plata.

El curso principal y sus tributarios presentan cauces bien definidos y la red de drenaje está claramente desarrollada en relación con otras zonas de la provincia de Buenos Aires. El gradiente del uso del suelo es predominantemente agrícola en la zona alta de la Cuenca, con un área de zonas bajas de inundación, con lagunas y pastizales en la zona media, y un área urbana con densidad creciente, en la zona baja de la Cuenca. Las industrias de la zona vuelcan los efluentes en su curso sin las previsiones ambientales adecuadas para la preservación del suelo y los cursos de agua. El resto de la contaminación de la Cuenca procede de las aguas cloacales del uso doméstico, los basurales a cielo abierto, las aguas pluviales contaminadas y de fuentes difusas. En función de los usos de la tierra el río está contaminado en gran medida por materia orgánica y metales pesados (Iorio *et al.*, 2001; Iorio et al., 2004).

El objetivo de este trabajo fue estudiar la distribución de Cu y Pb en los ácidos húmicos y fúlvicos de los sedimentos del cauce de dos ambientes de la Cuenca del Río Matanza con acumulación y uso de la tierra diferentes, caracterizados por sus propiedades fisicoquímicas.

Materiales y métodos

El Sitio 1 (S1) se encuentra ubicado en el cauce del Arroyo Morales cercano a sus nacientes, en la cuenca superior del Río Matanza (Figura 1). El uso de la tierra es agropecuario, con parcelas ocupadas en gran parte por pastizales naturales de tipo herbáceo, matorrales y arbustos. El paisaje presenta planicies muy suavemente onduladas con escasas cubetas. Los suelos presentes en S1 en su mayor parte corresponden a los siguientes subgrupos: Argiudol Típico, Natracualf Típico, Argialbol Argiácuico, Natracaulf Molico y Argiudol Acuico, conformando la unidad en un 50 % la serie San Vicente, un 30% la serie Tatay y un 20 % la serie Brandsen. El plano aluvial está formado por el complejo Arroyo Morales (CoAoMo). El tipo mineralógico de arcillas que se encuentran en los suelos son del tipo ilita (INTA, 1997; Massobrio et al., 2000).

El sitio 2 (S2) se encuentra ubicado sobre el curso principal del Río Matanza, aguas abajo de las desembocaduras de los arroyos Cañuelas y Chacón, este último arroyo es receptor de efluentes industriales con tratamiento inadecuado o inexistente (Figura 1). Es característico de la zona periurbana, las tierras que bordean la margen izquierda del río son utilizadas clandestinamente para el depósito de desechos, y además funcionan hornos de ladrillos y asentamientos poblacionales que viven de estas prácticas. El paisaje de la zona es de lomas bajas donde se encuentran Hapludoles thapto árgicos, y en las depresiones Natracuoles típicos, Natracualfes típicos y Natralboles típicos. Corresponde a la zona geomorfológica de la planicie baja (terracea Baja). (Morello et al., 2000).

Los sedimentos fueron recogidos manualmente, utilizando cilindros de PVC de 50 cm de largo y 4 cm de diámetro. Cada perfil vertical de sedimento se dividió en secciones de 2 cm hasta los 4 cm de profundidad y en secciones de 4 cm desde los 4 cm de profundidad en adelante, obteniéndose tres muestras compuestas de diez submuestras para cada sección por cada uno de los dos sitios.

Se determinó C_{fox} por el método de Walkley y Black (Allison, 1965) en los sedimentos.

El contenido de metales totales se obtuvo por una mineralización húmeda con HNO₃ – HClO₄ – HF, y posterior determinación por espectroscopia de absorción atómica (EAA) según Page (1982).

Las sustancias húmicas fueron obtenidas de acuerdo con el procedimiento convencional de Schnitzer (1986) modificado por Iorio (1999). Los contenidos de Cu y Pb en cada una de las fracciones obtenidas se obtuvieron por espectroscopia de absorción atómica (EAA) después de una digestión nítrico-perclórica. Se calcularon los factores de enriquecimiento para ambos metales (la relación de la concentración de los metales en las sustancias húmicas con respecto a la concentración en los sedimentos asociados) (Nriagu y Cocker, 1980; Iorio et al., 1997).

Figura 1 Ubicación de los sitios de muestreo.

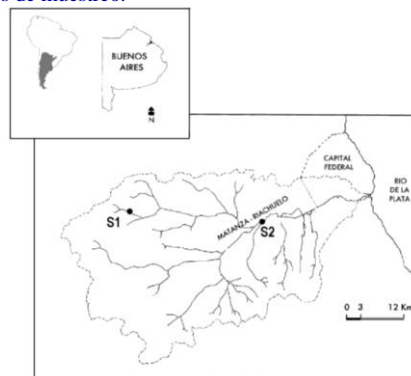


Tabla 1 Características físicas y químicas de los sedimentos de los sitios en estudio

	prof. cm.	color a	hum. %	pH	Eh mV	CIC cmol/kg	CaCO ₃ %	arena %	limo %	arcilla %	Textura b
S1	0-2	N	58,7	7,8	-160	42,3	4,6	32,2	46,8	21,0	F
	2-4	Mo	45,3	7,5	-140	39,0	4,6	31,2	47,2	21,6	F
	4-8	Mo	39,5	7,9	-160	47,6	3,9	30,2	49,2	20,6	F
	8-12	Mc	33,6	8,0	-110	44,8	3,9	29,2	49,2	21,6	F
	prof. cm	color a	hum. %	pH	Eh mV	CIC cmol/kg	CaCO ₃ %	arena %	limo %	arcilla%	Textura b
S2	0-2	N	93,1	8,5	-200	67,3	10,7	31,0	40,1	28,9	F-A
	2-4	N	86,8	8,3	-250	54,1	9,7	31,0	40,2	28,8	F-A
	4-8	N	61,7	8,2	-220	52,1	10,6	32,0	38,4	29,6	F-A
	8-12	G	35,9	7,9	-190	32,5	6,6	31,5	39,0	29,5	F-A

a: N: negro; G: gris; Mo: marrón oscuro; Mc: marrón claro b: F: Franco F-A: Franco arcilloso.
pH: 1:5 en agua. **Potencial redox (Eh)** Patrick et al. (1996) **Capacidad de intercambio catiónico (CIC)** previa saturación con NH₄Ac. **CaCO₃:** Allison y Moodie (1965) **Textura:** Gee y Gauder (1986).

Resultados

La uniformidad en el contenido de materia orgánica en los primeros 12 centímetros de profundidad de S2 confirma a este sitio como zona de acumulación cercana a áreas inundables mientras que S1 al poseer mayor pendiente favorece el transporte sin deposición (De Siervi et al, 2005). (Tabla 2). En S2 se presenta un aumento de la conductividad eléctrica, que produce la coagulación de los ácidos húmicos y fúlvicos de manera diferencial, contribuyendo a su acumulación. (Kraepiel y Chifoleau. 1997, Behner y Opshal 2001). Esta situación se observa en otras zonas con variaciones de salinidad de la cuenca, reflejándose en la disminución de los complejos organometálicos disueltos (Bargiela et al. 2001a, 2001b).

La gran acumulación de la materia orgánica en S2 que determina condiciones altamente reductoras, provee importantes contenidos de sulfuros ácidos volátiles que facilitan la retención de metales pesados en los sedimentos. (Rendina, 2002) esos contenidos de sulfuro en las capas superiores no permitirían la acumulación de metales en las fracciones orgánicas, como se ve por los factores de enriquecimiento menores con respecto al sitio 1 (Tabla 5). La introducción de los metales en las sustancias húmicas depende de la forma química en que se encuentran los metales presentes, así como los procesos de diagénesis (Nriagu y Cocker, 1980).

En el sitio 1 las condiciones oxidantes en el río permiten un mejor reciclado de la materia orgánica sedimentaria.

En S2 el contenido de Cu unido a sulfuros en la profundidad de 4 a 8 cm baja (Rendina, 2002) y se observa un aumento del contenido de Cu en los ácidos húmicos (Tabla 3). Se puede considerar que parte del contenido unido a los ácidos fúlvicos se encuentra involucrada en la fracción intercambiable y encontramos una migración de la materia orgánica de bajo peso molecular tanto hacia la columna de agua como hacia la otra profundidad. Nos encontramos con una mezcla de materia orgánica producto de la sedimentación *in situ* que, juntamente con la anoxia en el sistema, puede modificar afinidades por los metales (Bargiela et al., 2004a)

Dado que S1 no se encuentra contaminado, los contenidos de Cu se presentan constantes en profundidad de acuerdo con la constancia de las formas no residuales que se observó hasta los -8 cm de profundidad (Rendina, 2002). Lo mismo en los contenidos de complejos solubles de Cu en el tiempo (Bargiela et al., 2004).

Tabla 2 Carbono fácilmente oxidable y porcentaje de ácidos húmicos y fúlvicos por profundidad en los sedimentos de los sitios en estudio.

	% F	% H	%Cfox
S1 0-2 cm	0,78	1,08	0,76
S1 2-4 cm	0,36	1,66	0,75
S1 4-8 cm	2,00	0,41	0,50
S2 0-2 cm	2,53	1,66	2,75
S2 2-4 cm	0,45	8,16	2,36
S2 4-8 cm	5,00	1,40	2,26

Tabla 3 Concentraciones de Cu y Pb en ácidos fúlvicos y húmicos de los sedimentos (en $\mu\text{g/g}$ ácido) de los dos sitios en estudio.

	Acidos fúlvicos		Acidos húmicos	
	Cu	Pb	Cu	Pb
S1 0-2 cm	191,00	10,25	169,35	12,87
S1 2-4 cm	15,01	2,50	76,15	57,42
S1 4-8 cm	386,00	147,50	362,24	72,28
S2 0-2 cm	70,21	47,11	366,12	39,16
S2 2-4 cm	583,33	226,19	117,13	44,00
S2 4-8 cm	200,00	50,00	218,77	142,89

Tabla 4 Concentraciones de Cu y Pb en los sedimentos (en $\mu\text{g/g}$ sedimento) de los dos sitios en estudio.

	Cu	Pb
S1 0-2 cm	16,60	40,04
S1 2-4 cm	16,38	30,78
S1 4-8 cm	16,00	33,50
S2 0-2 cm	33,28	99,85
S2 2-4 cm	45,50	115,50
S2 4-8 cm	32,57	120,91

Tabla 5 Factores de enriquecimiento para Cu y Pb en ácidos húmicos y fúlvicos en los dos sitios en estudio.

	Acidos fúlvicos		Acidos húmicos	
	Cu	Pb	Cu	Pb
S1 0-2 cm	11,50	0,26	10,20	0,32
S1 2-4 cm	0,92	0,08	4,65	1,87
S1 4-8 cm	24,12	4,40	22,64	2,16
S2 0-2 cm	2,11	0,47	11,00	0,39
S2 2-4 cm	12,82	1,96	2,57	0,38
S2 4-8 cm	6,14	0,41	6,72	1,18

El contenido de Pb se encuentra más asociado a las variaciones de los sulfuros volatilizables por ácido lo que muestra su mayor variabilidad. Dado que es una zona de escasa sedimentación se puede suponer que en este sitio las sustancias húmicas son fundamentalmente productos "in situ", y no procedentes de deposición de los ácidos húmicos y fúlvicos terrestres (Bargiela et al., 2004b)

Comparando los factores de enriquecimiento observamos la acumulación preferencial del Cu frente al Pb, dado que el primer metal es más afín por la materia orgánica. En algunos casos ciertos factores de enriquecimiento bajos del Cu se asociaron con bajos contenidos de N en la fracción orgánica, ya que el Cu se une preferencialmente a los grupos nitrogenados (Leehner 1991, Iorio, 1999) pero no siempre resultó de esa manera.

La disparidad refleja el juego complejo entre distribución, reactividad y biotransformación de los metales en el ecosistema. En función de lo visto hasta ahora se realizarán estudios que permitan observar variaciones temporales en estas zonas de diferente sedimentación.

Agradecimientos

Este trabajo forma parte del proyecto UBACyT G033 (convocatoria 2004-2007). Se agradece la subvención otorgada por la ANPCYT en el marco del Programa de Modernización Tecnológica Contrato préstamo BID 1201/OC-AR.

Bibliografía

- Allison L.E. 1965. in Black C. A. (ed) *Methods of soil Analysis*. Part. II. *Chemical and Microbiological properties*. ASA. Madison, WI. USA. 2da. Ed. P. 1367 pp.
- Allison L.E. and Moodie. 1965. En: Black C.A. (ed.) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*. ASA, Madison, WI, USA. 2nd ed. 1379 pp.
- Bargiela M., Cabrerizo L., Rendina A., Iorio A. F. de. 2001a *Especies solubles de Fe, Cu, Ni y Cd en aguas superficiales de la Cuenca del Río Matanza (Buenos Aires, Argentina)*. II Congreso de Química y Física Ambiental. Cuba.
- Bargiela M., Rendina A., Cabrerizo L., Iorio A.F. de 2001b *Influencia del vertido de un establecimiento de ganadería intensiva sobre las especies solubles de Fe y Cu en el Ao. Morales, tributario del Río Matanza (Prov. De Buenos Aires, Argentina)*. Seminario Taller Internacional. Un Enfoque Integrado para la Gestión Sustentable del Agua. Experiencias de Cooperación Buenos Aires Argentina
- Bargiela M., Iorio A.F. De, Rendina A., Zarate N. 2004a Estudio espectroscópico de la materia orgánica en sedimentos del cauce del Río Matanza. XIX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo Paraná. Argentina
- Bargiela M. A. Rendina, A. García, A.F. de Iorio 2004b. Fracción de metales solubles en sedimentos del cauce del río Matanza Argentina. Primera Jornada De Calidad Ambiental. FAUBA
- Benner R. y Opsahl S. 2001. *Molecular indicators of the sources and transformations of dissolved organic matter in the Mississippi river plume*. *Organic Geochemistry*. **32** 597-611.
- De Siervi M., Iorio A.F. de Chagas C., 2005. Heavy metals in sediments and runoff waters in soils of the Matanza river basin, Argentina. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 36: 1-12.
- Donisa C., R. Mocanu, E. Steinnes, 2003 Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic acid fractions in natural soils. *Geoderma* 111:75-84
- Gaffney, J.S., Marley, N.A., Clark, S.B., 1996. *Humic and fulvic acids and organic colloidal materials in the environment*. En: Gaffney, J.S., Marley, N.A., Clark, S.B. (Eds.), *Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure, and Environmental Role*, 651. American Chemical Society, Washington, DC.
- Gee G.W. and J.W. Gauder. 1986. Particle-size analysis. In A. Klute (ed) *Methods of soil analysis. Part I*. 2da. Ed. Madison, WI. 383-412.
- INTA 1997 Cartas de Suelos de la República Argentina Hoja 3560-18 Gral. Las Heras
- Iorio, A.F. de. 1999, *Distribución y dinámica de las formas químicas de cobre en relación con el hierro y el manganeso, en un Natracuol de la Pampa Deprimida* M. Sci. Thesis in Soil Sciences, EPG Dr Alberto Soriano, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires, 150pp.
- Iorio, A.F., Barros, M.J., Rendina, A., García, A.R, Bargiela, M.F., 1997. Trace metals in humic acids from a soil submitted to waterlogging (Flooding Pampa- Argentina) XIII International Symposium on Environmental Biogeochemistry (Matter & Energy Fluxes in the Anthropocentric Environment). Italia.

- Iorio, A.F. de, Morettón, J., Rendina, A., Bargiela, M., García, A.R., Barros, M.J., De Cabo, L., Puig, A., Arreghini, S., Magdaleno, A., De Siervi, M., Maisonnave, R., Chagas, C., Massobrio, M., Castiglioni, M., Santanatoglia, O. 2001 *Análisis integrado de la cuenca del río Matanza-Riachuelo* Seminario Taller Internacional: "Un enfoque Integrado para la gestión sustentable del agua-Experiencias de cooperación", Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias-UBA. Buenos Aires Argentina
- Iorio A.F. de, L. de Cabo, M. Bargiela, A. García, S. Arreghini, A. Magdaleno, M. De Siervi, A. Rendina, J. Morettón. 2004. Calidad de aguas y sedimentos del río Matanza-Riachuelo. CD Actas XXV Congreso Argentino de Química. "Dr Eduardo Bottani" Gladys Nora Eyler y Teresita Kessler. (coord.) 1ª edición.
- Kraepiel, A. M.L. Chifoleau., 1997. *Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61** (7): 1421-1436.
- Leenher, J.A., 1991. *Organic substance structure that facilitates contaminant transport and transformations*. In: Baker, R.A.(Ed.), *Organic Substances in Aquatic Sediment and Sediments in Water*. Humics and Soils, 1. ACS Symposium Series, Washington, DC, pp. 3-32.
- Massobrio, M., M. Castiglioni, C. Chagas, O. Santanatoglia, A. Bujan, M. Yáñez, B. Marchetti. 2000. *Estimación del riesgo de degradación física y química en una subcuenca del Río Matanza-Riachuelo. Argentina*. XI Conferencia de la organización internacional de la conservación del suelo. Buenos Aires. Vol 1, pg. 83.
- Morello J., Buzai G.D., Baxendal G.A., Matteucci S.A., Rodríguez A.F., Godagnone A.R. y Casas R.R. 2000. *Urbanización y consumo de tierra fértil* *Ciencia Hoy* 10(55) (Febrero/Marzo)
- Page, A.L. Miller R.H., Keeny, D. 1982 *Methods of soil analysis*. Part 2. American Society of Agronomy. Soil Science Society of America. Madison, Winsconsin, USA.
- Nriagu J.O. y Coker R.D. 1980. Trace metals in humic and fulvic acids from Lake Ontario sediments. *Environmental Science & Technology*. 443-446
- Patrick W.H. Gambrell R.P. y Faulkner S.P. 1996. *Redox measurements in soils* en *Methods of soil analysis*. Part 3. Chemical Methods. American Society of Agronomy. Soil Science Society of America. Madison, Winsconsin, USA.
- Rendina A. 2002. *Distribución geoquímica de metales pesados en sedimentos del río Matanza y principales arroyos afluentes*. M. Sci. Thesis in Soil Sciences, EPG Dr Alberto Soriano, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires, 143 pp.
- Schnitzer M. 1986. *Binding of humic substances by soil mineral colloids* pp 77-101. En: *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*. SSSA Spec Pub 17 Huang P.M. y Schnitzer M. (eds). SSSA. Madison. WI. USA.
- Varshal G, Velyukhanova T, Khushvaktova S., Koshcheeva I., Tyutyunnik O. 2000. The role of humus acids in the proceses of dispersión and accumulation of heavy metals in natural waters, soils, and carbonaceous rocks. *International Conference on heavy metals in the environment*.

ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN Pb^{2+} -VERMICOMPOST POR MEDIO DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y ESPECTROSCOPIA FTIR

Carrasquero Durán, Armando

Laboratorio de Investigación en Química Aplicada. Universidad Pedagógica Experimental Libertador. Apartado 1017 – Las Acacias, Maracay, Estado Aragua, Venezuela. E-mail: acarrasquero@latinmail.com

Study of Lead (II) – vermicompost interactions through adsorption isotherms and FTIR spectroscopy

Abstract

Adsorption of Pb^{2+} by a commercial vermicompost was studied at 284, 306 y 323 K by using Langmuir model, that adequately described the adsorption process. The maximum adsorption capacities were 116,3; 113,6 y 123,5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Thermodynamic functions indicated that metal retention takes place by an endothermic reaction ($\Delta H_{\text{adsorción}} = 4.25 \pm 0.92 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), in which entropy increases ($\Delta S = 7.55$ to $8.62 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) along with solution acidity due to ionization of carboxyl groups. The low spontaneity is reflected by positive values of Gibbs free energy ($\Delta G = 2.11$ to $1.49 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). The differences in FTIR spectra of vermicompost at pH 3.8 and pH 7.0 in the region from 1800 to 1300 cm^{-1} were interpreted based on carboxyl acid ionization that reduce band intensity around 1725 cm^{-1} producing signals at 1550 cm^{-1} (ν_{as}) and 1390 cm^{-1} (ν_{as}) of carboxylate groups. Similar changes were detected at pH 3.8 when ionic lead was present suggesting that heavy metal complexation occurs throughout a cationic exchange reaction.

Keywords: Vermicompost, lead, FTIR, adsorption, Langmuir, carboxyl, chelates

Introducción.

Las sustancias húmicas que se forman de la descomposición química y microbiológica de la materia orgánica animal o vegetal están constituidas por diversos compuestos cuyas estructuras moleculares contienen anillos aromáticos, grupos carboxílicos, carbonílicos, fenólicos, amidas, aminas, etc. La degradación de la materia orgánica fresca es un proceso lento que puede acelerarse por medio del compostaje, por ejemplo, cuando se emplean lombrices de tierra.

Los materiales provenientes del compostaje muestran una elevada capacidad para la adsorción de agua y para el intercambio de cationes; asimismo, han mostrado una gran afinidad por los cationes de los metales pesados, por lo que se ha propuesto su uso para el tratamiento de aguas contaminadas o en la inmovilización de estos contaminantes en el suelo. Lister y Line (2001) determinaron que la retención de Pb^{2+} por el compost obedecía el modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir con una capacidad de adsorción de hasta 39,3 mg g^{-1} . Esta capacidad de retención de cationes como el plomo (II) ha sido atribuida a la presencia de grupos funcionales oxigenados que actúan como ligante multidentados para formar compuestos organometálicos estables (Airen et al. 1985).

El presente trabajo tenía como objetivos determinar la capacidad de adsorción del ion Pb^{2+} por un vermicompost comercial y estudiar el mecanismo de adsorción a nivel molecular por medio de los cambios de posición de las bandas de absorción infrarroja entre 1800 y 1200 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas de los grupos carboxílicos.

Materiales y Métodos

Se utilizó un vermicompost comercial producido en el Estado Aragua, Venezuela. Su composición fue: Humedad 50 %, materia orgánica 19 % N total: 0,8 %, P, Ca y Mg: 1,2; 1,0 y 2,4 % respectivamente. Cinco kilogramos del material se secaron al aire por tres días y se tamizaron a 75 μm .

Experimento 1: Determinación del punto de cero cargas (PCC) y adsorción de iones determinantes del potencial (Sposito 1986)

a) PCC: Se formaron dos series de 7 frascos de plástico y se pesaron en cada uno 2 g de compost y se agregaron las alícuotas señaladas en el cuadro 1. Se agitó durante 30 minutos y se midió el pH de las suspensiones ($\text{pH}_{\text{equilibrio}}$). A cada frasco de la primera serie se agregó 1 mL de KCl 1M; mientras que

el doble del volumen fue añadido a los frascos de la segunda serie. Después de agitar por 1 hora se midió el pH (pH_{KCl}). Se determinó el $\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{equilibrio}$ para obtener un estimado del signo y magnitud de la carga superficial.

b) **Adsorción de iones determinantes del potencial:** Se prepararon las soluciones del indicadas en el cuadro 2 y se midió a cada una el pH ($pH_{inicial}$) e inmediatamente se agregaron 2 mL del vermicompost, se agitó por 1 hora y se midió el pH ($pH_{equilibrio}$). Se calcularon las cantidades iniciales, finales y adsorbidas de iones H_3O^+ y OH^- . Las cantidades adsorbidas se representaron gráficamente contra el $pH_{equilibrio}$ a fin de determinar un nuevo punto de cero cargas. Se prepararon dos series de soluciones a las que se agregó además 1 y 2 mL de KCl 1 M para evaluar el efecto de la fuerza iónica de la solución.

Tabla 1: Soluciones para determinar el PCC

Frasco	Vol. 0,1M HCl (mL)	Vol. 0,1 M NaOH (mL)	Vol. Agua (mL)
1	5	0	15
2	4	0	16
3	3	0	17
4	2	0	18
5	0	0	20
6	0	2	18
7	0	3	17

Tabla 2: Soluciones para determinar el efecto del pH en la adsorción de iones determinantes del potencial.

Frasco	Vol. 0,1M HCl (mL)	Vol. 0,1 M NaOH (mL)	Vol. Agua (mL)
1	20	0	0
2	15	0	5
3	10	0	10
4	5	0	15
5	0	0	20
6	0	1	19
7	0	2	18

Experimento 2: Isotermas de adsorción de Pb^{2+}

En 21 frascos de plástico con tapas se pesaron 200 mg de vermicompost y se agruparon en tres lotes de 7 frascos y se agregaron las alícuotas de la solución de Pb(II) señaladas en el tabla 3. El primer lote se colocó en agitación a 11°C, el segundo a 33°C y el último a 50 °C. Al finalizar la agitación por 12 h los sobrenadantes fueron separados por centrifugación y filtración y se midió la concentración de Pb por espectroscopia de absorción atómica.

Tabla 3: Soluciones para las isotermas de adsorción de Plomo (II)

Frasco	(Pb^{2+}) _{Inicial} ($\mu g \cdot mL^{-1}$)	Volumen total
1	20	10
2	50	10
3	100	10
4	250	10
5	500	10
6	700	10
7	900	10

Experimento 3: Espectros infrarrojos.

A fin de evaluar el efecto del pH y de la adición de Pb en los espectros IR, se pesaron tres muestras del material orgánico en tubos de ensayo de 20 mL. Al primero se agregó HCl 0,1 M hasta obtener un pH de 3,8. A la segunda se agregó 5 mL de agua destilada se midió el pH. A la última se agregaron 5 mL de nitrato de Plomo ($500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Pb}^{2+}$). Los tubos se agitaron por 1 h, se centrifugaron y los sólidos se secaron en estufa a $40\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 días. Los espectros fueron construidos por la técnica de la pastilla de KBr y se empleó un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR RX 1.

Resultados y discusión

Experimento 1: Determinación del punto de cero cargas (PCC) y adsorción de iones determinantes del potencial (Sposito 1986)

- a) **PCC:** el pH en el PCC fue de $7,5 \pm 1$ (figura 1), por debajo de este valor el material exhibe una carga neta positiva y capacidad para retener aniones. Esta densidad de carga es dependiente de la fuerza iónica de la solución tal como lo predice el modelo de Gouy-Chapman (Sparks, 1985). En soluciones alcalinas, predominan las cargas superficiales negativas a consecuencia de la ionización de los ácidos débiles presentes en el vermicompost, incrementándose la capacidad para retener cationes. Sin embargo, la constante de solubilidad del $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ($K_{ps} = 1,20\cdot 10^{-15}$) indica que en condiciones alcalinas predomina la precipitación sobre la adsorción, por lo cual fue necesario hacer los experimentos de adsorción en condiciones ácidas.

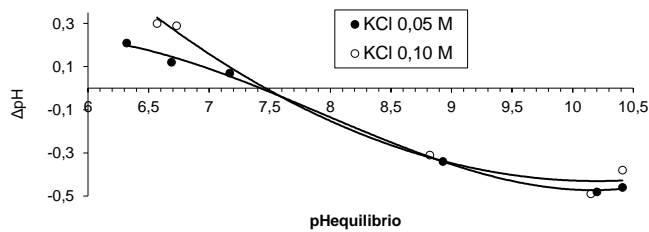


Figura 1: Efecto del pH en la densidad de carga superficial y determinación del PCC.

- b) **Adsorción de iones determinantes del potencial:** El vermicompost muestra una alta afinidad por los iones H_3O^+ requiriéndose 0,018 meq para disminuir el pH en dos unidades, mientras que con 0,002 meq de OH^- el pH se incrementa desde 9 hasta 11 (figura 2). El pH donde las curvas cruzan el eje de las ordenadas ($\text{pH} = 8,8$) corresponde a un nuevo punto de carga cero, en el cual el material no es capaz de retener hidronios ni hidroxilos. La diferencia entre este valor y el anterior PCC se debe a la presencia de cargas permanentes en el material, posiblemente asociado a arcillas (Sposito y Shindler, 1986).

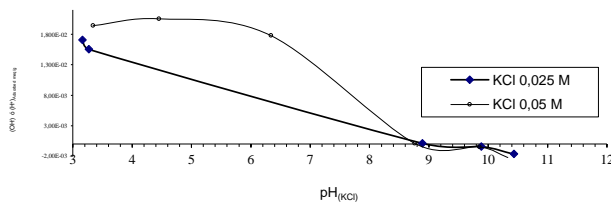


Figura 2: Adsorción de iones determinantes del potencial.

Experimento 2: Construcción de las isotermas de adsorción.

Las rectas mostradas en la figura 3 indican que la adsorción se ajusta adecuadamente al modelo de Langmuir, con máximos de adsorción entre 113,6 y 123,5 mg g⁻¹ (tabla 4), lo que indica la potencialidad del material orgánico para ser utilizado en la remoción de plomo en agua contaminada.

La constante a esta relacionada con la energía de la adsorción de acuerdo con la ecuación:

$$\ln(a) = \ln(a_0) - \frac{\Delta H_{\text{adsorción}}}{RT}$$

, la entalpía se calculó a partir de la pendiente de la ecuación tipo Arrhenius, dando como resultados $\Delta H_{\text{adsorción}} = 4,25 \pm 0,91$ kcal.mol⁻¹ indicando la naturaleza endotérmica de la reacción. Las variaciones de la energía libre de Gibbs (ΔG) y de la entropía (ΔS) se calcularon a partir de las ecuaciones de la termodinámica básica (tabla 5), reflejando la baja espontaneidad del proceso, pero que se incrementa con la temperatura.

El pH de las suspensiones no fue amortiguado y los cambios ocurridos durante la retención del metal pesado demuestran que la adsorción involucra una reacción de intercambio de cationes en la cual el Pb²⁺ desplaza a los iones H⁺ de los grupos ácidos e inmediatamente se enlaza por medio de las cargas negativas a través de enlaces covalentes coordinados. Ello produce un incremento en la acidez del medio a medida que es mayor la retención del metal pesado (figura 3) y al mismo tiempo un aumento de la entropía del sistema.

Tabla 4: Ecuaciones del modelo de Langmuir para la adsorción de Pb²⁺

Temperatura (K)	Ecuación	R ²	a	b = Adsorción máxima (mg.g ⁻¹)
284	$(x/m)^{-1} = 0,361(\text{Pb}^{2+})^{-1} + 0,0086$	0,992	0,0236	116,3
306	$(x/m)^{-1} = 0,179(\text{Pb}^{2+})^{-1} + 0,0088$	0,995	0,0491	113,6
323	$(x/m)^{-1} = 0,143(\text{Pb}^{2+})^{-1} + 0,0081$	0,981	0,0976	123,5

Tabla 5: Funciones termodinámicas asociadas a la adsorción de Pb²⁺

Temperature K	ΔH (kcal.mol ⁻¹)	ΔG (kcal.mol ⁻¹)	ΔS (kcal.mol ⁻¹ K ⁻¹)
284	4,25 ± 0,91	2,11 ± 0,04	7,55 ± 0,95
306	4,25 ± 0,91	1,81 ± 0,03	7,97 ± 0,94
323	4,25 ± 0,91	1,49 ± 0,07	8,62 ± 0,98

Figura 3: Variación del pH de las suspensiones en función a la cantidad de Pb²⁺ adsorbido.

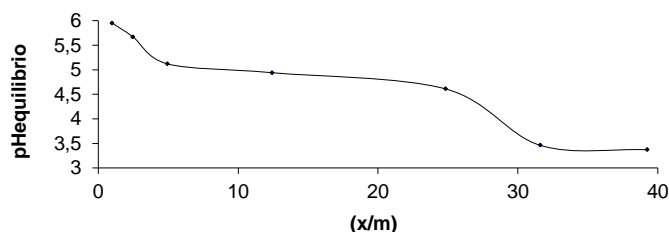
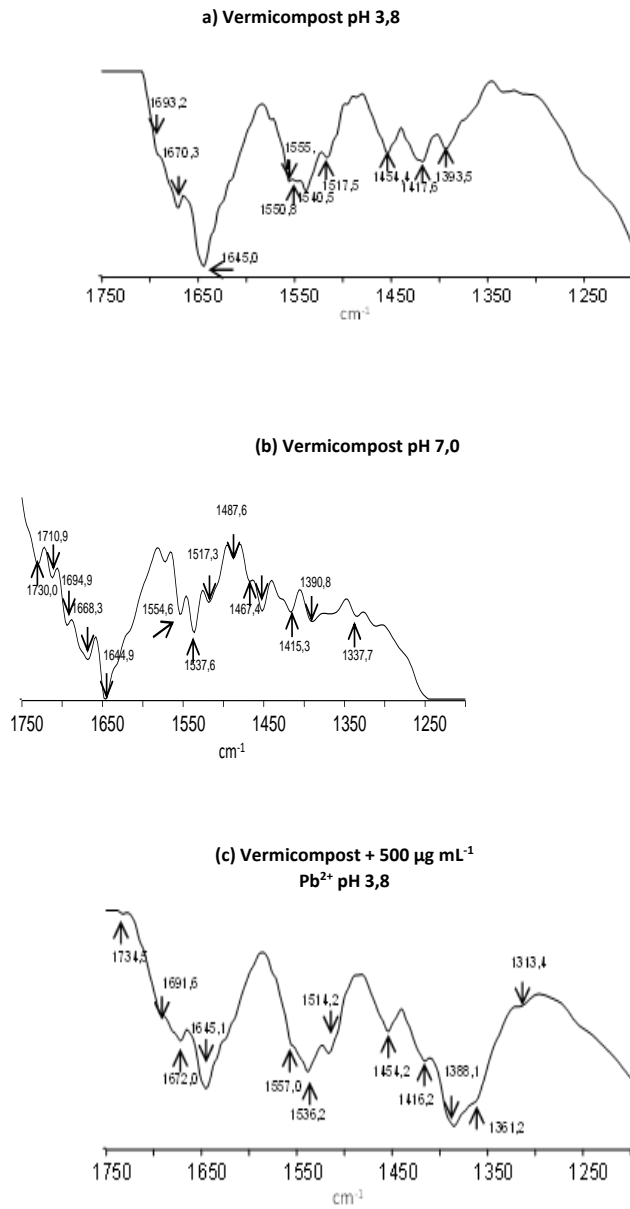


Figura 4: Espectros IR del vermicompost a diferentes condiciones de pH y en presencia de Pb^{2+} .



Experimento 3: Espectros Infrarrojos.

El espectro IR a pH 3,8 muestra las señales correspondientes a las tensiones $\nu_{(C=O)}$ de los grupos carboxílicos en 1710,9 y 1730,0 cm^{-1} (figura 4). Cuando el pH se incrementa a 7,0 ambos picos desaparecen indicando la conversión de COOH hacia COO^- lo que genera una señal en 1550 cm^{-1} a consecuencia del acoplamiento de los modos vibracionales asimétricos. El alargamiento simétrico del anión produce un ligero ensanchamiento de la señal en 1390 cm^{-1} a pH neutro. Cuando el vermicompost fue tratado con la solución ácida de plomo, se observan cambios en las bandas de absorción que hincan la ionización de los grupos carboxílicos. Específicamente la disminución de las señales alrededor de 1700 cm^{-1} , lo cual es consistente con la ionización de los grupos COOH como paso previo al acomplejamiento del catión metálico. Esto coincide con la aparición de un pico entre 1536 y 1557 cm^{-1} que se interpreta como el solapamiento de los picos producidos por las tensiones asimétricas del COO^- . El acomplejamiento se evidencia por la aparición de un pico fuerte y ancho entre 1361 y 1388 cm^{-1} (Nakamoto, 1978)

Conclusiones

La adsorción se explica como una reacción de intercambio catiónico en la cual el Pb^{2+} induce la ionización de los ácidos carboxílicos para luego formar un quelato a través de enlaces covalentes coordinados. Los cambios en las posiciones de las bandas IR permiten explicar el proceso de retención a nivel molecular. Se puede afirmar que el vermicompost puede ser utilizado para la remoción del plomo en aguas contaminadas.

Bibliografía

- Lister, S.K. y M. A. Line (2001) Potential use of sewage sludge and paper mill waste for bio adsorption of metals from polluted water ways. *Bioresource Technology* 79(1): 35-39.
- Nakamoto, K. (1978) Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. John Wiley & Sons. New York. 159 pp.
- Sparks, D.L. (1985). *Soil Physical Chemistry*. Pp. 450-487. Delaware, USA: CRC Press.
- Sposito, G. (1986). The measurements of permanent charge. *Soil Science Society American J.* 47, 1058-1059.
- Sposito, G. y P.W. Shindler (1986) Reactions at the soil colloid-soil solution interface. *Transactions of the XIII Congress of the International Society of Soil Science Hamburg* Vol. VI: 683-699.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ADECUACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE PLANTA ORNAMENTAL DE RESIDUOS DE CULTIVOS HORTÍCOLAS COMPOSTADOS CON OBJETO DE DISMINUIR SU IMPACTO AMBIENTAL

Carrión C., Abad M. y Fornes F. Maqueira A. y Puchades R.

Instituto Agroforestal Mediterráneo Departamento de Química. Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera, s/n, 46022 Valencia. E-mail: cacarbe@doctor.upv.es.

Chemical characterization and improvement for ornamental plant production of composted vegetable crop wastes with the aim of reducing their environmental impact

Abstract

The environmental impact caused by 4 million t of vegetable crop wastes per year, locally produced in Spain, can be reduced by using the compost prepared from these wastes as soilless growing media constituent. The composts obtained showed high electrical conductivity and alkaline pH, and hence they must be improved appropriately for growing ornamental potted plants. The two methods studied for improving these poor compost characteristics are: acidification with powdered elemental sulphur or ferrous sulphate and leaching with water. Keywords: composting, crop residues, acidification, leaching, growing media, reclamation.

Introducción

En España, el cultivo de hortalizas ocupa sólo el 1,4% de la superficie agrícola útil, aunque en ella se desarrolla más del 14% de la producción agrícola total. Esta actividad genera anualmente cerca de 4 millones de toneladas de residuos vegetales, localizados en zonas concretas. En este contexto, el compostaje de estos residuos y su posterior utilización como componentes de sustratos de cultivo se presenta como una alternativa viable, reportando tres beneficios desde el punto de vista medioambiental: 1) valorizar dichos residuos, 2) disminuir el impacto ambiental de los mismos, y 3) reducir el consumo de turba *Sphagnum* (recurso natural difícilmente renovable), principal componente de los sustratos utilizados en la producción de planta ornamental en contenedor.

Materiales y métodos

Se han caracterizado fisicoquímica y químicamente tres compostas de residuos hortícolas a base de plantas procedentes del cultivo de melón (C1), pimiento (C2) y calabacín (C3). Además, se ha procedido a mejorar las propiedades más limitantes de las compostas (pH y salinidad) realizando ensayos de acidificación y de lixiviación de sales en exceso. Los parámetros determinados han sido pH (UNE-EN 13037, UNE-EN 13040), conductividad eléctrica (UNE-EN 13038), elementos minerales -N, P, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, S-SO₄²⁻ y Na⁺ solubles en agua, y microelementos (UNE-EN 13652). También se ha determinado el contenido en Cl⁻ y carbonatos (MAPA, 1994), la concentración de metales pesados (UNE-EN 13650 y UNE-EN 13806), la capacidad de intercambio catiónico (Lax *et al.*, 1986), y el contenido en materia orgánica (UNE-EN 13039).

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica y química

Los resultados de esta caracterización realizada en las tres compostas (C1, C2 y C3) y en la turba *Sphagnum rubia* (T) utilizada como referencia se presentan en la Tabla 1, observándose diferencias significativas (P≤0,001) entre los materiales para todos los parámetros analizados.

El pH de las compostas fue moderado a fuertemente alcalino (8,28-10,24), mientras que el de la turba fue extremadamente ácido (3,50). Por otro lado, las compostas presentaron una salinidad elevada -conductividad eléctrica (CE) entre 394 y 734 mS/m- y notablemente superior a la de la turba.

La capacidad de intercambio catiónico y el contenido en materia orgánica de los residuos vegetales compostados fueron significativamente inferiores a los de la turba, oscilando entre 34,4-59,0 cmol/kg y 25,9-70,2 %, respectivamente.

La relación carbono orgánico total/nitrógeno total (C/N) recomendada para los sustratos de cultivo es < 40; la turba superó ligeramente este valor (C/N=41), mientras que los compostas mostraron una relación C/N dentro del rango óptimo, oscilando entre 15 (C3) y 19 (C2).

Las tres compostas presentaron niveles elevados de carbonatos (particularmente C3), marcadamente superiores a los de la turba, y responsables de la alcalinidad de aquellas.

Las compostas mostraron también niveles altos -y significativamente superiores a los de la turba de referencia- de elementos minerales asimilables, especialmente potasio, calcio, magnesio, fósforo, nitrógeno (nitrógeno + amoniacal), y micronutrientes, lo que podría contribuir a reducir las cantidades de fertilizantes a aportar cuando estos materiales se utilicen en la producción de planta ornamental.

Al estudiar la relación existente entre la CE y la concentración de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} y Na^+ (en miliequivalentes/L de extracto) se obtuvo la siguiente ecuación de regresión: $CE = 313,8 + 7,6 [Cl^-] + 1,3 [SO_4^{2-}] + 1,0 [K^+]$ ($R^2 = 0,988$), en la que se aprecia que los iones cloruro, sulfato y potasio son los que contribuyen en mayor medida a la salinidad de las compostas, especialmente los cloruros.

Finalmente, se procedió a determinar la concentración de metales pesados en los cuatro materiales con objeto de estimar sus riesgos potenciales de contaminación. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2, en la que se observa que los niveles de Ni, Pb, Zn, Hg y Cr no superan los límites máximos de concentración aplicables a residuos y otros componentes orgánicos de la clase A (la clase más restrictiva según el Real Decreto 824/2005, de 8 de julio, sobre Productos Fertilizantes, Anexo V; BOE núm. 171, de 19 de julio de 2005).

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica y química de las compostas estudiadas y de la turba de referencia.

Parámetro	C1	C2	C3	T	P
pH	8,28c	9,33b	10,24a	3,50d	***
CE (mS/m)	734a	394c	617b	6,3d	***
Capacidad de cambio catiónico, CIC (cmol/kg)	59,0b	44,3c	34,4d	86,0a	***
Cationes cambiables (cmol/kg)					
Ca^{2+}	49,6a	41,8b	35,7b	13,6c	***
Mg^{2+}	24,8b	28,6a	22,2c	16,9d	***
Na^+	00,8b	0,7b	00,1c	4,7a	***
K^+	04,8b	3,4c	02,6d	017,7a	***
Materia orgánica (% ms)	67,0c	70,2b	25,9d	96,1a	***
C orgánico (%)	33,0b	32,6b	19,6c	48,7a	***
N total (%)	1,9a	1,7b	1,3c	1,2c	***
Relación C/N	17c	19b	015d	041a	***
Índice de madurez (CIC/C_{orgánico}, mmol/g)	1,79a	1,36b	1,76a	1,77a	***
Carbonatos (CaCO₃, % ms)	19,3b	11,5b	48,4a	3,3c	***
Elementos asimilables (mg/L material)					
N-NH ₄ ⁺	77b	61c	131a	5,2d	***
N-NO ₃ ⁻	nd	127a	11b	nd	***
P	22,6b	26,5b	210,4a	1,1c	***
K ⁺	8.331b	2.996c	14.743a	4,2d	***
Ca^{2+}	1.427a	210c	300b	21d	***
Mg^{2+}	510a	182b	146c	5,3d	***
S-SO ₄ ²⁻	7.380a	1.431c	2.622b	23d	***
Cl ⁻	6.059a	940c	4.269b	49d	***
Na^+	1.058a	355c	500b	31d	***
Fe	1,23b	0,81b	47,00a	0,86b	***
Zn	1,16b	0,54c	8,57a	0,16d	***
Cu	0,42b	0,23b	11,87a	0,09b	***
Mn	0,15c	0,38b	1,69a	0,05d	***
B	2,70b	0,79c	7,16a	nd	***
Mo	0,82b	0,31c	2,19a	0,14d	***

P: nivel de significación. *** indica diferencias estadísticamente significativas a $P \leq 0,001$. Valores en fila sin letra común difieren estadísticamente a $P \leq 0,05$ (test de Student-Newman-Keuls). Nd: no detectable

Tabla 2. Contenido en metales pesados de los composts estudiados y la turba de referencia.

Metal	Concentración (mg/kg ms)				P
	C1	C2	C3	T	
Cd	0,93b	0,97b	1,35a	0,33c	***
Cu	84,7b	29,1b	291a	12,3b	***
Ni	5,60b	14,9a	14,2a	2,23c	***
Pb	11,5bc	16,0b	22,0a	9,10c	***
Zn	70,7c	118b	167a	21,7d	***
Cr	5,43c	9,30a	7,20b	2,17d	***
Hg	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	ns

P: nivel de significación. *** y ns indican diferencias estadísticamente significativas a $P \leq 0,001$ o no significativas, respectivamente. Valores en fila sin letra común difieren estadísticamente a $P \leq 0,05$ (prueba de Student-Newman-Keuls).

Acidificación mediante enmiendas sólidas

El objetivo principal de esta mejora fue evaluar la eficacia de la adición de azufre elemental micronizado y sulfato ferroso para disminuir el pH de las compostas.

La corrección del pH en materiales alcalinos requiere, previamente, la determinación de la curva de valoración específica de cada material. A partir de dicha curva, es posible determinar la dosis (D) de enmienda a aplicar en función del pH final a alcanzar, así como la eficacia de dicha enmienda. Con las curvas de valoración obtenidas se determinó la dosis D de azufre elemental requerida para alcanzar el mínimo valor de pH en cada material, siendo ésta 12,4, 8,5 y 9,4 g S/L de compost para C1, C2 y C3, respectivamente. Del mismo modo, en el caso de utilizar sulfato ferroso como enmienda, la dosis D necesaria para C1, C2 y C3 fue 108,2, 73,9 y 82,3 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /L compost, respectivamente.

Posteriormente, se realizó un ensayo de laboratorio en condiciones controladas (experimento de incubación en estufa) en el que a cada compost se le añadió 0 (control), 0,50, 0,75, 1 y 1,25 veces la dosis D obtenida de la curva de valoración correspondiente.

La Tabla 3 recoge para cada compost, enmienda y dosis estudiada: el pH final esperado (pHe) según la curva de valoración, el pH final (pHf) obtenido en el ensayo de acidificación, la disminución de pH alcanzada en función del pH inicial del material (ΔpH), y la eficiencia de la acidificación (**e. a.**, expresada en porcentaje).

Las compostas reaccionaron de modo distinto a la aplicación de las enmiendas, alcanzándose valores medios de **e. a.** del 43%, 50% y 36% para C1, C2 y C3, respectivamente. Por otro lado, la capacidad de las enmiendas para reducir el pH fue diferente, encontrándose que el S fue más eficaz que el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. En todos los tratamientos estudiados la **e. a.** fue inferior al 79%, no observándose diferencias significativas en la misma para dosis superiores a $0,75 \times D$ -efecto de saturación-, excepto para el compost C2 con S micronizado. Aunque ninguno de los tratamientos estudiados alcanzó el pH final esperado (pHe), la disminución de pH (ΔpH) fue tanto más elevada cuanto mayor fue la dosis de enmienda aplicada, independientemente del tipo de acidificante empleado.

Por otra parte, se apreció que el proceso de acidificación de las compostas fue diferente en función de la enmienda utilizada. Así, el pH disminuyó lentamente y de forma progresiva por efecto del S, mientras que el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ provocó una fuerte disminución inicial del pH tras su aplicación, el cual se incrementó posteriormente, hasta alcanzar un valor prácticamente estable a partir de los 15 días del ensayo (datos no presentados).

Finalmente, hay que señalar que la utilización de S como enmienda para corregir el pH de las compostas reporta dos beneficios adicionales: 1) constituye una alternativa de tratamiento menos contaminante y con menor impacto sobre el medio ambiente, y 2) no presenta los problemas de falta de asimilabilidad o disponibilidad de nutrientes para la planta -especialmente fósforo-, que conlleva la adición de cantidades elevadas de hierro.

Tabla 3. Resultados de los ensayos de acidificación en estufa realizados con las tres compostas, las dos enmiendas y las cuatro dosis estudiadas.

Compost	Dosis	pHe	S micronizado*			FeSO ₄ ·7H ₂ O**		
			pHf	ΔpH	e.a. (%)	pHf	ΔpH	e.a. (%)
C1	0,50xD	6,85	7,66	0,52 ^h	39 ^{ef}	7,94	0,24 ⁱ	18 ^c
	0,75xD	6,53	7,30	0,88 ^f	53 ^{cd}	7,83	0,35 ^h	21 ^e
	1xD	6,22	7,08	1,10 ^c	56 ^{bc}	7,25	0,93 ^e	48 ^a
	1,25D	5,93	6,83	1,35 ^c	60 ^b	7,10	1,08 ^d	48 ^a
C2	0,50xD	7,19	8,57	0,70 ^g	34 ^f	8,48	0,79 ^f	38 ^c
	0,75xD	6,66	7,98	1,29 ^{cd}	50 ^d	8,15	1,12 ^d	43 ^b
	1xD	6,06	7,51	1,76 ^b	55 ^{bcd}	7,67	1,60 ^b	50 ^a
	1,25D	5,39	6,24	3,03 ^a	78 ^a	7,37	1,90 ^a	49 ^a
C3	0,50xD	7,59	9,42	0,48 ^h	21 ^g	9,27	0,63 ^g	27 ^d
	0,75xD	7,12	8,73	1,17 ^{de}	42 ^{ef}	8,83	1,07 ^d	39 ^{bc}
	1xD	6,64	8,66	1,24 ^{cde}	39 ^{ef}	8,71	1,19 ^d	38 ^c
	1,25D	6,44	8,55	1,35 ^c	39 ^{ef}	8,55	1,35 ^c	39 ^{bc}
P		nd	nd	***	***	nd	***	***

* 70 días de ensayo. ** 30 días de ensayo. P: nivel de significación. *** indica diferencias estadísticamente significativas a P≤0,001. nd: no determinado. Valores en columna sin letra común difieren estadísticamente a P≤0,05 (test de Student-Newman-Keuls).

Lixiviación de sales en exceso

Por otro lado, son muchos las compostas que no pueden ser utilizados directamente en la producción de planta ornamental debido a su elevado contenido en sales, iones fitotóxicos y nutrientes. Los sustratos de cultivo preparados con estas compostas presentan una elevada CE -por encima de los valores estándar o de referencia-, lo que limita su utilización. Así pues, la lixiviación de sales con agua puede ser una opción adecuada para evitar este problema. Su aplicación a las compostas provocó un descenso marcado en la CE y en la concentración de los elementos minerales solubles, tanto en los lixiviados como en los materiales sólidos, encontrándose diferencias en la eficiencia de la lixiviación entre los distintos materiales estudiados. Además, se observó un comportamiento diferencial frente al lavado según el elemento mineral analizado.

La variación de algunos parámetros fisicoquímicos y químicos determinados en los lixiviados a lo largo del ensayo se muestra en las Figuras 1 y 2. La cantidad de agua añadida con las sucesivas fracciones de lavado fue diferente para cada material, al ser función de la capacidad de contenedor (CC) del mismo.

En la Figura 1 se presenta la evolución de la CE de los lixiviados con el lavado para los cuatro materiales estudiados -los compostas C1, C2 y C3, y una turba *Sphagnum* rubia encalada (Te, pH 5,6), observándose que la de las compostas fue muy elevada al inicio del ensayo (CE >3.000 mS/m), descendiendo de manera notable tras los primeros lavados, especialmente en C1. Las curvas correspondientes a las compostas C1 y C3 se cruzan en la fracción de lavado 2,5xCC; a partir de esta intersección, la curva de C1 permaneció por debajo de la correspondiente a C3 hasta el final del experimento. Tras añadir un volumen de agua equivalente a 5xCC, la CE de los lixiviados procedentes de las compostas fue similar a la de la turba, particularmente para C1 y C2. La CE de los lixiviados de la Te mostró una pauta de disminución similar a la de las compostas, aunque de magnitud muy inferior (<40 mS/m).

Con respecto a los contenidos en elementos minerales mayoritarios, hay que destacar que los compostas favorecieron el lavado de cantidades elevadas de K⁺, Cl⁻ y S. Por otro lado, se apreció un lavado rápido del N mineral, la mayor parte en forma N-NH₄⁺, ya que los lixiviados contenían cantidades insignificantes o no detectables de N-NO₃⁻ (Figura 2). El P se lavó lentamente y en una cuantía moderada, particularmente en C3, debido probablemente a procesos de adsorción o fijación sobre los componentes orgánico y mineral de las compostas. Por el contrario, el K⁺ se lixivió fácil y rápidamente -a pesar de los elevados niveles iniciales (>325 meq/L). La evolución de los contenidos en Ca²⁺, Mg²⁺ y S de los lixiviados fue similar en las tres compostas, aunque las concentraciones de estos elementos fueron comparativamente más elevadas en C1. Tras la aplicación de un volumen de agua equivalente a 5xCC para S y Mg²⁺, y 7xCC para Ca²⁺, las concentraciones igualaron a las de C2 y C3. Las curvas de lixiviación de Cl⁻ y Na⁺ mostraron pautas de variación similares a la de la CE, observándose que los lixiviados de las compostas contenían cantidades insignificantes de estos iones a 4xCC.

La turba enclada (Te) contenía inicialmente pequeñas cantidades de elementos minerales -a excepción de Ca^{2+} y Mg^{2+} -, por lo que las curvas correspondientes a los lixiviados de este material coinciden prácticamente con el eje X (Figura 2).

Por otro lado, y en relación con la evolución de los microelementos presentes en los lixiviados de las compostas, hay que indicar que Fe, Cu, Zn, Mo, y Mn se lavaron rápidamente -tras aplicar volúmenes de agua equivalentes a 2 ó 3xCC-, mientras que el B se lixivió con mayor dificultad. Además, la eficiencia de lixiviación de los micronutrientes fue superior en C1 y C2. La turba enclada (Te) presentó niveles de micronutrientes muy bajos en todos los casos (datos no presentados). Dado que los elementos solubles de las compostas son arrastrados con las aguas de drenaje, el objetivo principal del lavado de estos materiales es lixiviar la menor cantidad posible de nutrientes, aplicando un número de lavados suficiente para reducir la CE, pero no excesivo; el mejor método para controlar esta situación consiste en lavar las compostas de acuerdo con la evolución de las medidas de la CE.

Debería prestarse una atención especial a la gestión de los efluentes generados por el lavado de las compostas a escala comercial, con objeto de evitar los problemas de impacto y contaminación ambiental que provocaría el vertido incontrolado de dichos lixiviados.

Los resultados de la caracterización fisicoquímica y química -pH, CE y concentración de elementos minerales- de los cuatro materiales estudiados al inicio y al final (tras aplicar un volumen de agua equivalente a 8xCC) del experimento de lixiviación se dan en la Tabla 5.

Figura 1. Evolución de la conductividad eléctrica (CE) de los lixiviados a lo largo del ensayo de lixiviación con agua destilada

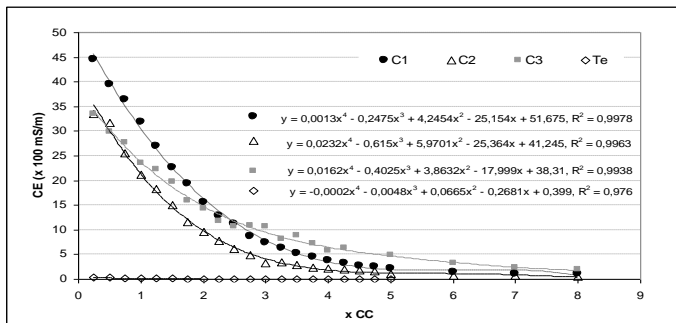
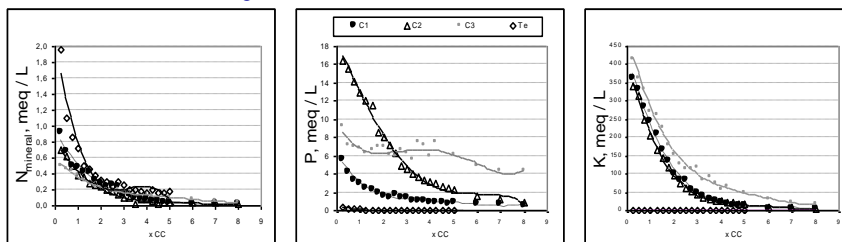


Figura 2. Variación de los niveles de macronutrientes (N, P y K) en los lixiviados a lo largo del ensayo de lixiviación con agua destilada.



Como puede observarse, el pH no varió de manera significativa en ninguno de los materiales, mientras que la CE de los compost disminuyó notablemente con el lavado, hasta alcanzar niveles aceptables (CE < 170 mS/m), especialmente si se tienen en cuenta sus elevados valores iniciales. Esta disminución es reflejo del importante descenso en el contenido en elementos salinizantes (K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, S-SO₄²⁻, y Na⁺) que experimentaron las compostas, especialmente C1 y C2.

Por otro lado, la turba encalada (Te) mostró -en general- concentraciones bajas de elementos asimilables. Tras el lavado, algunos de éstos llegaron a descender hasta niveles no detectables (N-NO₃, P, Zn, Cu, y Mo), o bien de manera importante (N-NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, y Fe), mientras que otros apenas se vieron afectados (Cl⁻, S y Na⁺).

La mayor reducción de la CE se produjo en C1 y C2, con una eficiencia de lixiviación (e. l.) del 84 y 89 %, respectivamente. En las compostas, S, K⁺, Cl⁻ y Na⁺ presentaron la máxima e.l. (≈ 90%), mientras que el valor más bajo correspondió al P (e. l. <35%) debido probablemente a su adsorción o fijación sobre las partículas orgánicas y minerales; Mg²⁺ y Ca²⁺ presentaron eficiencias intermedias.

Tabla 5. Caracterización fisicoquímica y química de las compostas y la turba encalada de referencia, al inicio y al final del ensayo de lixiviación.

Parámetro	C1		C2		C3		Te	
	Inicio	Final	Inicio	Final	Inicio	Final	Inicio	Final
pH	8,15	7,98	8,69	8,62	9,38	8,65	5,57	5,65
CE (mS/m)	870	141	482	55	719	168	99	69
Elementos asimilables (mg/L material)								
N-(NH ₄ ⁺ +NO ₃ ⁻)	92,0	2,33	231	6,90	145	45,8	4,71	1,40
P	21,8	11,5	26,1	15,6	218	183	0,46	nd
K ⁺	8.725	412	3.409	219	13.927	2.624	5,80	2,97
Ca ²⁺	1.615	527	202	44,8	286	8,54	16,8	2,40
Mg ²⁺	549	116	221	58,0	147	80,7	6,81	2,14
Cl ⁻	6.483	189	997	28,9	3.959	298	95,0	85,0
S	7.848	800	1.460	62,7	2.338	220	16,6	12,3
Na ⁺	1.314	104	340	6,40	428	173	60,5	54,5
Fe	1,36	0,79	0,81	0,46	51,0	17,5	1,17	0,70
Zn	1,57	0,28	0,48	nd	9,05	2,65	0,07	nd
Cu	0,41	0,12	0,22	nd	11,5	3,23	1,51	nd
Mn	0,15	nd	0,36	0,32	1,59	0,73	0,04	0,02
B	2,74	2,06	0,83	0,45	6,73	2,65	0,09	0,04
Mo	0,85	0,38	0,31	0,01	2,07	0,50	0,11	nd

nd: no detectable

Conclusiones

El compost de residuos de cultivos hortícolas se muestra como un sustitutivo parcial aceptable de la turba *Sphagnum* para la producción planta ornamental en maceta, especialmente cuando éste se mejora de manera apropiada. Además, esta forma de valorización es una opción adecuada para disminuir el impacto ambiental provocado por este tipo de residuos. Sin embargo, deberán realizarse ensayos agronómicos con diferentes especies ornamentales antes de su comercialización para este fin.

Bibliografía

- LAX, A., ROIG, A. and COSTA, F., 1986. A method for determining the cation-exchange capacity of organic materials. *Plant and Soil* 94: 349-355.
- MAPA (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación) 1994. Métodos oficiales de análisis de suelos y aguas para riego. En: Secretaría General Técnica del MAPA (Ed.), Métodos Oficiales de Análisis, pp. 204-324. Madrid.
- UNE-EN (13037, 13038, 13039, 13040, 13650, 13652, 13806) Norma Española, 2001. Mejoradores del Suelo y Sustratos de Cultivo. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid.

EL COMPOSTAJE COMO MÉTODO PARA ELIMINAR LA FITOTOXICIDAD DEL ORUJO DE OLIVA DE DOS FASES (ALPERUJO) Y VALORIZARLO AGRONÓMICAMENTE

Juan Cegarra, José Antonio Alburquerque, Germán Tortosa

Departamento de Conservación de Suelos y Agua y Manejo de Residuos Orgánicos del Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura (CEBAS-CSIC). Campus Universitario de Espinardo. Apartado 164. Espinardo, Murcia 30100 (España). E-mail: jcegarra@cebas.csic.es.

Detoxification and agronomical valorisation of the two-phase olive-mill by-product ("alperujo") by composting.

Abstract

Composting can be used as a simple and suitable technology for processing and adding value to the "alperujo", a wet solid olive-mill by-product which is abundantly generated by the olive oil extraction industry in Spain, to obtain composts useful either as soil organic fertilisers or amendments. As composting advanced, the germination index (GI) increased and the concentration of both fat and water-soluble phenols decreased, indicating a progressive detoxification. However, the less oxygen available to substrates, the greater the delay in the increase in GI and the longer the delay in pH increases and in organic matter and fat biodegradation. The composts obtained, free of phytotoxicity, were rich in organic matter mainly composed of lignin, and had a considerable potassium and organic nitrogen content, the latter scarcely bio-available in the short term but were low in phosphorus and micronutrients. They can be efficiently used for soil amendment due to their considerably great resistance to edaphic biodegradation, as was shown by their comparison with other organic materials for growing pepper.

Key words: Olive-mill by-products, Alperujo, Composting, Detoxification, Agronomical valorisation.

Introducción

El cultivo del olivo y la actividad de la industria oleícola tienen una gran importancia económica y social en los países de la Cuenca Mediterránea, siendo España el mayor productor mundial de aceite de oliva. Los cambios tecnológicos experimentados en el proceso extractivo del aceite de oliva durante las últimas décadas han modificado notoriamente el volumen de producción, la composición y el aprovechamiento de los subproductos originados por el sector. En la década de los setenta, el método tradicional de prensa utilizado en España comenzó a sustituirse por el de centrifugación en sistema continuo de tres fases que, al generalizarse, ocasionó un grave problema ambiental debido al vertido líquido final producido (alpechín), residuo de alto potencial contaminante y principal inconveniente de este sistema de extracción. A finales de la campaña oleícola 1991-92, se presentó el nuevo sistema de centrifugación de dos fases que, al contrario que el de tres fases, efectúa la separación del aceite sin adición de agua o con una adición mínima. De este modo no se genera alpechín, reduciéndose el efluente acuoso producido básicamente al agua de lavado de los aceites y de las aceitunas, mientras que se origina como subproducto el orujo de dos fases, también llamado alperujo. Actualmente, se estima que más del 90% de las almazaras españolas emplean el sistema de dos fases, generando anualmente más de 3 millones de toneladas de alperujo. Este subproducto sólido suele someterse en fresco a una segunda centrifugación para recuperar parte del aceite que contiene o, previamente secado, se utiliza también para extraer con disolventes orgánicos el llamado aceite de orujo. Sin embargo, durante el proceso de secado necesario para reducir la elevada humedad del alperujo, se generan hidrocarburos policíclicos aromáticos, especialmente benzopirenos, que contaminan el aceite de orujo durante el proceso de extracción química del mismo. Así, los costes de purificación disminuyen la rentabilidad, lo que está determinando que sólo los alperujos con mayor contenido de aceite y menos degradados sean procesados industrialmente para la obtención de aceite de orujo. El alperujo, seco y agotado, resultante de este proceso se utiliza para la generación de energía eléctrica, con el beneficio adicional de las subvenciones ofertadas por la Administración Pública a la producción de energías alternativas partiendo de fuentes renovables. También se ha ensayado la utilización del alperujo en alimentación animal, como sustrato

para la producción de hongos comestibles, para la obtención de productos de interés industrial y se ha sometido a procesos biológicos tales como fermentación anaerobia, vermicompostaje y compostaje.

Los efectos depresivos y fitotóxicos que los subproductos de la industria extractiva del aceite de oliva inducen sobre los cultivos, si se adicionan al suelo sin un tratamiento previo, han sido relacionados con su fracción lipídica, componentes fenólicos y ácidos orgánicos de bajo peso molecular, así como con su salinidad (Morisot y Tournier, 1986; González et al., 1990; Riffaldi et al., 1993; Sierra et al., 2001; Mekki et al., 2006). La valorización de estos subproductos mediante compostaje constituye una alternativa de gestión que permite aprovechar su contenido de materia orgánica y nutrientes, reduciendo o eliminando los citados efectos derivados de su aplicación directa al suelo. Al mismo tiempo se minimizan los problemas generados por su acumulación, incidiendo positivamente sobre el proceso productivo y mejorando la viabilidad y rentabilidad del mismo al obtenerse enmendantes y/o abonos orgánicos utilizables en agricultura o en la recuperación de suelos degradados. En el presente trabajo se investigó la efectividad del proceso de compostaje para detoxificar el alperujo y transformarlo en compost estable, evaluando las características agroquímicas de éste y su potencialidad de uso agronómico.

Materiales y métodos

Previamente a los ensayos de compostaje, se efectuó un amplio muestreo de alperujos seguido de su caracterización agroquímica (Tabla 1), utilizándose tres de ellos (AL1, AL2 y AL3) en tales ensayos. El alperujo mostró valores moderados de acidez y conductividad eléctrica y un contenido medio de materia orgánica muy alto (93,3%), mayoritariamente constituida por lignina, hemicelulosa y celulosa. La relación C/N fue generalmente alta, como también lo fue su contenido de potasio, mientras que fue bajo el de fósforo y micronutrientes. También se apreció un importante contenido de grasa residual (12,1%) y bastantes polifenoles hidrosolubles.

En todos los ensayos se hizo necesario adicionar agentes estructurantes al alperujo para aumentar su exigua porosidad y absorber el exceso de humedad de este, que dificultan grandemente la correcta aireación de los sustratos durante el compostaje. A tal fin, se analizaron numerosos materiales orgánicos residuales procedentes de diversos sectores de producción agroindustrial y ganadera (paja de cebada, residuo del desmotado de algodón, orujo y raspajo de uva, hoja de olivo, cama agotada de champiñón, cascarilla de arroz, caña de maíz, cama fresca de vaca y cáscara de almendra), seleccionándose los cuatro siguientes: el residuo de algodón (RA), el raspajo de uva (RU), la hoja de olivo (HO) y la cama fresca de vaca (CV).

Tabla 1. Composición de los alperujos muestreados (n=20) y de las compostas obtenidas (n=6).

Parámetros	Alperujo		Compostas	
	Media	Intervalo	Media	Intervalo
pH	5,3	4,9-6,5	8,8	8,5-9,0
Conductividad eléctrica (dS/m)	3,42	0,88-4,76	3,60	2,96-4,81
Materia orgánica (%)	93,3	84,9-97,6	86,8	79,3-91,2
Lignina (%)	42,6	32,3-55,7	41,0	38,7-43,0
Celulosa (%)	19,4	14,0-24,9	18,1	15,7-20,8
Hemicelulosa (%)	35,1	27,3-41,6	28,5	24,6-31,4
Contenido graso (%)	12,1	7,8-19,5	0,8	0,4-1,4
Polifenoles hidrosolubles (%)	1,4	0,6-2,4	0,3	0,2-0,4
Nitrógeno total (%)	1,14	0,70-1,84	2,37	2,17-2,63
Relación C/N	47,8	28,2-72,9	20,0	16,6-22,7
Fósforo (%)	0,12	0,07-0,22	0,16	0,14-0,19
Potasio (%)	1,98	0,77-2,97	3,51	2,49-4,27
Hierro (mg/kg)	614	78-1.462	937	525-1.468
Cobre (mg/kg)	17	12-29	28	21-36
Manganeso (mg/kg)	16	5-39	59	38-98
Cinc (mg/kg)	21	10-37	72	38-138
Índice de germinación (%)	-		79	71-83

Se prepararon seis pilas trapezoidales de 1,5 m de altura, mezclando los tres alperujos seleccionados con los cuatro agentes estructurantes elegidos, combinándose las siguientes estrategias para su manejo durante el compostaje: ventilación forzada y temperatura de activación de tal ventilación en continuo, volteos, adición de nitrógeno y de agentes estructurantes (Tabla 2).

Se utilizó el sistema de ventilación forzada, periódica o continua según demanda de la temperatura, asistida por volteos, excepto la pila 5 que fue únicamente volteada. Durante el proceso se controlaron la temperatura, humedad y aireación de los sustratos, además de analizar los siguientes parámetros para el seguimiento del proceso: contenido total de materia orgánica, lignina, celulosa y hemicelulosa, fracción hidrosoluble, contenido de nutrientes, relación C/N, contenido graso y potencial fitotóxico de acuerdo con los métodos descritos por Albuquerque et al. (2006).

Finalmente se efectuó la evaluación agronómica de las compostas obtenidas (pilas 1 y 2) mediante dos ensayos: uno con *ryegrass* (*Lolium perenne*) en cámara de crecimiento controlado, utilizando fertilización nitrogenada complementaria, y otro con pimiento (*Capsicum annuum* cv Orlando) bajo invernadero y condiciones reales de fertirrigación, en el que se comparó el efecto del compost de alperujo con dos abonos orgánicos de uso común (lodo de EDAR compostado y un estiércol vacuno).

Tabla 2. Composición inicial, peso y manejo de las pilas de compostaje.

Mezclas	Composición (%)		Peso Total (kg)	Ventilación	T ^a	
	Peso fresco	Peso seco				
Pilas 1 y 2	92,6 AL1 + 7,4 RA	(80/20)	2.700	1	Sí	50/60
Pila 3	94,6 AL2 + 5 RU + 0,4 urea	(87/12/1)	2.600	3	Sí	55
Pila 4	94,6 AL2 + 5 HO + 0,4 urea	(87/12/1)	2.600	3	Sí	55
Pilas 5 y 6	90 AL3 + 9 CV + 1 Compost pila 4	(87/11/2)	4.000	14	5(No)/6(Sí)	No/55

Resultados y discusión

Evolución del proceso

En las primeras semanas de compostaje el pH aumentó hasta valores finales claramente alcalinos, indicando el correcto avance del proceso ya que, cuando este parámetro permaneció temporalmente ácido o cerca de la neutralidad en algunas pilas, fue interpretado como síntoma de insuficiente oxigenación de estas. También disminuyó el contenido orgánico de la fracción hidrosoluble, incluyendo el de carbohidratos y polifenoles, alcanzándose valores finales similares entre las distintas pilas para cada uno de estos parámetros, independientemente de las diferencias entre sus valores iniciales. Con el avance del compostaje se observó un incremento del contenido de nitrógeno debido al efecto de concentración provocado por la biodegradación de la materia orgánica, mucho más rica en carbono que en nitrógeno, apreciándose no obstante pérdidas de nitrógeno amoniacal, que generalmente coincidieron con incrementos de pH, temperaturas altas y periodos prolongados de ventilación forzada. Consecuentemente la relación C/N disminuyó, alcanzándose sin embargo valores finales de este parámetro relativamente elevados, debido a la naturaleza predominantemente lignocelulósica de los sustratos.

Al inicio del compostaje, todos los sustratos mostraron un fuerte carácter fitotóxico, con índices de germinación (IG) inferiores al 2%, pero éste fue desapareciendo progresivamente durante el proceso (Figura 1). La pérdida de fitotoxicidad estuvo limitada por las condiciones de aireación imperantes en los sustratos, de forma que las pilas peor oxigenadas (4 y 5) mostraron los mayores retrasos en el incremento de IG. Inicialmente las pilas 3 y 4 mostraron limitadas condiciones para su aireación debido a la escasa mejora estructural proporcionada por los agentes estructurantes adicionados (RU y HO) al alperujo, pero tras el primer volteo, el proceso se activó en ambos casos, aunque de forma más importante en la pila 3. La comparación entre las pilas 5 y 6 indicó una más rápida evolución de la mejor

aireada (pila 6, sometida a volteos y ventilación forzada), si bien finalmente los valores de IG fueron superiores al 70% y similares en todas las compostas obtenidas.

En todas las pilas se apreciaron correlaciones inversas entre IG y el contenido graso e igualmente ocurrió con los polifenoles (Tabla 3), mientras que con el nitrógeno amónico la correlación sólo se apreció en la pila 5, por ser la que mostró la mayor concentración de nitrógeno amónico durante el compostaje.

También se encontraron correlaciones significativas entre IG y pH en la mayoría de las pilas, lo que sugiere la presencia temporal de compuestos de naturaleza ácida que pudieron contribuir a transmitir cierto carácter fitotóxico a los sustratos de compostaje (probablemente ácidos orgánicos de bajo peso molecular) o determinar la posible inhibición a pH ácido de ciertas poblaciones microbianas implicadas en la degradación de compuestos fitotóxicos.

Figura 1. Pérdida de fitotoxicidad durante el compostaje.

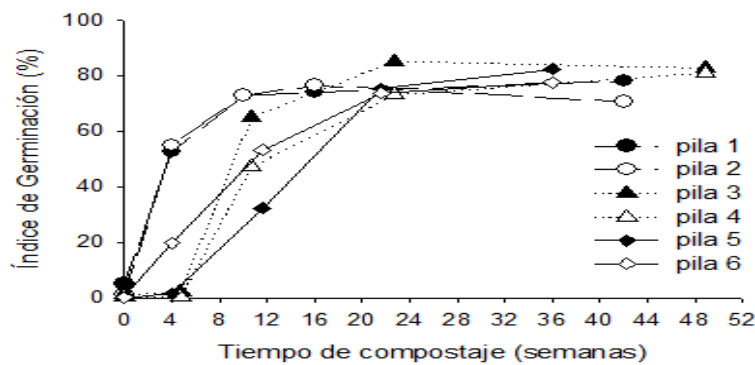


Tabla 3. Correlaciones entre IG y otros parámetros durante el compostaje.

Parámetro	Pila 1	Pila 2	Pila 3	Pila 4	Pila 5	Pila 6
pH	0,929*	NS	0,911**	0,986**	0,886*	NS
Contenido graso	-0,958*	-0,998***	-0,994**	-0,978**	-0,900*	-0,919*
Polifenoles	-0,898*	-0,919*	-0,881*	-0,937*	-0,968**	-0,989**
N-NH ₄ ⁺	NS	NS	NS	NS	-0,924*	NS

NS: no significativo; *: Significativo a $p < 0,05$; **: Significativo a $p < 0,01$ y ***: Significativo a $p < 0,001$. Puntos correlacionados: 5.

Evaluación de las compostas

El pH de las compostas maduras (Tabla 1) mostró valores ligeramente superiores al intervalo (5,5-8,0) considerado compatible con el crecimiento vegetal según Zucconi y de Bertoldi (1987), y estuvieron dentro del rango típico de los estiércoles (Navarro, 1990) y de los compostas obtenidos a partir de la fracción orgánica de residuos municipales (Paulet, 2000), mientras que los valores de conductividad eléctrica fueron inferiores en los compostas de alperujo. También mostraron mayor contenido de materia orgánica y valores superiores de la relación C/N que estiércoles y compostas municipales, debiéndose relacionar la C/N superior con la alta proporción de lignina que contienen. Poseen igualmente mucho potasio (3,51% de valor medio), generalmente mayor que muchos estiércoles,

pero menos nitrógeno, calcio y magnesio, y aun menos fósforo y micronutrientes. Su contenido de nitrógeno nítrico y amónico fue bajo, siendo este último inferior al 0,04%, límite máximo establecido por Zucconi y de Bertoldi (1987) y Bernal et al. (1998) para compostas de diversa procedencia, mientras que los valores de IG indicaron ausencia de fitotoxicidad en todos ellos (Bernal et al., 1998).

La adición del compost procedente de la pila 2 a un suelo calizo de textura franco-arcillosa y escasa fertilidad para cultivar *ryegrass* (datos no expuestos), estimuló el crecimiento vegetal sin que se evidenciaran en ningún caso signos aparentes de fitotoxicidad, si bien la escasa disponibilidad del nitrógeno ocasionó menores rendimientos de cosecha en los tratamientos que no habían recibido fertilización nitrogenada complementaria. Para completar la evaluación agronómica, se comparó el efecto del compost de la pila 1, sobre un cultivo de pimiento bajo invernadero y condiciones reales de fertirrigación, con el del estiércol vacuno y el compost de lodo de EDAR (datos no aportados), no obteniéndose diferencias relevantes ni sobre la producción de cosecha ni en el estado nutricional de las plantas durante el cultivo. Sin embargo, la materia orgánica aportada por los tres enmendantes al suelo, que en parte se degradó durante el ciclo de cultivo, permaneció casi inalterada en las parcelas tratadas con el compost de alperujo, probablemente debido a la fuerte resistencia de su fracción lignocelulósica a la biodegradación edáfica.

Conclusiones

El cultivo del olivo y la industria extractiva oleícola han sido tradicionalmente fuente de generación de residuos y subproductos cuya potencialidad de impacto ambiental ha ido creciendo conforme tales actividades se vienen efectuando de forma más intensiva. La evolución tecnológica del proceso de obtención de aceite, desde los primitivos sistemas de prensa hasta las modernas técnicas de centrifugación en continuo de dos fases, cuyo uso se ha impuesto decisivamente en España, ha conducido a generar residuos y subproductos en gran cantidad, como es el caso del alperujo. Su transformación mediante compostaje en enmiendas y abonos orgánicos exentos de fitotoxicidad contribuye a restituir nutrientes y materia orgánica a los suelos agrícolas y debe considerarse como una apuesta fiable de futuro, especialmente si se han de utilizar en cultivos ecológicos. Las compostas que pueden obtenerse son muy ricas en materia orgánica resistente a la biodegradación edáfica y contienen abundante potasio y nitrógeno, si bien la lenta disponibilidad de este último nutriente aconseja utilizar fertilización nitrogenada complementaria.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia de España (CICYT) y a la Comisión Europea por la financiación concedida para el desarrollo de la presente investigación (Proyectos OLI96-214 y AGL2002-00662 y proyecto FAIR5-CT97-3620, respectivamente).

Bibliografía

- Alburquerque, J.A., González J., García, D., Cegarra, J. 2006. Effects of bulking agent on the composting of "alperujo", the solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Process Biochemistry* 41: 127-132.
- Bernal, M.P., Paredes, C., Sánchez-Monedero, A., Cegarra, J. 1998. Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes. *Bioresource Technology* 63: 91-99.
- González, M.D., Moreno, E., Quevedo-Sarmiento, J., Ramos-Cormenzana, A. 1990. Studies on antibacterial activity of waste waters from olive oil mills (*alpechín*): inhibitory activity of phenolic and fatty acids. *Chemosphere* 20: 423-432.
- Mekki, A., Dhoub, A., Sayadi, S. 2006. Changes in microbial and soil properties following amendment with treated and untreated olive mill wastewater. *Microbiological Res.* 161: 93-101.
- Morisot A., Tournier J. P. 1986. Répercussions agronomiques de l'épandage d'effluents et déchets de moulins à huile d'olive. *Agronomie* 6 (3): 235-241.
- Navarro, A. 1990. Relaciones entre carbono orgánico y materia orgánica en residuos y subproductos orgánicos. Tesis de Licenciatura. Universidad de Murcia.
- Paulet, S. 2000. Informe final convenio ESAB-Servei del Medi Ambient de la Diputació de Barcelona.

asa

so

- Riffaldi, R., Levi-minzi, R., Saviozzi, A., Vanni, G., Scagnozzi, A. 1993. Effect of the disposal of sludge from olive processing on some soil characteristics: laboratory experiments. *Water Air Soil Pollution* 69: 257-264.
- Sierra, J., Martí, E., Montserrat, G., Cruañas, R., Garau, M.A. 2001. Characterisation and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal. *The Science of the Total Environment* 279: 207-214.
- Zucconi, F., de Bertoldi, M. 1987. Compost specifications for the production and characterization of compost from municipal solid waste. En: *Compost: production, quality, and use*. M. de Bertoldi, M.P. Ferranti, P.L. Hermite y F. Zucconi (eds). Elsevier Applied Science Publ. Barking, pp. 30-50.

EFEECTO DE LA APLICACIÓN DEL LODO DEL TRATAMIENTO DE AGUAS NEGRAS EN ARGISUELO ROJO-AMARILLO CULTIVADO CON PLÁTANO

(*Musa spp.*).

Sarai de Alcántara¹(PQ); Luiz A.S. Melo² (PQ); Daniel Vidal Pérez³(PQ); Neli do A. Meneguelli³(PQ); Fernando Pessanha Feitosa¹(IC); Gabriel da Silva Azevedo Jorge¹(IC).

¹Instituto de Química/UFRJ, Av. Brig. Trompovsky, s/n°, Cidade Universitária, CEP 21949-900, Rio de Janeiro (RJ);

²Embrapa Meio Ambiente, Caixa Postal 69, CEP: 13820-000, Jaguariúna (SP); ³Embrapa Solos, R. Jardim Botânico, 1024, CEP: 22460-000, Rio de Janeiro (RJ). E-mail: sarai@iq.ufrj.br

Effect of the application of sewage sludge on an Ultisil soil cultivated with banana (Musa spp.)

Abstract

The need for solutions that minimize negative environmental impacts, generated by anthropogenic activities, has been increasing. Sewage sludge (SS) has predominantly organic composition and can improve soil characteristics, such as fertility and erosion resistance. Therefore, its application as an amendment for agriculture could be an adequate alternative for its final disposal. However, there is a lack of information concerning SS application in tropical soil, mainly related to the presence of heavy metals that can represent a restriction for soil application. Thus, the objective of this study was to evaluate the effect of different rates of SS application: (i) on some chemical properties of a Brazilian soil; (ii) on the potential accumulation of some heavy metals (Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Cd, Co, Ni, Pb) in that soil. The experiment started in 2000 in a Research Station (Embrapa-Meio Ambiente) located in the state of São Paulo (Jaguariúna County). The experimental field design was a randomized block. The treatment consisted of a conventional tillage management of banana (NPK) and three rates of SS application based on its N content (N/2, N, 2N) and five blocks. The soil samples were collected in the depth of 0-20, 20-40 and 40-60cm on November 2005. Apart from increasing levels of most heavy metals analyzed by simple extraction (Mehlich 1 and DTPA), amending the soil with SS also improve organic matter content and the cation exchange capacity (CEC) in the 0-20cm layer. Evidence of heavy metal translocation with depth were found until 60cm when using Mehlich 1 extraction. No significant differences were found in depth when DTPA extraction was used, except for Cu. Despite the few years of the SS application, the study indicated that there is a potential risk of pollution of the soil-water-plant system through the intensive use of this kind of material. This emphasizes the need for long-term experiments.

Key words: Soil chemical properties, trace metals, heavy metals

Introducción

En las últimas décadas, con la intención de disminuir la polución de ríos y mares, se empezó el tratamiento de las aguas negras, resultando en la producción de un lodo rico en materia orgánica y nutrientes, conocido como biosólido, que necesita de una adecuada disposición final. Entre las distintas alternativas existentes para la disposición de este material, aquella para fines agrícolas presentase como una de las más convenientes (Oshins, 1995). Todavía, dependiendo de su origen, el lodo puede ser rico en metales tóxicos (Bettiol y Camargo, 2000). En algunos países de Europa y de América del Norte, el uso agrícola de este tipo de lodo es demasiado difundido, pero la contaminación del suelo por metales tóxicos ha generado preocupaciones. En Brasil, existe la misma preocupación, pero son escasas las informaciones sobre la dinámica de metales tóxicos en suelos donde el lodo es aplicado (Bettiol y Camargo, 2000).

La forma de enlace en la fase sólida está relacionada con la intensidad de liberación del metal para la fase líquida, así como para su remobilización (Sposito, 1989; Tack y Verloo, 1995). La complejidad de las posibles reacciones en el suelo restringe, entonces, los estudios sobre distribuciones de las especies metálicas en fase sólida, generalmente, a procedimientos analíticos operacionalmente definidos, siendo, normalmente, aplicadas técnicas de extracción secuencial (Morrow et al., 1996). Sin embargo, normalmente, estos esquemas de fraccionamiento son muy lentos y sujetos a una serie de problemas (Morrow et al., 1996; Camargo et al., 2001). El uso de un extractor único para estimar la biodisponibilidad de cierto elemento químico en el suelo es muy común en estudios de fertilidad y ha

sido, también, aplicado a estudios de contaminación (Ferreira et al., 2001; Abreu et al., 2005). Alcántara et al. (2005) hicieron estudios donde relacionaban ambos procedimientos, encontrando fuerte correlación entre las fracciones más disponibles del suelo, ligadas a la CCC y a la materia orgánica, por la extracción secuencial, con los resultados obtenidos por la extracción con la solución de Mehlich 1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$) y DTPA.

Se eligió, para esta investigación, el cultivo de plátano basándose en su posición de destaque en Brasil, que es el segundo productor mundial de esta fruta. En la región sudeste de dicho país, su participación en la producción ha ocupado la 5ª posición, después de los cultivos de café, caña de azúcar, naranja y maíz (Vicente et al., 2001). En toda la Provincia de S. Paulo se cultiva en grande o pequeña escala (Moreira, 1999), concentrándose la producción en el litoral y vecino al Valle de Ribeira. Prácticamente no existen estudios sobre el uso del lodo originado del tratamiento de las aguas negras utilizando este cultivo. Se logró encontrar solamente el trabajo de Darwish et al. (1997), que relata resultados de bajas concentraciones de metales tóxicos (abajo de los límites de tolerancia) en hojas y frutos del platanero, nueve meses después de la aplicación del lodo.

Es, por tanto, objetivo de este trabajo: i) evaluar el impacto del uso del lodo en las principales características química del suelo; ii) estudiar el impacto causado por el uso agrícola del lodo de aguas negras en las concentraciones de los elementos Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Co, Cr y Pb determinados por dos procedimientos de extracción simples más usados en Brasil (DTPA y Mehlich 1).

Materiales y métodos

El muestreo se hizo desde un experimento instalado en campo experimental de Embrapa-Medio Ambiente, ubicado en Jaguariúna (São Paulo, Brasil), latitud $22^{\circ}41'$ Sur, longitud 47° W. Gr. y altitud de 570m, en Argisuelo Rojo-Amarillo. El experimento empezó en Noviembre de 2000, con la plantación de pequeños árboles de plátano del invernadero Grande Naine producidos en laboratorio, en un espacio de 2,0 m X 2,5 m. El planeamiento experimental utilizado fue el de bloques al azar, con cuatro tratamientos y cinco replicas. Los tratamientos fueron: 1- Testigo convencional (**NPK**), 2- lodo suficiente para suministrar la misma cantidad de nitrógeno usada en el testigo convencional (**N**), 3- lodo suficiente para la mitad de nitrógeno usado en el testigo convencional (**N/2**), 4- el doble de nitrógeno (**2N**). Dos tipos de lodo fueron aplicados: en 2000 y 2002 se utilizó un lodo originario de la región de Barueri (SP), típicamente industrial; en 2005 se aplicó un lodo originario de la ciudad de Jundiá (SP), que puede ser considerado de procedencia doméstica. En la Tabla 1 se encuentran algunas características del lodo utilizado. En los tratamientos con lodo, se hizo corrección de K con KCl.

En el experimento, la cantidad de lodo relacionada a cada tratamiento fue aplicada en el área de plantación y calculada por análisis del suelo. En la fase plantación-formación se hizo una aplicación de residuos sólidos de la actividad pecuaria en el testimonio convencional además de fósforo (superfosfato simple). Se hizo, a los noventa días de cultivo, una cobertura con P y tres coberturas con NK (urea y cloruro de potasio) a los 40, 90 y 150 días de plantío. En los tratamientos con lodo, el K ha sido aplicado por dos veces, a los 90 y 150 días. En la fase de producción, a partir del fin de la primera cosecha (Abril/Mayo de 2002), las aplicaciones del abono mineral (tratamiento NPK) fueron anuales (en Octubre) y la aplicación del lodo fue en Octubre de 2002 y, después, en Marzo de 2005.

Las formas “disponibles” de los metales estudiados, en el suelo, fueron obtenidas por extracción con solución de Mehlich 1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol.L}^{-1}$) y DTPA (pH 7,3) de acuerdo con Embrapa (1997), siendo realizadas las determinaciones analíticas por espectrometría de emisión por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, PE OPTIMA 3000). Las determinaciones de pH (agua), de la capacidad de cambio catiónica (CCC), de carbono orgánico, de fósforo “asimilable” (extraído por solución de Mehlich 1) fueron realizadas, también, de acuerdo con el manual de metodologías de análisis de suelos (Embrapa, 1997). El muestreo se hizo en Noviembre de 2005, siendo las profundidades de muestreo de 0-20, 20-40 y 40-60 cm. Los datos obtenidos fueron analizados, estadísticamente, usándose el Proc GLM del *Statistical Analysis System* (SAS, 1999). Para los resultados significativos encontrados por la prueba F, se aplicó la prueba de Tukey, a nivel de 5% de probabilidad, con la finalidad de clasificar las medias de tratamientos. En algunos casos, se usó la transformación raíz cuadrada de $(x+1)$ tratando de homogeneizar los datos cuando la razón entre el mayor y el menor valor de la variable a ser analizada presentó un resultado superior a 20, en conformidad con Fernández (1992).

Tabla 1. Algunos resultados medios de las características químicas de los lodos utilizados.

	pH	C.Org.	N	Mn	Fe	Zn	Cu	Cr	Ni	Cd	Pb
				g kg ⁻¹					mg kg ⁻¹		
2000	5,90	292,9	38,5	0,219	26,6	2,46	0,746	0,625	336,0	6,7	78,5
2002	6,02	228,1	40,4	0,229	29,0	2,88	0,758	0,611	294,0	14,1	159,5
2005	5,10	263,8	25,4	0,494	19,5	0,77	0,575	0,141	28,9	13,3	163,0

Resultados y discusión

En la Tabla 2 se encuentran los resultados de las características químicas del suelo después de la aplicación de los tratamientos con el lodo.

En general, después de 5 años de utilización del lodo, algunas alteraciones se pueden observar, notablemente, en la capa superficial (0-20 cm). Como esperado, la cantidad de materia orgánica, medido indirectamente por la cantidad de carbono orgánico, creció significativamente juntamente con el aumento de las dosis de lodo.

Esta alteración presentó reflejos directos en la CCC del suelo, una vez que los coloides orgánicos tienen altas cantidades de cargas superficiales negativas. Así, el fósforo, conocidamente asociado a materia orgánica, también tuvo su concentración aumentada cuando se aplicaron mayores dosis de lodo.

En cuanto a los metales estudiados, tanto la extracción con la solución de Mehlich como con DTPA, indicaron significativos aumentos relacionados con el aumento de la dosis de lodo aplicada, excepto para el Pb. En las tablas 3 y 4 se presentan los resultados de este estudio.

La extracción con Mehlich 1 presentó, también, resultados similares en las profundidades de 20-40 cm y 40-60 cm. Pero, con el DTPA (Tabla 4) solo se observan incrementos significativos para los metales estudiados hasta la profundidad de de 20-40 cm. En la profundidad de 40-60 cm, solamente la variación del Cu fue significativa en relación con las dosis de lodo aplicadas.

Extractantes débilmente ácidos, como Mehlich 1, pueden extraer metales de las fases enlazadas a carbonatos/sulfuros, óxidos de Mn/Fe y de complejos orgánicos (Morrow et al., 1996). Con relación al DTPA, su acción se da, principalmente, por formación de complejos.

Tabla 2. Resultados de pH, capacidad de cambio catiónico (CCC), fósforo extraído por solución de Mehlich 1(P) y de carbono orgánico del suelo sometido a los tratamientos de lodo.

Tratamiento	pH	CCC	P	C.Org.
		cmolc.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹
0-20 cm				
NPK	5,04 a	7,1 ab	47 ab	11,0 b
Lodo (N/2)	5,26 a	6,8 b	21 b	11,7 b
Lodo (N)	5,04 a	8,7 ab	65 ab	14,9 ab
Lodo (2N)	5,02 a	9,3 a	151 a	16,6 a
20-40 cm				
NPK	5,28 a	5,8 a	5 a	6,4 ab
Lodo (N/2)	5,02 a	5,4 a	1 a	6,0 b
Lodo (N)	5,20 a	5,4 a	2 a	6,4 ab
Lodo (2N)	5,14 a	5,5 a	4 a	6,5 a
40-60 cm				
NPK	5,22 a	4,6 a	1 a	5,1 a
Lodo (N/2)	5,08 a	4,4 a	1 a	4,8 a
Lodo (N)	5,22 a	4,8 a	1 a	5,0 a
Lodo (2N)	5,14 a	4,7 a	1 a	5,1 a

Letras minúsculas distintas en la misma columna representan diferencia significativa ($P < 0,05$) con la prueba de Tukey

Tabla 3. Resultados de la extracción simple de metales tóxicos con solución de Mehlich 1 para las muestras colectadas en Noviembre de 2005.

Tratamiento	Mn	Fe	Zn	Cu	Cr	Co	Ni	Cd	Pb
mg/kg									
0-20 cm									
NPK	15,97 b	19,70 b	3,60 c	0,85 c	0,03 b	0,16 c	0,11 c	0,006 c	0,36 ab
Lodo (N/2)	18,03 ab	51,87 ab	34,96 b	7,21 bc	0,43 ab	0,19 bc	2,45 bc	0,150 bc	0,50 a
Lodo (N)	19,04 ab	72,73 a	66,72	12,79	0,74 a	0,23 ab	5,01 ab	0,274 ab	0,32 ab
Lodo (2N)	22,82 a	83,00 a	105,82 a	19,23 a	0,99 a	0,27 a	8,03 a	0,416 a	0,17 b
20-40cm									
NPK	6,15 a	12,45 b	0,82 c	0,63 b	0,03 b	0,07 b	0,02 b	<LD	0,65 a
Lodo (N/2)	5,09 a	14,27 ab	4,93 bc	1,00 b	0,05 b	0,08 ab	0,34 b	0,018 bc	1,55 a
Lodo (N)	6,33 a	21,52 ab	11,41 ab	1,66 ab	0,11 ab	0,10 ab	0,82 ab	0,034 ab	1,27 a
Lodo (2N)	8,07 a	23,36 a	20,69 a	2,25 a	0,14 a	0,12 a	1,70 a	0,054 a	1,03 a
40-60cm									
NPK	2,76 a	10,65 c	0,77 b	0,57 c	0,03 b	0,04 a	0,04 a	0,002 b	2,13 a
Lodo (N/2)	3,11 a	11,05 bc	0,87 b	0,63 bc	0,04 ab	0,05 a	0,05 a	<LD	1,84 a
Lodo (N)	4,01 a	15,20 ab	3,49 ab	0,96 ab	0,06 ab	0,07 a	0,19 a	0,012 ab	2,00 a
Lodo (2N)	3,22 a	15,58 a	5,38 a	1,09 a	0,07 a	0,07 a	0,33 a	0,014 a	1,78 a

Datos de Zn, Cu, Cr, Ni, Cd y Pb transformados por $\sqrt{(X + 1)}$. Letras minúsculas distintas en la misma columna representan diferencia significativa ($P < 0,05$) con la prueba de Tukey

Tabla 4. Resultados de la extracción simple de metales tóxicos con solución de DTPA para las muestras recolectadas en Noviembre de 2005.

Tratamiento	Mn	Fe	Zn	Cu	Cr	Co	Ni	Cd	Pb
mg/kg									
0-20 cm									
NPK	12,52 a	39,70 b	3,06 c	1,27 c	<LD	0,13 a	0,11 c	0,008 b	2,43 a
Lodo (N/2)	15,53 a	84,96 ab	26,54 b	7,43 b	0,010 a	0,19 a	2,19 bc	0,098 ab	2,93 a
Lodo (N)	15,33 a	103,63 ab	43,99 ab	10,97 ab	0,010 a	0,21 a	3,75 ab	0,146 a	2,80 a
Lodo (2N)	17,71 a	126,81 a	54,56 a	16,33 a	0,012 a	0,23 a	5,62 a	0,208 a	2,63 a
CV	27	40	29	23	1	2	22	3	8
20-40cm									
NPK	4,14 a	15,15 ab	0,50 c	0,53 b	<LD	0,01 a	<LD	<LD	2,15 a
Lodo (N/2)	3,01 a	13,19 b	3,19 bc	0,65 b	<LD	0,03 a	0,25 b	0,004 b	1,98 a
Lodo (N)	3,62 a	19,52 ab	7,77 ab	1,19 ab	<LD	0,03 a	0,65 ab	0,014 ab	1,97 a
Lodo (2N)	5,86 a	24,58 a	14,49 a	1,73 a	<LD	0,08 a	1,32 a	0,028 a	2,28 a
CV	53	31	32	12	----	2	14	1	4
40-60cm									
NPK	1,18 a	6,14 a	0,41 a	0,26 b	<LD	<LD	0,02 a	<LD	1,62 a
Lodo (N/2)	1,32 a	6,35 a	0,42 a	0,32 ab	<LD	<LD	<LD	<LD	1,60 a
Lodo (N)	1,74 a	8,65 a	1,74 a	0,49 ab	<LD	<LD	0,08 a	0,002 a	1,56 a
Lodo (2N)	1,54 a	9,40 a	2,92 a	0,53 a	<LD	0,024	0,21 a	0,006 a	1,64 a
CV	28	27	27	5	----	1	6	1	3

Datos de Zn, Cu, Cr, Ni, Cd, Pb y Co transformados por $\sqrt{(X + 1)}$. Letras minúsculas distintas en la misma columna representan diferencia significativa ($P < 0,05$) con la prueba de Tukey

Conclusiones

Desde el punto de vista de la fertilidad, los datos obtenidos sugieren que la aplicación del lodo puede ser considerada benéfica para el suelo. Todavía, cuando se observa el comportamiento de ciertos metales trazas extraídos, principalmente, con la posibilidad de movilización en el suelo, es necesario considerar el riesgo ambiental de contaminación de las aguas subsuperficiales.

Agradecimiento

Se agradece a FAPERJ, CNPq, FUJB por el apoyo financiero.

Bibliografía

- ABREU, C.A. de; van RAIJ, B.; ABREU, M.F. de; GONZÁLEZ, A.P. Routine soil testing to monitor heavy metals and boron. *Scientia Agricola*, 62(6): 564-571. 2005.
- ALCANTARA, S.; PÉREZ, D.V.; MENEGUELLI, N. do A.; SILVA, G.M. da; ALMEIDA, M.R.A. de; BOEIRA, R.C. Efecto del uso del lodo generado en el tratamiento de las aguas negras en la acumulación de Fe, Mn, Ni, Zn, Cu e Cr en maíz (*Zea mays*, L.). *Revista Cubana de Química*, 17(3): 78-85, 2005.
- BETTIOL, W. & CAMARGO, O. A. Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente. 312 p. 2000.
- CAMARGO, O.A. de; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reação dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. En: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. de; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. de. *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS. 2001. p.89-124.
- DARWISH, O. H.; AHMED, F.F.; MOHAMED, G.A. Fate of heavy elements in sludge when applied to fruit trees. *Alex. J. Agric. Res.*, v.42, n.1, p.159-169,1997.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: *Manual de métodos de análise de solo*. 2.ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 1997. 212p.
- FERNANDEZ, G. C. J. Residual analysis an data transformations: Important tools in statistical analysis. *Hotscience*, v.27, n. 4, p. 297-300, April, 1992.
- FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. de; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. de. *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS. 2001. 600p.
- MOREIRA, R.S. *Banana: teoria e prática de cultivo*. 2.ed. Campinas: Fundação Cargill, 1999. CD – Rom.
- MORROW, D.A.; GINTAUTAS, P.A.; WEISS, A.D.; PIWONI, M.D.; BRICKA, R.M. *Metals speciation in soils: a review*. Vicksburg: U.S. Army Corps of Engineer, 1996. 108p. (Technical report, IRRP-96-5).
- OSHINS, C. 1995. Strategies for encouraging the use of organic wastes in agriculture. En: D.L. Karlem; R.J. Wright; W.O. Kemper (Eds.), *Agriculture utilization of urban and industrial by-products*. ASA/CSSA/SSSA, Madison, WI, pp.73-86.
- SAS. 1999. *SAS System for Windows*, v.8, SAS Institute Inc., Cary, NC; CD-ROM.
- SPOSITO, G. In: *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1989. p.3-21.
- TACK, F.M.G. and VERLOO, M.G. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. *International J. Environmental Analytical Chemistry*, 59:225-238, 1995.
- VICENTE, J.R.; ANEFALOS, L.C.; CASER, D.V. Participação de culturas no valor da produção e de fatores de produção em componentes do custo total,1970 - 95. *Informações Econômicas*, SP, v.31, n.8, p.33-39, 2001.

IMPLICACIONES AMBIENTALES DE FORMAS REFRACTARIAS DE MATERIA ORGÁNICA EN SUELOS Y SEDIMENTOS

De la Rosa J.M.^a, González-Pérez J.A.^a, González-Vázquez R.^a, Sales-Dávila B.^a,
Terán A.^a, Verdejo-Robles T.^a, Lopez-Capel E.^b, González-Vila F.J.^a, Polvillo O.^a

^aInstituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (CSIC), Av. Reina Mercedes nº 10, Sevilla 41080
(España). <jmrosa@irnase.csic.es>

^bSchool of Civil Engineering and Geosciences, Newcastle University, NE1 7RU (G. B.)

Environmental implications of Refractory Organic Matter forms from soils and sediments

Abstract

Biomass burning produces large amounts of highly refractory organic matter (ROM) consisting of charcoal and charred plant material. This process may lead to a significant sink for carbon dioxide because vegetation fires and fuel-wood combustion transfer carbon from the relatively fast biological-atmosphere carbon turnover to the long-term geological one. The charred organic matter has a major impact on the formation processes of soil humus, contributing to the accumulation in soils and sediments of the so-called "black carbon" (BC), which is composed mainly of polyaromatic and relatively inert carbon forms. The study of the fate and chemical structure of black carbon deserves more research attention due to its widespread distribution in the environment and to its contribution to long-term carbon sequestration on the Earth's surface. To be able to forecast C turnover in soils and sediments, a proper identification and quantification of refractory carbonous materials is necessary. BC inventories must be tuned including more accurate estimations of biomass burnt, soil charred materials and geopolymers. This shall rely on data obtained from experimental evidence. A wide set of analytical approaches have been proposed for the isolation and quantification of BC and other forms of ROM from different matrices. However, there are well-known discrepancies concerning the results obtained on natural BC concentrations, varying more than a factor of 500 for the same sample measured via different methods (Masiello & Druffel, 1998). The BC-Ring Trial (M. Schmidt, UNI- Zürich) and the European Science Foundation Initiative (Michael I. Bird, Univ. St. Andrews), interlaboratory cooperation studies, have been developed trying to solve these variations. A study of the structural features of BC and others forms or ROM isolated from soils and marine sediments was done. Soil samples belong to Andalusian Mediterranean Forest and sediments were collected in the continental platform, estuaries, and rivers in the Southwest Atlantic Coast of Spain, in the framework of the Spanish BACH-Project. Refractory organic matter was isolated by a chemical removal of the more labile organic matter. Analytical characterization of ROM isolated from samples was carried out using pyrolytic (Py-GC/MS) and spectroscopic solid state ¹³C NMR techniques.

Keywords: Refractory organic matter, black carbon, carbon turnover

Introducción

El objetivo de este trabajo fue realizar una evaluación de las implicaciones ambientales de formas de materia orgánica refractaria (MOR) presentes en suelos y sedimentos marinos recientes, así como la caracterización química de estas formas. Las formas de MOR incluyen el llamado "black carbon" (BC) que se describe como un "continuum" de materiales producidos durante la combustión incompleta de biomasa, que incluye desde lignocelulosas parcialmente calcinadas hasta materiales similares a antracitas y carbones de bajo rango. La MOR puede representar un sumidero importante de C dada su inercia química y bioestabilidad. De hecho, la captura y almacenamiento del C ("secuestro de carbono") y el manejo de los mecanismos que favorecen este proceso es un tema actual de enorme interés económico y ambiental, dado que ello significa una reducción del CO₂ atmosférico, y es bien sabido que pequeñas desviaciones de diferentes formas de C presentes en los ecosistemas pueden tener efectos importantes en el cambio climático global. Por ello, es necesario conocer la cantidad de C presente en los diferentes compartimentos (*pools*) a nivel planetario, el potencial de secuestro de cada uno de ellos, así como la reactividad de las diferentes formas de C, para disponer de información fiable sobre la capacidad para ser liberado a la atmósfera o, de otro modo, quedar almacenado de forma estable.

Se estima que la cantidad global de BC que se produce al año es de 270 Tg (Teragramos = 10¹² g); de los cuales entre 50 y 260 Tg año⁻¹ procede de la quema incompleta de biomasa, mientras sólo

entre 12 y 24 Tg a⁻¹ proviene de las emisiones de combustibles fósiles. A pesar de ello, son poco conocidos los mecanismos de estabilización-degradación de estas formas de MOR.

Para el aislamiento y posterior caracterización de las formas de MOR, y de BC en particular, se han utilizado una gran variedad de técnicas oxidativas. Sin embargo, debido a la complejidad del material estudiado se han observado grandes divergencias en los datos sobre concentración de BC obtenidos, incluso en análisis de la misma muestra con diferentes metodologías se han detectado variaciones superiores a un factor de 500 (Masiello y Druffel, 1998).

Dado el interés que presenta el estudio del BC, se han llevado a cabo diversas iniciativas a nivel internacional de gran importancia para poner solución a esta disparidad de resultados, como el llamado *BC-Ring Trial*, estudio de comparación Inter laboratorio de muestras de referencia de BC coordinado por M. Schmidt (Uni-Zurich) que ha implicado a más de 18 laboratorios y 42 científicos de todo el mundo, o la propuesta realizada en 2005 por la *European Science Foundation*, coordinada por M. Bird (*St. Andrews University*).

Como contribución a la problemática señalada, en el presente trabajo se discuten datos de caracterización de formas de MOR aisladas de muestras de suelos de bosque Mediterráneo andaluz, y de sedimentos marinos recientes del Golfo de Cádiz, obtenidos mediante técnicas piro líticas (Py-CG/EM) y espectroscópicas (espectroscopia de RMN de ¹³C en estado sólido).

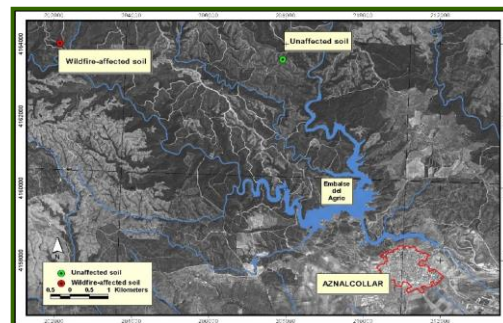
Materiales y métodos

Zonas de muestreo: Las muestras de sedimentos marinos han sido tomadas en la plataforma continental del Golfo de Cádiz y estuarios de los ríos Odiel y Piedras, durante los años 2000 y 2001 (Figura 1). Las muestras de suelos forestales fueron tomadas en la Sierra de Aznalcóllar, perteneciente a la Sierra Norte de Sevilla, que se encuentra situada al noroeste de la comunidad autónoma andaluza (Figura 2). Se tomaron suelos controles y afectados por incendios forestales. Todas las muestras fueron congeladas y liofilizadas para preservarlas de la degradación microbiana.

Figura 1: Área de estudio.



Figura 2: Zona de muestreo en la Sierra de Aznalcóllar.



Análisis Elemental: Las medidas de C, N, y TOC, de las muestras brutas y las fracciones de MOR obtenidas se realizaron en un analizador elemental EA1108 Carlo Erba C/H/N/S *Elemental analyzer* (CE Elantech, Inc., Lakewood, NJ).

Pirólisis analítica-cromatografía de gases espectrometría de masas (Pi-CG/EM): La pirólisis de las muestras fue realizada en un Pirólizador de *double-shot Frontier* (modelo 2020), acoplado con un sistema de CG/EM marca *Agilent 6890*, equipado con una columna capilar silicea *Hp 5MS* (30m x 250 µm x 0.25 µm diámetro interno). El detector utilizado fue un *Agilent 5973* (EI a 70 eV). Las condiciones para la GC fueron las siguientes: el horno precalentado a 50°C, fue llevado hasta 100°C a 30 °C min⁻¹,

de 100 a 300 °C a 10 °C min⁻¹, y mantenido a 300 °C durante otros 10 min. El gas portador utilizado fue He con un flujo controlado de 1mL min⁻¹. La identificación de compuestos fue realizada mediante comparación con bases de datos publicadas (NIST y Wiley).

Aislamiento de BC en sedimentos marinos: El aislamiento de BC en los sedimentos se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Simpson y Hatcher (2004). Básicamente el protocolo consiste en un tratamiento inicial de las muestras con ácido fluorhídrico (HF) para la eliminación de la fracción mineral de las muestras y consecuentemente de las sustancias paramagnéticas presentes, y un tratamiento oxidativo posterior con NaClO₂, para eliminar la fracción de MO lábil (MOL).

Resonancia Magnética Nuclear de ¹³C en estado sólido: La espectroscopia de RMN de ¹³C en estado sólido de las muestras de suelos y las fracciones obtenidas de ellas fue realizada en un espectrómetro Bruker DSX 200, operando a una frecuencia de resonancia de ¹³C de 50.3 MHz. Los sedimentos marinos fueron estudiados en un Bruker Avance 300 MHz NMR, a una frecuencia de 75MHz para el ¹³C. Para una mejora de la resolución de los espectros, así como disminuir el tiempo necesario para cada experimento, se aplicó polarización cruzada durante el giro bajo ángulo mágico del rotor a 12 KHz, aplicando un programa de pulsos estándar para polarización cruzada (Cook et al., 1996; Dria et al., 2002).

Resultados y Conclusiones

El contenido en C en las muestras de sedimentos oscila entre 1,26 y 3,09 %, observándose una mayor contribución de carbonatos en las muestras más alejadas de la costa. En cuanto al TOC, los valores encontrados varían entre 0.77 y 1,76%, habituales en sedimentos estuarinos-costeros (Nieuwenhuize et al., 1994). Por otra parte, los valores de N obtenidos oscilaron entre 0.07 y 0.20%, y las ratios C/N obtenidos variaron entre 7 y 18, indicando una doble contribución marina y terrestre al origen de la MO (Meyers et al, 1984).

Los resultados obtenidos sobre la concentración de BC en las muestras estudiadas estuvieron comprendidos en un amplio rango 4-27% BC/TOC, valores similares para sedimentos marinos se han encontrado en otras áreas del planeta, (Lim y Cachier, 1996; Gustafsson y Gschwend, 1998) encontrándose en nuestro caso los valores más altos generalmente en las muestras costeras y riverinas.

La pirólisis analítica aplicada a los suelos forestales se mostró como una herramienta útil y rápida a la hora de caracterizar los cambios de composición sufridos en áreas quemadas. La Figura 3 muestra los resultados obtenidos para 3 muestras diferentes de suelos quemados del área estudiada en la Sierra de Aznalcóllar, y 3 muestras control de suelos no quemados de la misma zona, mostrando cambios sensibles tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo en la composición analítica de los suelos, aumentando notablemente la presencia de compuestos aromáticos.

La pirólisis aplicada a la MOR aislada de los sedimentos marinos, permitió observar junto a la presencia ya esperada de numerosos compuestos pertenecientes a familias de naturaleza aromática, una cantidad importante de compuestos de naturaleza alifática (alcanos y ácidos grasos, principalmente), resultado acorde con la idea de considerar el papel relevante que juegan estos compuestos en la MOR resistente a las oxidaciones y degradaciones microbianas.

La espectroscopia RMN de ¹³C en estado sólido, tanto en suelos como en sedimentos marinos estudiados no sólo permitió corroborar los resultados obtenidos por pirólisis analítica, como se puede ver en la Fig. 4, sino que además es la herramienta base utilizada para la cuantificación de BC realizada sobre los sedimentos marinos según el método de Simpson y Hatcher (2004).

Figura 3. Compuestos Identificados por Pirólisis-CG/EM.

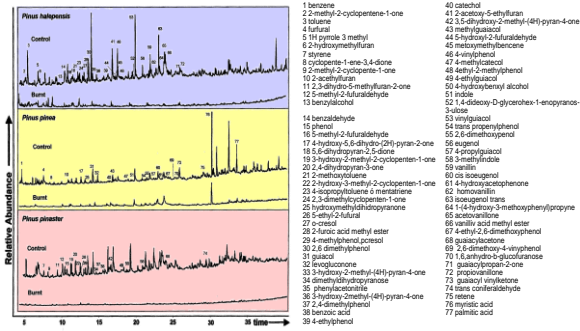
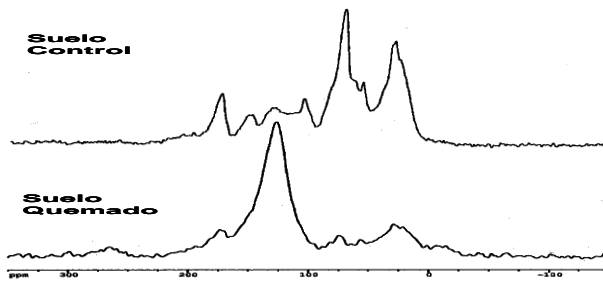


Figura 4. Espectros de RMN de ^{13}C de suelos de la Sierra de Aznalcóllar.



Bibliografía

Cook, R.L., Langford, C.H., Yamdagni, R., Preston, C.M., 1996. A modified cross-polarisation magic angle spinning ^{13}C NMR procedure for the study of humic materials. *Anal. Chem.*, 68, 3979-3986.

Dria, K.J., Sachleben, J.R., Hatcher, P.G., 2002. Solid-state ^{13}C NMR of humic acids at high magnetic field strengths. *Journal of Environmental Quality*, 31, 393-401.

González, J.A., González-Vila F.J., Almendros, G., Zancada, M.C., Polvillo, O., Martín, F., 2003. Preferential accumulation of selectively preserved biomacromolecules in the humus fractions from a peat deposit as seen by analytical pyrolysis and spectroscopic techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69, 287-298.

Gustafsson, Ö., Gschwend, P.M., 1998. The flux of black carbon to surface sediment on the New England continental shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 465-472.

Lim, B., Cachier, H., 1996. Determination of black carbon by chemical oxidation and thermal treatment in recent marine and lake sediments and Cretaceous-Tertiary clays. *Chem. Geol.*, 131, 143-154.

Masiello, C.A., Druffel E.R.M., 1998. Black Carbon in deep sea sediments. *Science* 280, 1911-1913.

- Meyers, P.A., Leenheer, M.J., Eadie, B.J., Maule, S.J., 1984. Organic geochemistry of suspended and settling particulate matter in Lake Michigan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 443-452Y.
- Niewenhuize, J., Maas, Y.E.M., Middelburg, J.J., 1994. Rapid analysis of organic carbon and nitrogen in particulate materials. *Marine Chemistry* 45,217-224.
- Schmidt M. et al. <http://www.geo.unizh.ch/phys/bc/>
- Simpson, M., Hatcher, P. G., 2004. Determination of Black Carbon in natural organic matter by chemical oxidation and solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Organic Geochemistry* 35, 923-935.

CARACTERIZACIÓN DE SUSTANCIAS HÚMICAS EN SUELOS CULTIVADOS DE ORIGEN VOLCÁNICO DEL EJE NEOVOLCÁNICO MEXICANO

Juan F. Gallardo¹, Sara Covaleta¹, Silvia Pajares¹ y Jorge D. Etchevers²

¹Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Aptado. 257, Salamanca 37071 (España), <jgallard@usal.es>.

²Instituto de Recursos Naturales, Colegio de Postgraduado de Montecillo, Texcoco 56230 (México), <jetchev@colpos.mx>.

Characterization of humic substances of volcanic soils under cultivation in the Transvolcanic Mexican Belt

Abstract:

Four soil managements were applied in experimental plots located at Atécuaro (Morelia, Central Mexico): Traditional, improved, organic, and fallow system. After three years COS and C of the fine fraction (< 0,05 mm; CLA) showed significant differences at 10-20 cm depth, probably because of ploughing. Nt and N of the fine fraction (NLA) diminished at 0-10 cm depth in all cases because of SOM mineralization. SOM fractionation conducted in the fine fraction of soil samples belonging to the Ap horizon (0-10 and 10-20 cm) showed that humins concentrated 73 % and 60 % of the CLA, which is the most stable humus fraction. CLA and NLA changed among humic fractions decreasing brown humic and humic C and N fulvic in favor of fulvic and free humic C and N, which are more easily biodegradable forms.

Key words: Acrisol, Fallow system, Soil organic matter, Humic substances, Mexico.

Palabras clave: Acrisol, Barbecho, Materia orgánica del suelo, Sustancias húmicas, México

Introducción

La creciente demanda de tierras de cultivo en las zonas densamente pobladas del Eje Neovolcánico de México sumada a la erosividad de la lluvia, al empleo de prácticas de cultivo inadecuadas y a unos suelos propensos a la erosión, han provocado una disminución de la capacidad productiva agrícola en la región (Bravo *et al.*, 2002). Por otra parte, los nuevos conceptos introducidos por las agriculturas alternativas han generado un interés creciente por manejos agrícolas más sostenibles, menos dependientes de los insumos inorgánicos externos y con un mayor uso de los recursos orgánicos, lo cual, ha favorecido replantear aspectos relacionados con las prácticas agronómicas tradicionales que mejorarían la fertilidad de estos suelos y su potencial de captura de C.

Un manejo adecuado de la materia orgánica del suelo (MOS) es fundamental si se pretende seguir una práctica de agricultura sostenible; es necesario controlar la cantidad de residuos orgánicos que retornan al suelo y minimizar las operaciones de labranza para reducir la erosión mediante un mejor estado de agregación del suelo, conservando el humus estable y favoreciendo el reciclado de nutrientes a través de la conservación de nutrientes que, de otra manera, se perderían por lavado.

La MOS participa en procesos edáficos de gran trascendencia, coadyuvando al crecimiento de las plantas y de los organismos a través de su efecto en las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo. Desde un punto de vista agronómico la MOS se subdivide en dos reservorios principales: Activo (lábil) y estable (recalcitrante). La reserva orgánica activa incluye el material vegetal y animal en descomposición, la biomasa y las sustancias no húmicas, constituyendo fuente de nutrientes (N, P y S) para el crecimiento de las plantas. La fracción estable (humus) funciona como un almacén de nutrientes y es muy importante para el mantenimiento del equilibrio del suelo en el tiempo (Stevenson, 1994a).

En el suelo la MOS se encuentra íntimamente asociada a las partículas minerales de tal forma que, en los agregados más gruesos (> 0.2 mm), su naturaleza es dinámica, siendo la primera en verse afectada por los cambios en el clima y en el manejo del suelo; sin embargo, la proporción de C orgánico del suelo (COS) contenido en los agregados más finos (< 0.05 mm) es la forma más estable y constituye el principal componente del secuestro de C a largo plazo, debido a la protección fisicoquímica que ejercen los coloides inorgánicos sobre el C que contienen (Six *et al.*, 2002). En la Naturaleza no parece existir una separación neta entre los componentes de las sustancias húmicas; las técnicas de extracción no

permiten, hasta el momento, aislar sustancias húmicas puras, por lo que las fracciones conocidas como ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y huminas son diferenciadas únicamente de forma empírica. Las propiedades químicas de las sustancias húmicas se estudian llevando a cabo un fraccionamiento basado en su diferente solubilidad en ácidos y álcalis (Porta *et al.*, 1999).

En el presente Trabajo se estudiaron las sustancias húmicas de la fracción más fina, de un suelo volcánico degradado sometido a varios manejos agrícolas para hacer un seguimiento de cómo el manejo agrícola afecta la parte estable de la MOS durante tres años. Además, se incluyó entre los manejos implementados un tipo con adición de fertilizantes orgánicos, con el fin de valorar su posible idoneidad.

Materiales y métodos

Descripción del área de estudio.-

El área de estudio se sitúa en la microcuenca de Atécuaro, al sur de la cuenca de Cuitzeo, a 12 Km al SE de la ciudad de Morelia (Estado de Michoacán; 19° 33' 05" y 19° 37' 08" N y 101° 09' 00" y 101° 15' 07" O). La zona se localiza dentro del Eje Neovolcánico Mexicano, en la subprovincia Neo-Volcánica Transversal, que es una de las principales regiones productoras de grano y ganaderas de México donde predominan, además, los pequeños propietarios.

La precipitación media anual es superior a 800 mm a⁻¹, el 85 % de la cual cae de Junio a Septiembre. Los *Andosoles* y *Acrisoles*, que poseen una reacción ácida, cubren más del 70 % de la superficie de la microcuenca (Medina, 2002).

En Mayo de 2002 se establecieron cuatro parcelas de cultivo de 1000 m² en un predio con pendiente promedio de 8 %. El suelo es un *Acrisol* de textura arcillosa (50-60 % de fracción arcilla), con pH 4,9 y originalmente un exceso de Mn asimilable (111 mg g⁻¹). En las parcelas experimentales se establecieron cuatro sistemas de manejo agronómico (Tabla 1): Manejo tradicional (Tt), utilizando un bajo nivel de fertilizantes inorgánicos; Manejo orgánico (To), con empleo de cultivos asociados y fertilizantes orgánicos; Manejo tradicional mejorado (Tm), con cultivos asociados, aporte de residuos de cosecha para la protección del suelo y uso moderado de agroquímicos; y Año y vez (Tb), barbecho anual con pastoreo de bovinos, seguido de un año de cultivo.

Tabla 1. Características de los tratamientos agronómicos bajo estudio.

	Manejos agronómicos			Año y Vez (Tb)
	Tradicional (Tt)	Orgánico (To)	Trad. mejorado (Tm)	
Cultivo por año	2002: haba ^a 2003: avena ^c 2004: asociación maíz-frijol ^e	haba y veza ^b avena/veza ^d asocia. maíz-frijol	haba y veza avena/veza asocia. maíz-frijol +cobertura con residuos cosecha ^g	barbecho avena barbecho
Fertilización total N-P-K (Mg ha ⁻¹ a ⁻¹)	2002: 40-30-14 2003: 60-40-0 2004: 140-100-0	15 EB ⁶ 15 composta 10 composta+2 gallinaza	60-96-40 80-40-0 140-100-0	0-0-0 60-40-0 0-0-0

^a*Vicia faba*; ^b*Vicia villosa*; ^c*Avena strigosa*; ^dasociadas; ^e*Phaseolus vulgaris*, hábito indeterminado o de guía asociado con maíz; ^fEB: Estiércol bovino; ^gCobertura de residuos de trigo 4 Mg ha⁻¹.

Muestreo de campo y análisis de suelos.-

Cada parcela se dividió en dos subparcelas y de cada una se tomaron muestras compuestas de suelo en 2002, 2003 y 2004. Las profundidades de muestreo fueron 0-10 y 10-20 cm. Se extrajeron 10 muestras simples mediante una barrena cilíndrica, conformándose una muestra compuesta representativa de cada subparcela y profundidad. Las muestras de suelo fueron desecadas al aire y a la

sombra, se homogeneizaron y se tamizaron por malla 2,0 mm. Posteriormente, se extrajo la materia orgánica macroscópica (MOM) de las muestras de suelo y se determinó el COS por combustión seca en un TOCA y el N total (Nt) mediante un autoanalizador Bran Luebbe AA3 (fotómetro de flujo segmentado). La fracción más fina de agregados se obtuvo sometiendo a la muestra a un tamizado en seco utilizando un tamiz de apertura de malla 0,05 mm; en esta fracción se determinó el C (CLA), el N (NLA) y se realizó un fraccionamiento orgánico. Este fraccionamiento se llevó a cabo según Moyano y Gallardo (1985) modificado, consistente en agitar y centrifugar la muestra consecutivamente con tres reactivos extractantes que contienen $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2SO_4 e NaOH . El pH de los reactivos es de 7,0, 10,0 y 12,0. De esta forma se extraen: Ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos libres (Hlb) y ligados (HLg), y quedando la humina (HNa), fracción más recalcitrante, retenida en el suelo.

Análisis estadístico.-

Los resultados se sometieron a un análisis de varianza bifactorial ($p \leq 0.05$) considerando separadamente los factores tipo de manejo y año, además de la interacción de estos dos factores, para cada nivel de profundidad (0-10 y 10-20 cm).

Resultados y Discusión

En la Tabla 2 se muestran los resultados del análisis de COS y Nt obtenidos en los distintos manejos agrícolas y en la Tabla 3 los resultados obtenidos de C y N de la fracción fina y el C y N fúlvico, húmico (libre y ligado) y de las huminas. Finalmente, en la Tabla 4 se muestran los resultados del análisis de varianza en función del tipo de manejo y el año.

Las muestras se tomaron superficialmente, dado que las prácticas de cultivo tienen un efecto considerable en la calidad y cantidad de la MOS especialmente cerca de la superficie edáfica (Riffaldi *et al.*, 1994). De este modo se observa que, aunque el COS no presentó diferencias significativas entre los años de estudio en la profundidad de 0-10 cm, en 2003 sí hubo diferencias significativas por el tipo de tratamiento agrícola, de tal forma que el contenido de COS de los tratamientos alternativos es significativamente mayor que en el Tt, destacándose el To. En 2004 To continúa siendo el tratamiento que presentó un mayor contenido significativo de COS, por encima de los de Tt y Tm, probablemente debido a los aportes orgánicos en este manejo.

En la profundidad de 10-20 cm se observó un incremento significativo del contenido de COS con los años en todos los tratamientos, centrándose este aumento entre los años 2002 y 2003; el enterramiento de la capa superficial edáfica por el arado debe influenciar este proceso.

El Nt, de 0 a -10 cm de profundidad, disminuyó significativamente del año 2002 y el 2003 en todos los tratamientos, manteniéndose estos valores en el 2004. Esto concuerda con lo expuesto por Tiessen y Stewart (1983) y Cambardella y Elliot (1992) quienes observaron que el cultivo disminuye el contenido de nutrientes, como el N. De 10 a 20 cm el Nt no sufrió cambios ni por el año ni por el tipo de manejo, lo que corrobora que el manejo agrícola de estos suelos afecta sólo al N en los primeros 10 cm de profundidad.

Tabla 2. Contenidos de C y N edáficos con los manejos

Manejo	Tradicional			Mejorado			Orgánico			Año y Vez		
	2002	2003	2004	2002	2003	2004	2002	2003	2004	2002	2003	2004
0-10 cm												
COS	18,3	17,4	16,9	17,8	18,9	17,9	19,9	22,0	20,5	19,6	20,4	18,9
D.s.	0,6	0,2	0,8	0,8	0,6	1,6	0,6	0,6	0,7	0,1	0,6	0,8
Nt	1,5	1,1	1,3	1,4	1,2	1,3	1,6	1,5	1,5	1,6	1,3	1,3
D.s.	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1
10-20 cm												
COS	13,6	16,8	16,8*	13,3	18,2*	17,3*	13,4	19,4*	18,9*	15,1	20,0*	17,9*
D.s.	0,3	0,4	0,8	1,1	0,5	1,2	0,6	1,3	0,5	0,8	0,4	1,2
Nt	1,2	1,0	1,3	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	1,4	1,3	1,3	1,2
D.s.	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1

*diferencias significativas ($p < 0.05$) para la interacción del factor año frente al año inicial (2002).

En estos 10 cm superficiales el CLA presentó diferencias significativas por el manejo en el año 2003, resultando que To acumuló más CLA que el resto de los tratamientos. En 2004 el CLA del To, al igual que ocurrió con el COS, fue superior significativamente a Tt y Tm. En la profundidad de 10 a 20 cm el CLA aumentó significativamente entre el 2002 y 2004; en el primer periodo (2002-2003) el CLA incrementó en Tm, To y Tb y disminuyó después, en el segundo periodo (2003-2004), en todos los tratamientos salvo en To, que es el único tratamiento que en 2004 destacó significativamente en relación con Tt.

El NLA de la capa superficial (0-10 cm) disminuyó significativamente con el tiempo en Tt y Tb, principalmente en el periodo comprendido entre el 2002 y el 2003. En 2003 y 2004 el contenido de NLA en To destaca sobre el de Tt. En la capa más profunda (10-20 cm) no se observó una variación significativa de los datos entre años.

El fraccionamiento de la MOS de la fracción fina señaló que los suelos poseen contenidos de AF de bajos a moderados, alcanzando una media del 11% sobre el CLA y del 13% sobre el NLA. Los AH son aún más escasos, siendo el valor medio para los más fácilmente biodegradables, H1b, del 6% del CLA y del 7% del NLA; y para los HLg, más estables, del 10% del CLA y del NLA; los HLg engloban compuestos orgánicos polimerizados muy heterogéneos, parte de las huminas microbianas y heredadas (Duchaufour, 1984) y parte de los ácidos húmicos muy polimerizados (Stevenson, 1994b). Por tanto, la mayor proporción del C y N se concentra en las HNa (C: 73 %, N: 60 %), que es la fracción resistente a la acción de los extractantes y comprende parte de la humina heredada, así como la humina de insolubilización (Moyano y Gallardo, 1986). Esta fracción es muy estable y, consecuentemente, la más humificada (Andriulo *et al.*, 1997) confiriendo estabilidad en el contenido de la MOS a lo largo del tiempo.

En la capa superficial el CLA no varió con los años, pero sí hubo una redistribución del C que pasó de las fracciones HLg y Hna a formas más biodegradables. Más problemático es el NLA, puesto que disminuyó en los 10 cm superiores (sobre todo en el primer periodo), afectando negativamente el N HLg y N HNa.

El C fúlvico de la capa arable (0-20 cm) incrementó significativamente con los años; sobre todo, entre 2002 y 2003, destacando el aumento observado en el To en este periodo en los primeros 10 cm. No se observaron diferencias significativas entre tratamientos. Al igual que el C fúlvico, el C H1b aumentó de forma significativa en el tiempo, sobre todo hasta 2003. El C HLg se mantuvo constante entre 2002 y 2003, disminuyendo significativamente en el periodo 2003-2004; entre tratamientos, en 2004 el To destacó significativamente sobre el Tb a la profundidad 10-20 cm, pero sin diferencias con otros tratamientos. El C HNa disminuyó significativamente entre 2002 y 2003 en los 10 cm superficiales, sin diferencias significativas con el tiempo entre 10 y 20 cm. Entre tratamientos el To resultó significativamente superior en 2003 frente a los demás tratamientos en 0-10 cm; sin embargo, en 2004 el To sólo resultó mejor significativamente que Tb a la profundidad 10-20 cm.

El N fúlvico, por su parte, incrementó significativamente (salvo en el Tt de 0 a 10 cm) en el primer periodo (2002-2003), disminuyendo posteriormente, por lo que el contenido en 2002 no fue significativamente diferente al de 2004 con ningún tratamiento o profundidad. El N H1b aumentó significativamente principalmente entre 2002 y 2003, destacando en profundidad (10-20 cm) el incremento que experimentó con el Tb. El N HLg también decreció de manera significativa entre 2003 y 2004, pero sólo superficialmente (0-10 cm), resultando significativa para el periodo 2002-2004, sobre todo en Tb. En 2003 los tratamientos Tm y Tb lograron destacar sobre Tt, pero estas diferencias no se observaron en 2004. El N HNa sufrió una disminución general significativa entre 2002 y 2003, sin recuperarse en el siguiente periodo a la profundidad 0-10 cm, aunque de 10 a 20 cm se lograron los valores iniciales. Entre tratamientos sólo se observaron diferencias significativas en la 0-10 cm; en 2003 el To tuvo valores más altos que los demás manejos, pero en 2004 sólo sobre el Tt.

Muchas de las variables estudiadas incrementaron significativamente en el año 2003, probablemente debido al efecto del enclado que se aplicó en las parcelas en ese año y que repercutió favorablemente a las distintas fracciones de la MOS. El tratamiento orgánico parece ser el más ventajoso.

Tabla 3. Fraccionamiento del C y del N.

Manejo	C (mg/g) fracción fina					N (mg/g) fracción fina				
	CLA	AF	Hlb	HLg	HNa	NLA	AF	Hlb	HLg	HNa
	Muestreo de 0-10 cm					Muestreo de 0-10 cm				
Tt 02	21,7	2,4	0,9	1,9	18,0	1,97	0,24	0,07	0,15	1,35
D.s.	0,9	0,3	0,3	0,1	0,0	0,02	0,05	0,02	0,06	0,04
Tt 03	19,5	2,6	1,3	1,9	14,1	1,36	0,24*	0,12	0,16	0,73*
D.s.	0,1	0,1	0,7	0,4	0,1	0,01	0,01	0,04	0,02	0,02
Tt 04	19,2	2,7	1,5	1,3	15,0	1,44	0,18*	0,13	0,11	0,99
D.s.	0,2	0,3	0,3	0,0	1,1	0,05	0,03	0,04	0,01	0,09
Tm 02	20,6	2,0	0,9	2,1	15,1	1,75	0,17	0,09	0,15	1,16
D.s.	2,5	0,4	0,6	0,8	1,5	0,23	0,01	0,03	0,01	0,11
Tm 03	21,3	2,6	1,7	2,1	14,5	1,55	0,23	0,17*	0,20	0,91*
D.s.	0,7	0,2	0,1	0,2	0,2	0,03	0,02	0,01	0,01	0,04
Tm 04	19,9	2,9	1,4	1,6	15,6	1,50	0,19	0,11*	0,12	1,08
D.s.	1,2	0,3	0,0	0,1	0,1	0,07	0,03	0,00	0,01	0,04
To 02	22,8	1,8	0,7	3,3	17,4	1,93	0,17	0,05	0,12	1,36
D.s.	0,2	0,4	0,0	1,7	2,3	0,04	0,02	0,00	0,03	0,05
To 03	23,6	3,1*	2,0	1,9	16,2	1,61	0,27	0,20*	0,16	1,01*
D.s.	0,6	0,1	0,1	0,0	0,2	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04
To 04	22,2	3,3	1,5	1,6	17,5	1,67	0,19	0,10*	0,13	1,13
D.s.	0,6	0,3	0,0	0,2	0,6	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01
Tb 02	20,6	2,1	0,7	2,8	16,9	1,91	0,21	0,10	0,22	1,17
D.s.	0,5	0,1	0,2	0,7	0,9	0,07	0,03	0,01	0,00	0,05
Tb 03	21,7	2,8	1,9	2,2	14,6	1,56*	0,25	0,16	0,21*	0,86*
D.s.	0,1	0,2	0,4	0,5	0,0	0,11	0,01	0,02	0,02	0,01
Tb 04	21,2	2,8	2,0	1,3	15,3	1,54*	0,21	0,18	0,10*	1,09
D.s.	1,1	0,3	0,7	0,0	0,1	0,01	0,00	0,04	0,03	*
Media	21,2	2,6	1,4	2,0	15,8	1,65	0,21	0,12	0,15	1,07
D.s.	1,3	0,4	0,5	0,6	1,3	0,20	0,03	0,05	0,04	0,19
	Muestreo 10-20 cm					Muestreo 10-20 cm				
Tt 02	17,3	1,8	1,0	1,4	13,8	1,45	0,19	0,09	0,11	1,00
D.s.	0,5	0,3	1,0	0,7	0,5	0,02	0,01	0,04	0,09	0,05
Tt 03	19,1*	2,7	1,7	1,7	12,8	1,35	0,23	0,15	0,14	0,82
D.s.	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04
Tt 04	18,4	2,8	0,9	1,3	14,6	1,38	0,17	0,08	0,12	0,93
D.s.	0,9	0,5	0,1	0,3	0,7	0,00	0,03	0,00	0,03	0,02
Tm 02	16,1	1,7	0,4	1,5	14,2	1,39	0,19	0,03	0,10	0,93
D.s.	0,7	0,0	0,1	0,0	2,1	0,02	0,01	0,00	0,01	0,05
Tm 03	21,3*	2,6	1,6	2,3	13,2	1,51	0,24	0,14	0,21	0,85
D.s.	0,1	0,0	0,2	0,2	0,6	0,14	0,01	0,01	0,01	0,01
Tm 04	18,9	2,7	1,3	1,2	14,4	1,38	0,18	0,08	0,11	1,06*
D.s.	1,1	0,3	0,4	0,3	1,5	0,06	0,01	0,02	0,03	0,03
To 02	16,4	1,7	0,4	2,7	12,7	1,40	0,16	0,04	0,14	0,92
D.s.	0,7	0,1	0,2	0,8	0,1	0,11	0,01	0,02	0,07	0,12
To 03	21,4*	2,8	1,6	1,9	14,2	1,53	0,26	0,15	0,17	0,93
D.s.	2,5	0,1	0,3	0,1	2,6	0,07	0,01	0,02	0,01	0,08
To 04	20,5*	2,7	1,3	1,7	16,0	1,51	0,18	0,08	0,16	0,99
D.s.	1,9	0,6	0,5	0,2	0,9	0,03	0,00	0,02	0,01	0,04
Tb 02	18,0	1,8	0,6	2,6	13,9	1,63	0,18	0,03	0,18	1,01
D.s.	0,4	0,1	0,1	0,3	0,8	0,02	0,00	0,01	0,04	0,08
Tb 03	21,7	3,1	1,4	2,1	14,9	1,59	0,28*	0,16	0,19	0,91
D.s.	0,1	0,5	0,7	0,3	1,1	0,01	0,06	0,01	0,01	0,03
Tb 04	19,6	2,8	1,6	1,2*	12,6	1,44	0,20	0,20*	0,09	1,02
D.s.	1,1	0,5	0,6	0,3	2,7	0,04	0,11	0,11	0,04	0,08
Media	19,0	2,4	1,1	1,8	13,9	1,46	0,21	0,10	0,14	0,95
D.s.	1,9	0,5	0,5	0,5	1,0	0,09	0,04	0,06	0,04	0,07

*Diferencias significativas ($p \leq 0.05$) para la interacción de factores manejo y año frente al año 2002.

*Diferencias significativas ($p \leq 0.05$) para la interacción de factores manejo y año frente al año 2002.

Tabla 4. Análisis de varianza bifactorial ($p < 0.05$) según el tipo de manejo y año para cada nivel de profundidad (*indica diferencias significativas).

	COS	CLA	CAF	CHib	CHLg	CHNa	Nt	NLA	NAF	NHib	NHLg	NHNa
0-10 cm												
Año												
2002/2003			*	*		*	*	*	*	*		*
2003/2004					*				*		*	
2002/2004			*	*	*			*		*	*	
Manejo												
2003	*	*				*	*	*				*
2004	*	*						*				
10-20 cm												
Año												
2002/2003	*	*	*	*					*	*		
2003/2004		*			*				*		*	*
2002/2004	*	*	*	*	*					*		
Manejo												
2003											*	
2004					*	*						

Conclusiones

Tras tres años utilizando manejos de cultivo alternativos en Atécuaro tanto el COS como el CLA no mostraron variación significativa en la profundidad de 0-10 cm; sin embargo, el C se concentró en la fracción más recalcitrante (humina: 73 % del C y 60 % del N), que es la menos alterada por las prácticas agrícolas y la que más contribuye al secuestro de C en el suelo.

Probablemente la acción de volteo del suelo que lleva a cabo el arado sea la responsable que se aprecien cambios en los contenidos de C ente 10-20 cm, sobre todo con el manejo To.

El N, sin embargo, decreció en la capa superficial (0-10 cm) en todos los manejos, tanto el Nt del suelo como el NLA, debido a su mineralización; ello ocasiona un incremento desfavorable de la razón C/N.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la U. E. la financiación de esta investigación a través del Proyecto *REVOLSO/INCO*; igualmente al propietario y los colaboradores en muestreo y análisis de las parcelas.

Bibliografía

- Andriulo, A.E., M. Piccolo, B. Nilsen y C.C. Cerri. 1997. Efecto de 10 años de monocultivo de soja sobre diferentes fracciones granulométricas de la materia orgánica de un Argiudol. *Boletín de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo*, 2: 85-97.
- Bravo, M., C. Prat y L. Medina. 2002. Annual Technical Report 2002, Atécuaro, Michoacán, México. Proyecto REVOLSO INCO/DEV n° contrato: ICA4-CT- 2001-10052.
- Cambardella, C.A. y E. T. Elliott. 1992. Particulate soil organic-matter changes across a grassland cultivation séquence. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56: 777-783.
- Duchaufour, Ph. 1984. Edafología y clasificación. Masson. Barcelona. 493pp
- Medina, L.E. 2002. Erosión hídrica y transporte de sedimentos en la microcuenca de Atécuaro, Michoacán. Tesis de Licenciatura. Facultad de Biología, U.M.S.N.H., Morelia, México. 77 pp.
- Moyano A. y J.F. Gallardo. 1985. Contribución al conocimiento de la materia orgánica en suelos del centro-oeste de España. *An. Edaf. Agrobiol.*, 44:1341-1352.

- Moyano, A. y J.F. Gallardo. 1986. Distribución de diferentes formas de Nitrógeno en horizontes superficiales de suelos cultivados del Centro Oeste de España. Anuario CEBA, Salamanca. 11:179-191.
- Porta, J. M. López-Acevedo Reguerín y C. Roquero de Laburu, 1999. Edafología para la agricultura y el medio ambiente. Mundi-Prensa. Madrid. Pp:155-194.
- Riffaldi, R., A. Saviozzi, R. Levi-Minzi y F. Menchetti. 1994. Chemical characteristic of soil after 40 years of continuous maize cultivation. *Agric. Ecosyst. Environ.* 49: 239-245.
- Six, J., P. Callewaert, S. Lenders, S. De Gryze, S.J. Morris, E.G. Gregorich, E.A. Paul y K. Paustian. 2002. Measuring and understanding carbon storage in afforested soils by physical fractionation. *Soil Sci. Soc. Am J.*, 66:1981-1987.
- Stevenson, F.J. 1994a. Organic matter in soils: pools, distribution, transformation and function. En: *Humus chemistry. Genesis, composition, reactions.* John Wiley, Nueva York. pp: 1-23.
- Stevenson, F.J. 1994b. Extraction, fractionation, and general chemical composition of soil organic matter. En: *Humus chemistry. Genesis, composition, reactions.* JohnWiley, Nueva York. pp: 24-58.
- Tiessen, H. y J.W.B. Stewart. 1983. Particle-size fractions and their use in studies of soil organic matter: II. Cultivation effects on organic matter composition in size fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47: 509-514

DINÁMICA DEL CARBONO Y NITRÓGENO DEL SUELO DE UN BOSQUE TROPICAL ESTACIONAL MEXICANO: PROCESOS A TRES NIVELES DE LA ESTRUCTURA DEL SUELO

Felipe García-Oliva, Noé M. Motaño, Maribel Nava-Mendoza y Ana M. Noguez.

Centro de Investigaciones en Ecosistemas, UNAM. AP 27-3 Santa María de Guido, CP 58090, Morelia, Michoacán, México. E-mail: fgarcia@oikos.unam.mx.

Soil Carbon and Nitrogen dynamics in a Seasonal Tropical Forest in Mexico: processes at three levels of soil structure.

Abstract

We studied C and N dynamics at three levels of soil structure in a seasonal tropical forest in Mexico. The three levels considered were non-fractionated soil, macro-aggregates, and micro-aggregates in two topographic sites: top-hill and mid-slope. The top-hill had higher C and N contents than the mid-slope. Our results suggest that the processes that determine both stabilization and availability of nutrients were affected by the three levels studied. This effect was higher on activity of heterotrophic microorganisms than on nitrifying populations. The main factor which controls nitrification was availability of soil C.

Key words: heterotrophic microorganisms, nitrification, rainfall seasonality, soil aggregates.

Introducción

La disponibilidad de Carbono (C) en el suelo es el principal factor que determina la actividad de las poblaciones microbianas heterótrofas y por ende en los procesos de mineralización y transformación de los nutrientes (Parton et al. 1994). Por ejemplo, en sitios con bajos niveles de disponibilidad de C se reduce la actividad de las bacterias heterótrofas, favoreciendo de esta manera la actividad de poblaciones autótrofas, principales las nitrificantes (Vitousek et al. 1982; Hart et al. 1994; Jha et al. 1996). Estas últimas, incrementan su capacidad de competencia, ya que la energía la obtienen a partir de la oxidación del amonio (Paul y Clark 1989). Como consecuencia, la nitrificación aumenta en los suelos con menor disponibilidad de C, incrementando la probabilidad de la pérdida del Nitrógeno (N) del suelo.

Los agregados del suelo están formados por una estructura jerárquica, es decir que la unión de los microagregados (<250µm) forman macroagregados (>250µm; Tisdall y Oades 1982), pero cada uno de los tamaños de agregados están sujetos a procesos biogeoquímicos diferentes. Por ejemplo, los macroagregados se caracterizan por contener materia orgánica menos humificada, una mayor mineralización potencial de los nutrimentos (Elliott 1986; Beare et al. 1994) y mayor C microbiano (Singh y Singh 1995) con respecto a los microagregados. Así mismo, los macroagregados reducen la tasa de descomposición de las raíces e hifas de hongos, por estar físicamente protegidas, favoreciendo de esta manera la estabilización de C en el suelo (Beare et al. 1994). Los macroagregados facilitan también la actividad de las bacterias, protegiéndolas físicamente contra la depredación de los bacterívoros dentro de los microagregados que conforman los macroagregados (Andrade et al. 1998; Jastrow et al. 1998; García-Oliva et al. 2004). Por lo anterior, es interesante analizar si la estructura jerárquica del suelo afecta la dinámica del C y N, es decir si dominan los mismos procesos en niveles distintos de la estructura del suelo: suelo sin fraccionar, macroagregados y microagregados externos a los macroagregados. El objetivo de este trabajo es comparar la dinámica estacional del C y N en tres niveles diferentes de la estructura del suelo con contenidos contrastantes de C en un bosque tropical estacional en la costa del Pacífico Mexicano.

Materiales y métodos

El sitio de muestreo fue dentro de la Estación de Biología Chamela perteneciente a la UNAM, que se encuentra ubicada en la costa Central del Pacífico Mexicano (19° 29' N y 105° 01' O). Este sitio se caracteriza por tener un clima tropical estacional con lluvias en verano y un bosque primario tropical

que pierde sus hojas durante la estación seca (de noviembre a mayo; García-Oliva et al. 2002; Maass et al. 2002). Los suelos se caracterizan por ser Regosol, poco desarrollados y con pH cercano al neutro (Cotler et al. 2002). Así mismo, estos suelos tienen una alta capacidad de formación de agregados, ya que más del 85% de la masa del suelo libre de arena está formando macroagregados (García-Oliva et al. 2003). Para probar el objetivo de este trabajo utilizamos muestras de suelo superficial (primeros 5 cm) en sitios con diferentes niveles de disponibilidad de C en un bosque sin perturbar. Se utilizaron dos posiciones del relieve para los dos niveles de disponibilidad de C: las crestas (mayor C) y las laderas con orientación sur (menor C). Sin embargo, estas posiciones en el relieve comparten otras características, tales como contenidos de humedad del suelo y productividad primaria neta (Martínez-Yrizar et al. 1996; Galicia et al. 1999). En cada posición del terreno, se seleccionaron 7 cuadros de muestreo, en los cuales se obtuvieron una muestra compuesta de 15 submuestras. Los muestreos se realizaron en 3 fechas durante el año 2002: estación seca (abril), inicio de la temporada de lluvias (junio) y en el mes más lluvioso (septiembre).

Las muestras se dividieron en dos partes: una parte para analizarlas sin ser fraccionadas y otra parte para separarla en dos tamaños de agregados: macro y microagregados ($>250\mu\text{m}$ y $<250\mu\text{m}$, respectivamente). La separación de los agregados se realizó con un tamiz de $250\mu\text{m}$ y con la humedad que contenía la muestra, las arenas gruesas y raíces fueron removidas manualmente. Al suelo sin fraccionar y a los dos tamaños de agregados se le realizaron los análisis químicos que se describen a continuación. Carbono total por medio de un analizador de C automatizado (UIC UIC, mod. CM5012, IL USA) y N total con el método de macro-Kjeldahl. Carbono microbiano (Cmic) y N microbiano (Nmic) con la técnica de fumigación y extracción (Vance *et al.* 1987); el C lábil (Cl) fue medido después de su extracción con K_2SO_4 ; el NH_4 y NO_3 fueron extraídos con KCl y leídos por colorimetría en un Autoanalizador. La tasa potencial de mineralización fue por medio de incubaciones aeróbicas a 25°C y durante 15 días utilizando el método propuesto por Coleman et al. (1978).

Resultados

En la Tabla 1 se presentan las concentraciones de C y N totales para los tres niveles estudiados (suelos sin fraccionar, macroagregados y microagregados) y en suelos en dos posiciones del terreno (crestas y laderas). En general y en ambos sitios, los microagregados tienen mayores concentraciones de C y N total que los otros dos niveles. Los suelos sin fraccionar de las crestas tienen menos C y N total que los suelos de las laderas, lo cual no se refleja en los microagregados y sólo se presenta para las concentraciones de C en los macroagregados. Así mismo, el N asociado a los macroagregados no presenta cambios estacionales en ambos sitios, mientras que en los otros dos niveles sí los presentan. Esto sugiere que el N total es muy estable dentro de los macroagregados.

En la Tabla 2 se presentan las concentraciones de las formas disponibles. Los microagregados tienen mayor concentración de Cl que el suelo sin fraccionar y los macroagregados. Así mismo, el suelo sin fraccionar de las crestas tiene mayor Cl que el suelo de las laderas, pero esto no se refleja en los dos tamaños de agregados. En todos los casos el Cl disminuye con el tiempo; sin embargo, los cambios son menos drásticos en los macroagregados. En el caso de amonio no hay un patrón claro entre niveles de estructura y los sitios. Con respecto a los cambios estacionales mientras los dos tamaños de agregados tienen mayor amonio en septiembre que en abril, el suelo sin fraccionar presenta el patrón estacional inverso. Por último, en todos los casos existe más nitrato en las muestras de septiembre y los microagregados tienen mayor concentración sólo en esta fecha. Así mismo, las laderas tienen mayor concentración de nitrato que en las crestas en los tres niveles estudiados.

En la Tabla 3 se presentan las concentraciones de las formas microbianas de C y N. Los microagregados solo tienen mayor concentración de Cmic en el mes de mayo y después desaparece esta diferencia. También la concentración de Cmic es mayor en las crestas que en las laderas para los tres niveles estudiados. Para todos los casos, el Cmic disminuye en los meses húmedos, siendo más drástico en los dos tamaños de agregados. Los microagregados solo tienen mayor concentración de Nmic en el mes de mayo (época seca) y no es muy claro la diferencia entre las crestas y laderas en los tres niveles. Los cambios estacionales son parecidos al Cmic: se reduce en la temporada húmeda, siendo más drástico la pérdida en los dos tamaños de agregados. Por último, la tasa potencial de mineralización de C no presenta una diferencia clara entre los tres niveles de la estructura del suelo. De igual manera, los suelos sin fraccionar de las crestas presentan valores mayores de mineralización de C que los suelos de las

laderas y esta diferencia solo se presenta en el mes de mayo para los dos tamaños de agregados. El patrón de los cambios estacional es parecido a que presentaron el Cmic y el N mic.

Tabla 1.- Cambios estacionales de las concentraciones de las formas totales de C y N en tres niveles de la estructura del suelo de un bosque tropical estacional en México. Los valores son las medias y el error estándar en paréntesis (n= 7).

	Mayo	Junio	Septiembre
CRESTAS			
C total (mg g ⁻¹)			
Suelo sin fraccionar	36,5 (3,1)	33,0 (1,0)	28,9 (2,4)
Macroagregado	28,4 (3,0)	26,6 (0,9)	25,7 (1,8)
Microagregado	43,9 (2,7)	39,7 (1,9)	34,1 (2,4)
N total (mg g ⁻¹)			
Suelo sin fraccionar	3,4 (0,2)	2,9 (0,1)	1,9 (0,2)
Macroagregado	2,3 (0,2)	2,4 (0,1)	2,5 (0,2)
Microagregado	6,7 (0,9)	4,4 (0,3)	3,1 (0,2)
C:N			
Suelo sin fraccionar	11,2 (1,2)	11,7 (0,8)	17,1 (2,9)
Macroagregado	11,9 (0,6)	11,2 (0,6)	10,8 (1,0)
Microagregado	7,4 (1,3)	9,1 (0,3)	11,2 (0,4)
LADERAS			
C total (mg g ⁻¹)			
Suelo sin fraccionar	27,5 (1,5)	27,6 (2,2)	16,7 (1,7)
Macroagregado	25,9 (2,2)	24,2 (2,6)	22,6 (1,8)
Microagregado	44,5 (3,0)	37,1 (2,3)	36,0 (3,5)
N total (mg g ⁻¹)			
Suelo sin fraccionar	2,3 (0,1)	1,9 (0,1)	1,6 (0,3)
Macroagregado	2,1 (0,1)	2,2 (0,1)	2,3 (0,2)
Microagregado	6,9 (0,5)	4,3 (0,3)	3,4 (0,4)
C:N			
Suelo sin fraccionar	12,1 (1,0)	11,3 (1,0)	15,2 (1,0)
Macroagregado	12,7 (0,8)	11,3 (1,3)	10,0 (0,6)
Microagregado	6,6 (0,4)	8,8 (0,5)	11,7 (2,3)

Discusión

En general, las concentraciones de los nutrientes son más parecidas entre los macroagregados y el suelo sin fraccionar. Este resultado es esperado, ya que por lo menos el 85% de la masa del suelo libre de arenas está formando macroagregados (García-Oliva et al. 2003). Nuestros resultados muestran que los suelos sin fraccionar de las crestas tienen mayores concentraciones de formas totales de C y N que los suelos de laderas, a pesar de que ambos sitios tengan la misma entrada de materia orgánica (M.O.) (Martínez-Yrizar et al. 1996) y humedad del suelo (Galicia et al. 1999). García-Oliva y Maass (1998) proponen que los suelos en las crestas favorecen los procesos de estabilización de la M.O. debido a que no existen procesos de pérdida de materiales por tener poca pendiente (< 2°). Como consecuencia de las diferencias de los contenidos de M.O., se espera que los suelos de ladera tengan mayores tasas de nitrificación que los suelos de cresta (Vitousek et al. 1982; Hart et al. 1994). Sin embargo, estas diferencias entre sitios sólo se presentaron para el C en los macroagregados y no para C y N en los microagregados. Estos resultados sugieren que los procesos de estabilización de C y N son diferentes entre ambos tamaños de agregados, dominando los productos de origen microbiano al interior de los microagregados (Elliott 1986, García-Oliva et al. 2003).

Las diferencias de los patrones estacionales asociados a cada uno de los niveles de la estructura del suelo estudiados son mayores en las formas disponibles, lo cual es reflejo de que son formas más dinámicas que las formas totales. Por ejemplo, en el caso del suelo sin fraccionar se reduce la concentración de amonio durante la temporada de lluvias, mientras que en los dos tamaños de agregados el mes de septiembre es el que presenta los valores mayores, lo cual es más evidente en los microagregados.

Tabla 2. Cambios estacionales de las concentraciones de las formas disponibles de C y N en tres niveles de la estructura del suelo de un bosque tropical estacional en México. Los valores son las medias y el error estándar en paréntesis (n= 7).

	Mayo	Junio	Septiembre
		CRESTAS	
		C lábil ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
Suelo sin fraccionar	356 (14)	198 (13)	192 (13)
Macroagregado	238 (45)	279 (16)	79 (8)
Microagregado	566 (116)	477 (32)	179 (12)
		NH_4 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
Suelo sin fraccionar	18 (1,6)	8 (1,1)	9 (1,2)
Macroagregado	7 (3,1)	11 (1,7)	13 (3,3)
Microagregado	13 (3,6)	12 (1,2)	27 (6,9)
		NO_3 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
Suelo sin fraccionar	12 (1,1)	14 (1,5)	16 (1,0)
Macroagregado	14 (0,9)	17 (0,4)	66 (5,4)
Microagregado	14 (0,7)	15 (0,6)	78 (5,9)
		LADERAS	
		C lábil ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
Suelo sin fraccionar	192 (9)	96 (7)	73 (8)
Macroagregado	221 (38)	312 (40)	58 (12)
Microagregado	657 (64)	404 (32)	196 (13)
		NH_4 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
Suelo sin fraccionar	12 (1,9)	6 (1,0)	6 (0,5)
Macroagregado	8 (2,0)	12 (1,8)	17 (1,7)
Microagregado	14 (2,5)	21 (3,7)	29 (3,5)
		NO_3 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
Suelo sin fraccionar	18 (0,5)	29 (4,9)	34 (3,4)
Macroagregado	29 (5,5)	16 (0,9)	79 (3,1)
Microagregado	28 (5,9)	16 (0,7)	103 (7,4)

Esto vuelve a sugerir que existe una mayor concentración de productos de la mineralización en este tamaño de agregados debido principalmente a la actividad de las bacterias (Elliott 1986; García-Oliva et al. 2003). En contraste, la concentración de nitrato es parecida en los tres niveles estudiados: existe una mayor concentración en las muestras de septiembre y en los suelos de ladera. Ambos casos presentan menor disponibilidad de C_i, por lo que se espera que la nitrificación se incremente como se ha planteado anteriormente (Vitousek et al. 1982; Hart et al. 1994). Así mismo, los meses de lluvia (junio y septiembre) son los que presentaron las mayores concentraciones de nitratos (junio y septiembre) y los valores más bajos de C_{mic}, N_{mic} y tasa de mineralización de C. Estos resultados corroboran que la actividad de las poblaciones de microorganismos heterótrofos se reduce y por ende facilita el incremento de la actividad de las bacterias nitrificantes (Vitousek et al. 1982; Hart et al. 1994; Jha et al. 1996). Por lo que la relación entre la nitrificación con la disponibilidad de C se manifiesta en los tres niveles de la estructura del suelo estudiada.

Tabla 3. Cambios estacionales de las concentraciones de las formas microbianas de C y N en tres niveles de la estructura del suelo de un bosque tropical estacional en México. CO₂-C son los valores de las tasas de mineralización de C en incubaciones aeróbicas. Los valores son las medias y el error estándar en paréntesis (n= 7).

	Mayo	Junio	Septiembre
CRESTAS			
		C microbiano (µg g ⁻¹)	
Suelo sin fraccionar	780 (48)	626 (38)	539 (66)
Macroagregado	1957 (245)	710 (54)	520 (46)
Microagregado	3030 (501)	556 (57)	772 (62)
		N microbiano (µg g ⁻¹)	
Suelo sin fraccionar	83 (4)	81 (5)	55 (8)
Macroagregado	132 (40)	54 (4)	54 (9)
Microagregado	242 (41)	55 (6)	91 (21)
		CO ₂ -C (µg g ⁻¹)	
Suelo sin fraccionar	51 (2)	37 (2)	41 (1)
Macroagregado	109 (8)	19 (1)	12 (1)
Microagregado	108 (5)	49 (2)	20 (1)
LADERAS			
		C microbiano (µg g ⁻¹)	
Suelo sin fraccionar	571 (43)	381 (37)	280 (51)
Macroagregado	1413 (165)	530 (135)	539 (72)
Microagregado	2251 (478)	317 (59)	614 (52)
		N microbiano (µg g ⁻¹)	
Suelo sin fraccionar	88 (6)	52 (7)	71 (6)
Macroagregado	118 (16)	46 (12)	50 (7)
Microagregado	419 (58)	38 (7)	88 (12)
		CO ₂ -C (µg g ⁻¹)	
Suelo sin fraccionar	30 (2)	28 (2)	21 (1)
Macroagregado	96 (7)	23 (2)	13 (2)
Microagregado	105 (5)	48 (3)	17 (2)

Conclusiones

Los procesos de estabilización y de disponibilidad de C y N son diferentes en los tres niveles de la estructura del suelo estudiados: suelos sin fraccionar, macroagregados y microagregados. Nuestros resultados sugieren que este efecto de escala afecta a la actividad de los microorganismos heterótrofos. En contraste, la actividad de los microorganismos nitrificantes responde igual en los tres niveles estudiados y dependen principalmente de la disponibilidad de C del suelo.

Bibliografía

- Andrade G., Mihara K.L., Linderman R.G., Bethlenfalvay G.J. 1998. Soil aggregation status and rhizobacteria in the mycorrhizosphere. *Plant & Soil* 202: 89-96.
- Beare M.H., Hendrix P.F., Coleman D.C. 1994. Water-stable aggregates and organic matter fractions in conventional- and no-tillage soils. *Soil Science Society American Journal* 58: 777-786.
- Coleman D.C., Anderson R.V., Cole C.V., Elliott E.T., Woods L., Campion M.K. 1978. Trophic interactions in soils as they affected energy and nutrient dynamics. IV. Flows of metabolic and biomass carbon. *Microbial Ecology* 4: 373-380.
- Cotler H., Durán E., Siebe C. 2002. Caracterización morfo-edafológica y calidad de sitio de un bosque tropical caducifolio. En: F.A. Noguera, J.H. Vega, A.N. García-Aldrete y M. Quesada (Eds.) *Historia Natural de Chamela*. Instituto de Biología, UNAM, México. pp: 17-79.
- Elliott E.T. 1986. Aggregate structure and Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in native and cultivated soils. *Soil Science Society American Journal* 50: 627-633.

- Galicia L., López-Blanco J., Zarco-Arista A.E., Filips V., García-Oliva F. 1999. The relationship between solar radiation interception and soil water content in a tropical deciduous forest in Mexico. *Catena* 36: 153-164.
- García-Oliva F., Maass J.M. 1998. Efecto de la transformación de la selva a pradera sobre la dinámica de los nutrientes en un ecosistema tropical estacional en México. *Boletín de la Sociedad Botánica de México* 62: 39-48.
- García-Oliva, F., A. Camou, J.M. Maass 2002. El clima de la Región Central de la costa del Pacífico Mexicano. En: F.A. Noguera, J.H. Vega, A.N. García-Aldrete y M. Quesada (Eds.) *Historia Natural de Chamela*. Instituto de Biología, UNAM, México. pp: 3-10.
- García-Oliva F., Sveshtarova B., Oliva M. 2003. Seasonal effect on soil organic carbon dynamic in a Tropical Deciduous Forest ecosystem in western Mexico. *J. Tropical Ecology* 19: 179-188.
- García-Oliva F., Oliva M., Sveshtarova B. 2004. Effect of soil macroaggregates crushing on C mineralization in a tropical deciduous forest ecosystem. *Plant & Soil* 259: 297-305.
- Hart S.C., Nason G.E., Myrold D.D., Perry D.A. 1994. Dynamics of gross nitrogen transformations in an old-growth forest: the carbon connection. *Ecology* 75:880-891.
- Jha P.B., Singh J.S., Kashyap A.K. 1996. Dynamics of viable nitrifier community and nutrient availability in dry tropical forest habitat as affected by cultivation and soil texture. *Plant and Soil* 180: 277-285.
- Jastrow J.D., Miller R.M., Lussenhop J. 1998. Contributions of interacting biological mechanisms to soil aggregate stabilization in restored prairie. *Soil Biology & Biochemistry* 30: 905-916.
- Maass J.M., Jaramillo V., Martínez-Yrizar A., García-Oliva F., Pérez-Jiménez A., Sarukhán J. 2002. Aspectos funcionales del ecosistema de selva baja caducifolia en Chamela, Jalisco. En: F.A. Noguera, J.H. Vega, A.N. García-Aldrete y M. Quesada (Eds.) *Historia Natural de Chamela*. Instituto de Biología, UNAM, México. pp: 525-542.
- Martínez-Yrizar A., Maass J.M., Pérez-Jiménez L.A., Sarukhán J. 1996. Net primary productivity of a tropical deciduous forest ecosystem in western Mexico. *J. Tropical Ecology* 12: 169-175.
- Parton W.J., Ojiva D.S., Cole C.V., Schimel D.S. 1994. A general model for soil organic matter dynamics: sensitivity to litter chemistry, texture and management. *Soil Science Society American*, Special publication 39: 147-167.
- Paul E.A., Clark F.E. 1989. *Soil Microbiology and Biochemistry*. Academic Press, INC. 275 pp.
- Tisdall J.M., Oades J.M. 1982. Organic matter and water stable aggregates in soils. *Journal of Soil Science* 33: 141-163.
- Singh S., Singh, J.S. 1995. Microbial biomass associated with water-stable aggregates in forest, savanna and cropland soils of a seasonally dry tropical region, India. *Soil Biology & Biochemistry* 27: 1027-1033.
- Vance E.D., Brookes A.C., Jenkinson D.S. 1987. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil Biology & Biochemistry*. 19: 703-707.
- Vitousek P.M., Gosz J.R., Grier C.C., Melillo J.M., Reiners W.A. 1982. A comparative analysis of potential nitrification and nitrate mobility in forest ecosystems. *Ecological Monograph* 52:155-177.

EVALUACIÓN AMBIENTAL Y NUTRICIONAL EN UNA PLANTACIÓN FORESTAL TRATADA CON BIOSÓLIDOS CON BAJAS CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS

B. Omil¹; V. Piñeiro²; R. Mosquera-Losada³; A. Merino¹

¹Unidad de Gestión Forestal Sostenible, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Santiago de Compostela, E-27002 Lugo.

²Fisquitectnal, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Compostela, E-27002 Lugo.

³Departamento de Producción Vegetal, Universidad de Santiago de Compostela, E-27002 Lugo. E-mail: amerino@lugo.usc.es.

Environmental and nutritional assessment in a forest plantation treated with sewage sludge with low levels of heavy metals

Abstract

In this study the effectiveness of the use of a sewage sludge (stabilized with CaO and containing low levels of heavy metals) as a fertilizer of a 10 year Pinus radiata plantation was assessed. The experiment consisted of adding either of two doses of sludge, 10.5 or 21.5 t ha⁻¹, and monitoring the nutrient and heavy metals concentrations in soils and tree needles over a period of 5 years. The low N mineralization rates, along with the high nutrient demand of understory vegetation prevented the release of NH₄⁺ and NO₃⁻ in the soil. Addition of the sludge to the soil led to moderate increases in pH and extractable P, K, Ca and Mg. The tree foliar Ca concentrations increased, whereas those of P and Mg decreased, as a consequence of the dilution effect due to the higher tree growth. As regards the heavy metals, the only effect recorded was an increased concentration of Zn in needles. The results indicated that if the quantities of elements added are adjusted according to the assimilating capacity of the system, harmful environmental effects associated with sludge application may be avoided.

Key words: sewage sludge, nitrogen, N mineralization, soil respiration, heavy metals, Pinus radiata.

Introducción

Debido al importante contenido en materia orgánica y nutrientes, la aplicación de lodos puede mejorar la fertilidad del suelo y aumentar la producción vegetal. Aunque es una práctica extendida en terrenos agrícolas, el aporte de estos residuos también puede mejorar el estado nutricional de plantaciones comerciales de especies de rápido crecimiento o las destinadas a fines energéticos, donde se produce una importante retirada de nutrientes durante el aprovechamiento.

Los lodos procedentes de EDAR de las industrias lácteas se caracterizan por sus bajas concentraciones de metales pesados, por lo que parecen más apropiados para los sistemas forestales que los procedentes de aguas urbanas. Estos residuos se estabilizan con CaO, por lo que, además de proporcionar nutrientes, pueden reducir la acidez del suelo. Sin embargo, el aporte de este tipo de residuo alcalino y rico en N entraña un potencial riesgo ambiental por la posible liberación de NO₃⁻ a las aguas y la saturación de N del sistema. La aplicación de lodos también puede producir cambios en las propiedades biológicas como consecuencia del aporte de una fuente de C o, indirectamente, a través de los cambios de las propiedades químicas del suelo que afectan a los microorganismos del suelo. Además, la aplicación a suelos ácidos también supone un riesgo de movilidad de metales pesados, la cual se puede producir a medio plazo, una vez que el efecto alcalinizante del lodo haya disminuido.

El objetivo de este trabajo es evaluar a medio plazo el efecto sobre el estado nutricional y los riesgos ambientales derivados de la aplicación de lodos en una plantación forestal intensiva con limitaciones nutricionales.

Materiales y métodos

La parcela de experimentación se estableció en una plantación de *Pinus radiata* de 10 años de edad, localizada en el término municipal de Ames (A Coruña, España). El suelo, desarrollado sobre granitos, es arenoso (56 % de arena), rico en materia orgánica (9,4 %) y fuertemente ácido (pH= 4,0). El lodo utilizado procede de una EDAR de una factoría de transformación de leche. Antes de su aplicación, el residuo fue deshidratado y estabilizado con CaO. Éste se caracteriza por presentar

contenidos importantes de N, P y Ca, así como niveles considerablemente bajos de metales pesados en comparación con los procedentes de plantas de tratamiento de aguas urbanas (Tabla 1).

El experimento se basó en un diseño en bloques al azar con 4 réplicas, siendo la superficie de parcela elemental de 400 m². Las distintas parcelas se separaron por pasillos de 3 m de ancho. Para evaluar los efectos se emplearon tres dosis de lodos, 0, 10.5 y 21.5 Mg ha⁻¹. Los aportes de nutrientes por estas aplicaciones se acercan a las extracciones de elementos que se producen mediante el aprovechamiento forestal del fuste (dosis baja) o del árbol entero (dosis alta). Los lodos se aplicaron manualmente en noviembre de 1998 y se incorporaron a los 10 cm superficiales del suelo por medio de un rotavapor.

La evolución de los parámetros biológicos –respiración basal y mineralización de N- y la evolución de N inorgánico en el suelo se realizó durante el primer año después de la aplicación. Los efectos sobre el estado nutricional y los niveles de metales pesados se evaluaron a partir de los análisis de suelos y acículas en muestras tomadas en noviembre de 1999 y 2004.

La mineralización neta de N se determinó en campo mensualmente a lo largo del primer año. Para esto se siguió la metodología de Raison et al. (1987), que consiste en incubaciones de suelo in situ en cilindros de 15 cm de largo y 0.5 cm de diámetro. La producción de N inorgánico se determina analizando las concentraciones extraíbles en KCl 2 M de NH₄⁺ y el NO₃⁻ en las muestras antes y después de la incubación. La determinación se realizó con un equipo *Foss-Tecator*. Para determinar la respiración basal del suelo se incubaron mensualmente 70 g de suelo fresco (tres muestras por parcela experimental) en un tarro de vidrio de 1 L a 25 °C durante 10 días. El CO₂ se determinó mediante cromatografía de gases. La producción de CO₂ se expresó como mg CO₂-C kg⁻¹ h⁻¹.

Para el análisis de elementos extraíbles, las muestras de suelo se secaron a 40 °C y se tamizaron por 2 mm. Las acículas se secaron a 65 °C y se molieron hasta 0.25 mm. Las concentraciones de C, S y N totales en suelos y acículas se determinaron en un autoanalizador LECO. En los suelos, la determinación del pH se realizó en KCl 0.1 N (relación 1:25). Los elementos se extrajeron con reactivo Mehlich 3 y se analizaron por ICP-OES. Las muestras foliares se digirieron con HNO₃ y H₂O₂ y se analizaron mediante ICP-OES.

Tabla 1. pH y concentraciones medias de diferentes elementos en el biosólido empleado en el estudio.

pH	C/N	Nt	P	K	Ca	Mg	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Zn
			----- g kg ⁻¹ materia seca -----				----- mg kg ⁻¹ materia seca -----						
10,0	7	64,0	13,0	14,0	23,4	3,0	8	16	32	< 3	47	35	271

Resultados y discusión

Mineralización de C durante el primer año. La actividad microbiana, determinada como respiración basal del suelo mineral se cifró entre 0.15 y 2.2 mg CO₂-C kg suelo⁻¹ h⁻¹ en el primer año después de la aplicación del lodo (Figura 1). Las mayores emisiones se registraron en verano, coincidiendo con las mayores temperaturas del suelo y en ausencia de sequía. La aplicación de lodos derivó en aumentos moderados de la respiración basal durante los meses de primavera y verano, respuesta que también ha sido observada en otros trabajos (Borken et al., 2002). Los aumentos de la actividad microbiana se produjeron probablemente en respuesta al aporte de C disponible para los microorganismos, así como a los incrementos del pH y nutrientes disponibles del suelo (Killham, 1994).

N inorgánico y mineralización de N durante el primer año. El NH₄⁺ fue la forma de N inorgánico dominante (Figura 2). Las concentraciones de NH₄⁺ y NO₃⁻ se incrementaron durante los primeros meses después de los tratamientos. El mayor efecto se produjo sobre el NH₄⁺, cuyas concentraciones máximas fueron de 80 mg N kg⁻¹. Las concentraciones de NO₃⁻ en el suelo fueron siempre inferiores a 2 mg N kg⁻¹. En relación con estos resultados, algunos estudios (Egiarte et al., 2005) han encontrado aumentos moderados de NO₃⁻ cuando se practicaron aportes de N superiores a 1000 kg ha⁻¹.

La mineralización neta de N mostró una variación estacional muy acentuada, con aumentos importantes en primavera y otoño (Figura 3). En las parcelas sin tratar ésta fue de $189 \text{ mg kg}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ó 0.04% del contenido total de N en el suelo). En los suelos tratados con lodo se registraron menores tasas de mineralización, e incluso un período de inmovilización (febrero-marzo). En estas parcelas la mineralización fue de 93 y 60 mg N kg^{-1} (143 and 92 kg N ha^{-1}), en las parcelas con baja y alta dosis de lodos, respectivamente. Las menores tasas de mineralización registradas en las parcelas tratadas pueden atribuirse al aporte de compuestos orgánicos de fácil descomposición (Quemada y Cabrera, 1995), aspecto que también está reflejado en las mayores producciones de CO_2 .

La tasa de nitrificación, que fue homogénea entre los diferentes tipos de parcela, se cifró en $4\text{-}9 \text{ mg kg}^{-1}$ ($6\text{-}14 \text{ kg N ha}^{-1}$), lo que supuso entre el 3 y 15% de la mineralización neta. Las reducidas tasas de nitrificación, como las observadas en este caso, son normales en los suelos forestales ácidos, lo que se atribuye al bajo nivel de pH del suelo y a la baja población de bacterias nitrificantes en el suelo (Sierra et al., 2001).

Figura 1. Evolución de la respiración basal en los 15 cm superficiales del suelo mineral.

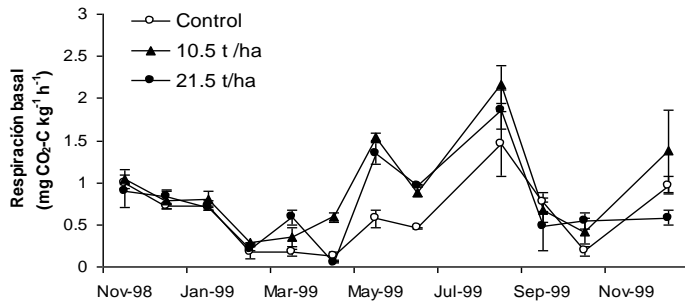


Figura 2. Evolución del N inorgánico durante el primer año después de la aplicación del lodo.

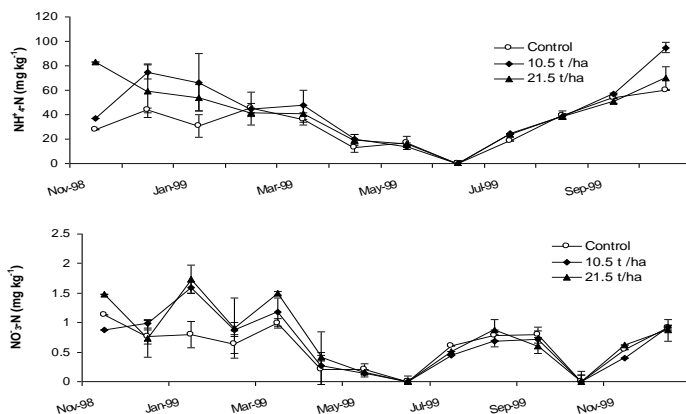


Figura 3. Mineralización y nitrificación acumuladas durante el primer año después de la aplicación de los lodos.

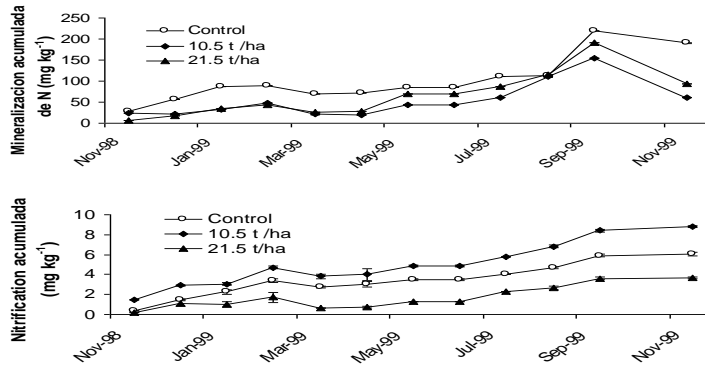


Tabla 2. pH y elementos extraíbles en los suelos estudiados. Las muestras se tomaron después de 1 y 5 años después de los tratamientos. Las letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los tratamientos.

		Control	10.5 t/ha	21.5 t/ha
pH	1999	4.47 a	4.57 a	4.76 b
	2004	4.01 a	4.25 ab	4.33 b
P (mg kg ⁻¹)	1999	6.83 a	7.8 ab	9.50 b
	2004	2.65 a	2.84 a	4.18 b
K	1999	75.01 a	83.7 ab	89.4 b
	2004	45.3	43.8	61.5
Ca	1999	66.3 a	231.5 b	964.2 c
	2004	51.4 a	385.1 ab	594.8 b
Mg	1999	75.0 a	83.7 ab	89.4 b
	2004	19.1	22.6	27.6
Cd	1999	0.006	0.008	0.01
	2004	0.013	0.014	0.021
Cr	1999	0.014	0.019	0.021
	2004	0.023	0.016	0.019
Cu	1999	0.25	0.47	0.26
	2004	0.5	0.46	0.25
Mn	1999	5.25 b	3.46 a	3.59 a
	2004	1.39	2.09	2.24
Ni	1999	0.24	0.24	0.25
	2004	0.17	0.15	0.17
Pb	1999	1.35 a	1.35 a	2.56 b
	2004	1.4	1.42	1.68
Zn	1999	1.22	1.04	1.12
	2004	1.17	1.34	1.58

Estado nutricional de la plantación

La aplicación del lodo produjo incrementos moderados de pH del suelo, en torno a 0,3 unidades, que se mantuvieron a lo largo del período de estudio (Tabla 2). Los tratamientos también produjeron incrementos importantes de las concentraciones disponibles de diferentes nutrientes. El efecto más importante fue el aumento de Ca disponible, que se mantuvo durante todo el período de estudio. Los incrementos de P, Mg y K disponibles fueron mucho más moderados y se limitaron a los primeros años. Esta menor respuesta se debe, por una parte, a las cantidades relativamente bajas aportadas por el lodo, y por otra, a los comportamientos biogeoquímicos en los que intervienen reacciones de adsorción (en el caso del P), inmovilización por microorganismos del suelo, lavado (especialmente en el caso de K) y asimilación por la vegetación.

En cuanto a la nutrición arbórea, los análisis de acículas en las parcelas sin tratar revelaron niveles bajos de P, bajo-medios de Ca y K, y medios de Mg. La aplicación del lodo aumentó la concentración de Ca, aunque el efecto no se detectó hasta 5 años después del tratamiento (Tabla 3). En el primer año las parcelas que recibieron biosólidos mostraron descensos de las concentraciones de Mg y P. Este fenómeno se produce como consecuencia de un efecto de dilución en respuesta a los mayores crecimientos arbóreos registrados en esas parcelas (Omil et al., 2006).

Tabla 3. Concentraciones foliares de elementos en la plantación de *Pinus radiata* estudiada. Las muestras se tomaron después de 1 y 5 años después de los tratamientos. Valores medios con diferentes letras indican diferencias significativas para el mismo tiempo ($p < 0,05$).

			Control	10.5 t/ha	21.5 t/ha
Ca	(mg g ⁻¹)	1999	0.68	0.74	0.82
		2004	0.99 a	1.78 b	1.84 b
Mg	"	1999	0.88 b	0.83 ab	0.72 a
		2004	0.75	0.85	0.77
K	"	1999	3.21	3.21	2.84
		2004	4.66	5.35	4.79
P	"	1999	0.81 b	0.85 b	0.72 a
		2004	1.05	1.21	1.12
N	"	1999	16	16	15.3
		2004	15.1 a	18.2 b	15.0 a
Cd	(mg kg ⁻¹)	1999	0.014 a	0.020 a	0.092 b
		2004	0.16	0.14	0.21
Cr	"	1999	0.15	0.14	0.16
		2004	0.56	0.45	0.43
Cu	"	1999	3.2	3.3	3.9
		2004	3.2	3.8	3.2
Mn	"	1999	0.098	0.118	0.087
		2004	0.153	0.142	0.118
Ni	"	1999	0.45	0.39	0.32
		2004	1.07	1.23	1.21
Pb	"	1999	0.65	0.057	0.068
		2004	0.17	0.27	0.18
Zn	"	1999	21.4	23.1	21.9
		2004	20.0 a	33.3 b	26.7ab
Al	"	1999	0.236 b	0.225 a	0.200 a
		2004	0.228	0.242	0.183

A pesar de los importantes aportes de N, la concentración foliar de este elemento no fue afectada. Si bien la mayoría de los estudios han encontrado incrementos de las concentraciones foliares de N (p. e., Hallet et al., 1999), la bibliografía también recoge casos similares al nuestro, incluso de descensos importantes (Egiarte et al., 2005). Esta respuesta puede deberse a varios motivos. Por una parte, los aportes de N en este estudio son considerablemente menores a los de muchos trabajos (p. e. Wang et al.,

2004). Además, como consecuencia de una mineralización limitada y, posiblemente, la asimilación del sotobosque, los aumentos de la concentración de N inorgánico en el suelo fueron moderados. En este sentido, un reciente estudio con N¹⁵ ha mostrado que la vegetación accesoria asimila buena parte del N liberado por el lodo, reduciendo su disponibilidad para las especies arbóreas (Wang et al., 2004). Además, al igual que en el caso de P y Mg, habría que considerar, un efecto de dilución como consecuencia del mayor crecimiento del árbol.

Efecto sobre las concentraciones de metales pesados en suelos y acículas

En cuanto a los niveles de metales pesados extraíbles en el suelo, el único efecto encontrado fue el aumento de Pb en el primer año de la aplicación (Tabla 2). No obstante, los niveles fueron en cualquier caso considerablemente bajos. También se puede señalar el descenso inicial de la concentración de Mn extraíble.

En cuanto a las concentraciones foliares, la aplicación de lodos redujo los niveles de Al durante los primeros años (Tabla 3). Al cabo de 5 años se registraron aumentos de las concentraciones de Zn, lo que concuerda con la mayor concentración de este elemento en el lodo. El hecho de que la concentración de este metal haya aumentado con el tiempo puede deberse a su liberación a medida que el lodo se mineraliza. No obstante, hay que señalar que los niveles de este elemento se encontraron en el rango normal de esta especie y no superaron valores excesivos (>400 mg kg⁻¹; Kabata-Pendias y Pendias, 1984).

Puesto que las concentraciones de metales pesados del lodo empleado fueron bajas, no se esperaban aumentos importantes en suelo o vegetación. El aumento de pH del suelo, aunque moderado, junto con el elevado contenido de materia orgánica del suelo, pudieron ser el motivo del descenso de disponibilidad de Al y Mn. Hay que considerar, no obstante, que la aplicación de mayores cantidades de lodo o empleo de residuos con mayores concentraciones ha derivado en aumentos de las concentraciones de metales pesados en suelo y planta (Mosquera-Losada, et al., 2001).

Bibliografía

- Borken, W.; Muhs, A.; Beese, F. (2002). Changes in soil microbial and soil properties following compost treatment of degraded temperate forest soil. *Soil Biol. Biochem.* 34, 403-412.
- Egiarte, G.; Camps Arbustain, M.; Alonso, A.; Ruiz-Romera, E.; Pinto, M. (2005). Effect of repeated applications of sewage sludge on the fate of N in soils under Monterrey pine stands. *Forest Ecology and Management* 216, 257-269.
- Hallet, R. A.; Borden, W. B.; Smith, C. T. (1999). Nitrogen dynamics in forest soils after municipal sludge additions. *Water Air Soil Pollut.* 12, 259-278.
- Kabata – Pendias, A., Pendias, H., 1984. Trace elements in soils and plant. Florida (EEUU).
- Killham, K. (1994). *Soil ecology*, Cambridge University Press, Cambridge.
- McBride, M. B. (1995). Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulation protective?. *J. Environ. Qual.*, 24, 5-18.
- Mosquera-Losada, MR; López-Díaz, L; Rigueiro-Rodríguez, A (2001): Sewage sludge fertilisation of a silvopastoral system with pines in northwestern Spain. *Agrofor. Syst.* 53, 1-10.
- Omil, B.; Mosquera, M. R.; Rigueiro, A.; Merino, A. (2006). Application of limed sewage sludge to a young Pinus radiata plantation on an acid soil. En: Mosquera-Losada, M. R.; McAdam, J.; Rigueiro-Rodríguez, A. (eds.), *Silvopastoralism and Sustainable Land Management, Proceedings of the Congress (Lugo, April, 2004)*, pp. 165-167.
- Quemada M., Cabrera M. L., Carbon and nitrogen mineralization from leaves and stems of four cover crops. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59 (1995) 471-477.
- Raison R. K., Connel M. J., Khanna P. K., Methodology for studying fluxes of soil mineral-N in situ. *Soil Biol. Biochem.* 19 (1987) 521-530.
- Sierra, J.; Fontaine, S.; Defontaine, L. (2001). Factors controlling N mineralization, nitrification, and nitrogen losses in an Oxisol amended with sewage sludge. *Aust. J. Soil Res.* 39, 519-534.
- Wang, H.; Magesan, G. N.; Kimberley, M.O.; Payn, T. W.; Wilks, P.J. (2004). Environmental and nutritional responses of a *Pinus radiata* plantation to biosolid application. *Plant and Soil* 267, 255-262.
- Witkamp, M., 1966. Rate of CO₂ evolution from the forest floor. *Ecology* 47, 492-494.

DINÁMICA ENZIMÁTICA EN LOS PROCESOS DE VERMICOMPOSTAJE Y COMPOSTAJE

Roberto Quintero-Lizaola¹, Ronald Ferrera-Celtrato¹, Jorge D. Etchevers Barra¹, Norma E. García Calderón², Gabriel Alcantar González¹, Rodrigo Rodríguez-Kabana³.

¹Colegio de Postgraduados. Campus Montecillo; ² Facultad de Ciencias. UNAM. México, D.F.; ³Auburn University. Alabama, U.S.A. E-mail: quintero@colpos.mx.

Enzymatic dynamics in the vermicomposting and composting processes.

Abstract

*The influence of the incorporation of earthworms (*Eisenia andrei*) over oat straw, in which the edible mushroom *Pleurotus ostreatus* had been cultivated, on the enzymatic activity was evaluated. The enzymes evaluated were amylase, cellulase, lipase and invertase from carbon cycle, protease, amidase, urease and nitrogenase from nitrogen cycle, acid phosphatase and alkaline phosphatase from phosphorus cycle, arylsulphatase from sulphur cycle and dehydrogenase. Evaluations of enzymatic activity were carried out 23, 46, 69, 92, 115 and 148 days after the incorporation of earthworms. Two particle sizes (<4mm or <2mm) of oat straw were evaluated for both, treatments with or without earthworm addition. The activity of the studied enzymes was higher in the treatments with earthworms compared with those without earthworms. Most enzymes had similar activity in both, ground (<2mm) or minced (<4mm) straw. The enzymatic activity declined when vermicompost and compost reached the maturity, decreasing more drastic was observed in the enzymes related with the nitrogen cycle.*

Key words: enzymes, carbon, nitrogen, phosphorus, and sulphur cycles.

Introducción

Se sabe que el fósforo en las plantas es componente de todas las enzimas involucradas en el transporte de energía –ATP, DPN, TPN– y se encuentra en los azúcares fosfatados, nucleótidos, ácidos nucleicos –ADN, ARN–, nucleoproteínas, fosfolípidos y ácido fítico. Participa en la fosforilación, fotosíntesis y descomposición de carbohidratos, proteínas y grasas. Las funciones del P y el N parecen estar interrelacionadas de forma que los compuestos inorgánicos de N son absorbidos rápidamente y acumulados en los tejidos de las plantas cuando los fosfatos aprovechables son bajos; cuando estos son abundantes, la absorción de aquellos se reduce. El fósforo en las compost y vermicompost está conformado por la fracción orgánica, la cual puede contribuir en diferentes proporciones a la nutrición de la planta. Muchas transformaciones que ocurren con el fósforo demandan la participación de la población microbiana, razón por la cual los procesos bioquímicos, igual que en el caso del nitrógeno y del azufre, son de considerable importancia.

El azufre es absorbido por las raíces casi exclusivamente como ion sulfato, reduciéndose después y pasando por un estado activado en el cual intervienen el 3'-fosfoadenosina-5-fosfosulfato y el ATP. El azufre, en forma reducida, termina formando parte de los aminoácidos cistina, cisteína y metionina, componentes esenciales de las proteínas, y contienen aproximadamente 90% del azufre de las plantas. El azufre también es constituyente de las vitaminas como la biotina y la tiamina, al igual que la coenzima-A; de este modo su función va ligada, en parte, a las actividades metabólicas de tales compuestos. Su deficiencia induce varios desordenes metabólicos, como: disminución de la síntesis de proteínas, presencia de altas relaciones nitrógeno soluble nitrógeno proteico, disminución de la fijación de nitrógeno y merma en la actividad respiratoria en el proceso de fotosíntesis.

Los objetivos de este trabajo fueron cuantificar las cinéticas enzimáticas de las hidrolasas involucradas en los procesos de mineralización del suelo del carbono (amilasa, celulasa, lipasa e invertasa) del ciclo del nitrógeno (proteasa, amidasa, ureasa y nitrogenasa) del ciclo del fósforo (fosfatasa ácida y alcalina-fosfomonoesterasa-) del ciclo del azufre (arilsulfatasa) y la deshidrogenasa (oxidoreductasa).

Materiales y Métodos

En cajas de plástico de 20 x 31 x 13 cm, se colocó paja de avena, en la que se había cultivado *Pleurotus ostreatus*, paja molida (PM) (<2mm) y paja picada (PP) (<4 mm), y se humedeció al 80 %, con 5 repeticiones. Al día siguiente, se colocaron 200 lombrices (*Eisenia andrei* (Bouché) cliteladas por caja. Posteriormente, se muestrearon a 23, 46, 69, 92 y 115 días después de la inoculación con las lombrices. Además, se colocó un tratamiento en el que no se agregó lombriz, considerando éste como un compostaje adicional. La humedad de la caja se reguló en 75 a 85% de la capacidad de campo y la temperatura entre 25 y 30°C. Se utilizó un diseño experimental de bloques completamente al azar. Se evaluó la actividad de las enzimas que participan en el ciclo de carbono (amilasa, celulasa, lipasa, invertasa), del ciclo del nitrógeno (proteasa, amidasa, ureasa y nitrogenasa), del ciclo del fósforo (fosfatasa ácida y alcalina, fosfomonoesterasas), y del ciclo del azufre (arilsulfatasas) y la deshidrogenasa. Las metodologías para la determinación de la actividad de las doce enzimas indicadas se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Metodologías empleadas en la cinética enzimática de las enzimas participantes en el ciclo del carbono, nitrógeno, fósforo, azufre y la deshidrogenasa.

Enzima	Sustrato	Condiciones de incubación			Producto	Referencia
		Amortiguador	Temperatura	Tiempo		
Ciclo del C						
Amilasa	Almidón	Fosfatos pH 5.5	37 °C	24 h	Azúcares reducidos	Quintero <i>et al.</i> , 2005.
Celulasa	Carboximetil celulosa	Acetato 2M pH 5.5	50 °C	24 h	Azúcares reducidos	Quintero <i>et al.</i> , 2005.
Lipasa	4-metil umbeliferona (4-MU)	Tris 0.1 M pH 7.5	30 °C	10 min	4metil umbeliferona heptanoato (4-MUH)	Quintero <i>et al.</i> , 2005.
Invertasa	Sacarosa 20%	Acetato 2 M pH 5.5	37 °C	24 h	Azúcares reducidos	Quintero <i>et al.</i> , 2005.
Ciclo del N						
Proteasa	Caseinato de sodio	Tris 50 mM pH 8.1	50 °C	2 h	Tirosina	Quintero <i>et al.</i> , 2005.
Amidasa	Formamida Acetamida Propionamida	Tris H ₂ SO ₄ 0.1M pH 8.5	37 °C	2 h	N-NH ₄	Quintero <i>et al.</i> , 2005.
Ureasa	Solución de urea 200 mM	Tris hidroximetil amino metano 50 mM pH 9.0	37 °C	2 h	N-NH ₄	Quintero <i>et al.</i> , 2005.
Nitrogenasa	Acetileno		25 a 30 °C	24 h	Etileno	Quintero <i>et al.</i> , 2005.
Ciclo del P						
Fosfatasa ácida	Difenilfosfato sodio	de Acetato pH 5	37 °C	3 h	Fenol	Quintero <i>et al.</i> , 2005.
Fosfatasa alcalina	Difenilfosfato sodio	de Borato pH 10	37 °C	3 h	Fenol	Quintero <i>et al.</i> , 2005.
Ciclo del S						
Arilsulfatasas	p-nitrofenol sulfato	Acetato 0.5 M pH 5.8	37 °C	1 h	p-nitrofenol	Quintero <i>et al.</i> , 2005.
Deshidrogenasa	Cloruro 2, 3, 5-Trifeniltetrazolio (TTC)	Tris HCl 100 mM	30 °C	24 h	Trifenil formazán TPF	Quintero <i>et al.</i> , 2005.

Resultados y Discusión

Resalta la diferencia entre las distintas enzimas evaluadas debido a la interacción de los tres factores (presencia y ausencia de lombrices, tamaño de sustrato y fecha de muestreo), lo que indicó que la dinámica enzimática fue función del efecto combinado de estos factores.

Actividad enzimática del ciclo del carbono

La dinámica de actividad de las enzimas amilasa, celulasa, lipasa e invertasa, tuvo una caída en los últimos dos muestreos. Demostrando claramente que la presencia de *E. andrei* modificó la dinámica de esta enzima, con respecto con el tratamiento sin lombriz, no así el hecho que la paja sustrato hubiese sido picada o molida. En los primeros 46 días de incubación la actividad de la amilasa fue prácticamente la misma en todos los tratamientos, sin embargo, se incrementó casi al triple en el muestreo hecho a los 69 días en los tratamientos en que se adicionó lombriz. En contraste, los sin lombriz presentaron un pequeño incremento en ese mismo lapso, mismo que continuó con una tasa similar hasta el día 148. La elevada actividad de los tratamientos con lombriz decreció rápidamente en el siguiente periodo (69 a 92 días de incubación), para situarse en un nivel inferior a la del tratamiento sin lombriz.

En los tratamientos con lombriz, la actividad media de la amilasa en los seis muestreos en la PM fue de 46.2 y la PP fue de 47.7 mg de az. red. 10 g^{-1} de materia seca 24 h^{-1} , más elevada que los tratamientos que no tuvieron lombriz, la PM de 39 y la PP de 41 mg de azúcares reductores $\bullet 10 \text{ g}^{-1}$ materia seca $\bullet 24 \text{ h}^{-1}$ (Tabla 2). La actividad de la celulasa presenta un máximo a los 46 días de haber incorporado la lombriz en la PP y PM y en los tratamientos que no presentaron lombriz fue menor. La media de la actividad celulasa en los tratamientos correspondientes a PM y PP entre los seis muestreos fue de 36.0 y 35.3 μg de glucosa. g^{-1} de materia seca 24 h^{-1} , respectivamente cuando se agregó lombriz mientras que en los que no se agregó estas medias fueron 18.7 y 33.7 μg de glucosa. g^{-1} de materia seca 24 h^{-1} . Los contenidos de humedad mantenidos durante el experimento y la temperatura afectaron la actividad hidrolítica de la enzima. La máxima población de hongos y microorganismos celulolíticos se presentó en el punto máximo de la celulasa.

La actividad de la lipasa presentó una disminución de acuerdo con los muestreos subsecuentes, siendo más elevada en los tratamientos con lombriz en la PM (104.5) y la PP de (143.17 nM 4-metil umbeliferona $\bullet \text{g}^{-1}$ de materia seca $\bullet \text{h}^{-1}$) en comparación con los tratamientos sin lombriz. Es importante señalar que la cosecha de *Pleurotus ostreatus* en el primer muestreo es alta y los ácidos grasos naturales más abundantes son los derivados *cis* – monoinsaturados o poliinsaturados, el desdoblamiento gradual es por β – oxidación por las condiciones presentes mantuvieron en el experimento.

En los tratamientos sin lombriz, la PM fue de 70 y la PP de (64.5 nM 4-metil umbeliferona $\bullet \text{g}^{-1}$ de materia seca $\bullet \text{h}^{-1}$) reduciéndose hasta cerca de un 50% de su actividad media. Es importante señalar que los ácidos grasos frecuentemente se acumulan en el ambiente La invertasa, en los tratamientos con lombriz, fue más elevada en la PM (5.52) mientras que en la PP fue de 3.02 mg de glucosa $\bullet \text{g}^{-1}$ materia seca $\bullet 24 \text{ h}^{-1}$ en aquellos sin lombriz, siguiendo el orden del tamaño, fue de 2.83 y 3.00. Se observa que la actividad de las cuatro enzimas del ciclo del carbono es elevada por la composición misma del sustrato empleado, con una composición inicial correspondiente a un porcentaje de lignina (13.8), celulosa (32.7) y hemicelulosa (22.6).

Actividad enzimática del ciclo del nitrógeno

Las enzimas proteasa, amidasa, ureasa y nitrogenasa presentaron una caída conforme aumentan los muestreos. La proteasa presenta una actividad máxima a 23 días y disminuye paulatinamente conforme se muestreó. Se observó que los tratamientos que mayor actividad de proteasa presentaron fueron los que tenían lombriz, el valor medio de la PM fue de 126.17 y la PP de 102.5 en comparación de los mismos tamaños de paja, sin lombriz fue 87.17 y 79.17 μg eq. Tirosina $\bullet \text{g}^{-1}$ M. S. $\bullet 24 \text{ h}$, 31 y 23% menor respectivamente que los que presentaron lombrices. Esta actividad por las condiciones que se mantuvieron en el transcurso del experimento, entre 25 y 30 °C y el pH de 8.4. Se observa que conforme aumentó el periodo de las compost y vermicompost, disminuyó la proteasa (Tabla 3).

La amidasa presentó una disminución de actividad más suave, siendo más alta en los tratamientos con lombrices que en aquellos sin lombrices, y una actividad media en los primeros con PM de 1.84 y PP 1.71 en comparación y en el orden del tamaño de la paja empleada de 1.50 y 1.17 mg de $\text{N} - \text{NH}_4 \bullet \text{g}^{-1}$ materia seca $- 2 \text{ h}^{-1}$ en un 18% y 32% menor respectivamente.

La ureasa también presentó una disminución suave de acuerdo con los tiempos muestreados, lo cual fue menor a 148 días en los cuatro tratamientos con lombriz, comparados con aquellos sin lombriz.

Las medidas de la actividad enzimática en los tratamientos con lombriz, PM de 0.46, PP de 0.43 y en los tratamientos sin lombriz, con el mismo tamaño de paja de 0.37 y 0.29 mg de N – NH₄ g⁻¹ materia seca • 2 h⁻¹ respectivamente con 19% y 32% menor de actividad enzimática. Es importante señalar que la ureasa es muy estable en este tipo de sustrato de ahí el comportamiento que tuvo en relación con aquéllos en que se agregó lombriz. Es importante mencionar que la asociación entre lombrices y microorganismos favorece a la descomposición de la materia orgánica sobre la mineralización de esta. En los procesos anteriores están involucradas enzimas tales como las amilasas, proteasas, quitinasas, celulasas, amidasas, ureasas, etc.

La actividad enzimática de la nitrogenasa se observó un óptimo a los 46 y 69 días después de inculadas las lombrices en los tratamientos que así se plantearon, y una actividad mínima a los 92 días. Esto señala que para conservar un óptimo con respecto a la actividad de los microorganismos fijadores de nitrógeno es conveniente la cosecha de la vermicompost a los 75 días después de su inoculación. La evaluación realizada nos indicó que en tracto digestivo de la lombriz se encuentran los microorganismos que tienen la enzima nitrogenasa. La actividad de la proteasa disminuye fuertemente conforme las compost y vermicompost tienen mayor tiempo de incubación. La amidasa y la ureasa están incluidas en el último estado de la degradación de los compuestos nitrogenados en el rompimiento de los enlaces C – N, más que los enlaces péptidos. Una gran proporción de este tipo de enzimas son de origen microbiano y del tracto digestivo de la lombriz.

Actividad enzimática de la deshidrogenasa

Esta enzima se ha utilizado para calcular la actividad microbiana total en los procesos de mineralización, y se ha encontrado que presenta una buena correlación con otros métodos, como el de la respiración de suelo. En el caso de la evolución de su actividad en los procesos de vermicompostaje y compostaje evaluado, se observó que fue mayor en los tratamientos con lombriz, PM de 1.48 y PP de 1.50 y sin lombrices de 1.24 y 1.16 µg TPF (Trifenil formazan) • g⁻¹ materia seca 24 h⁻¹, 16 % menor en la PM y 22 % en la PP. Lo anterior nos muestra del uso de esta enzima sobre la actividad biológica de los sustratos como vermicompostaje y suelo.

Por lo antes indicado, se determinó la actividad enzimática de la fosfatasa ácida y la alcalina –fosfomonoesterasa–. En el caso de la primera, los valores medios en los tratamientos con lombriz fueron en la PM de 0.36 y la PP de 0.23 y en los que no se incluyó la lombriz fue de 0.17 y de 0.18 mg *p*-nitrofenol • g⁻¹ de materia seca • h⁻¹, siguiendo el orden de tamaño de la paja, respectivamente. Se observó que en los tratamientos con lombriz la actividad enzimática de la fosfatasa ácida se incrementó en 53% en la PM y en 22% en la PP (Tabla 4).

En el caso de las fosfatasas alcalinas, los valores medios en los tratamientos con lombriz fueron en PM de 2.00 y en PP de 1.79 y en los que no se agregó lombriz de 1.61 y 1.47 mg de *p*-nitrofenol • g⁻¹ materia seca • h⁻¹. Se observó una mayor actividad en los vermicomposteados que en las compostas, 20% mejor en los primeros con PM y 18% en la PP.

Cabe señalar que la actividad de la fosfatasa alcalina fue mayor, comparada con la ácida, y se atribuye a que las especies composteras como *Eisenia andrei* presentan glándulas calcíferas de Morren que excretan calcio. Esto posiblemente sea el mecanismo por el cual se incrementa el pH de los sustratos después de pasar por el tracto digestivo de la lombriz.

Actividad enzimática del ciclo del azufre

La actividad de la arilsulfatasa, medida en las vermicompost y compost, como parte de la evaluación en el reciclaje de la paja de avena, subproducto del cultivo del *Pleurotus ostreatus*, mostró una tendencia a incrementarse en el último muestreo realizado a 148 días, en los cuatro tratamientos evaluados. En los que se utilizó la PM con lombriz, la actividad media fue de 0.17 y sin lombriz 0.08, en la PP con lombriz de 0.14 y en la composta de 0.07. En el caso de la PM, la lombriz incrementó 53 % y en la PP 50 %, influyendo, además, el tamaño de la paja en dicha actividad.

Tabla 2. Actividad enzimática de los enzimas relacionados con el ciclo del carbono: amilasa, celulasa, lipasa e invertasa a 23, 46, 69, 92, 115 y 148 días de la incorporación de lombrices en vermicompost preparadas con dos tamaños de paja de avena, subproducto de la producción comercial del hongo *Pleurotus ostreatus*, comparadas con sus compost correspondientes sin lombrices.

Tamaño de paja	Con lombrices						Sin lombrices					
			Días de muestreo						Días de muestreo			
	23	46	69	92	115	148	23	46	69	92	115	148
<u>Amilasa (mg de azúcares reductores · 10⁻¹ materia seca · 24 h⁻¹)</u>												
Paja molida [†]	25	40	170	10	15	17	18	35	39	44	46	52
Paja picada [‡]	32	38	164	14	17	21	19	39	42	48	43	55
<u>Celulasa (µg de glucosa · g⁻¹ de materia seca · 24 h⁻¹)</u>												
Paja molida	13	68	43	20	34	38	17	25	17	18	16	19
Paja picada	29	83	42	11	22	25	14	59	42	18	32	37
<u>Lipasa (nM 4-metil umbeliferona · g⁻¹ de materia seca · h⁻¹)</u>												
Paja molida	140	125	112	94	86	70	86	94	79	65	56	40
Paja picada	170	165	158	143	125	98	93	74	62	59	51	48
<u>Invertasa (mg de glucosa · g⁻¹ materia seca · 24 h⁻¹)</u>												
Paja molida	6.5	6.2	5.9	5.8	4.5	4.2	3.9	3.6	2.8	2.4	2.3	2.0
Paja picada	4.0	3.6	3.2	2.8	2.3	2.2	3.8	3.5	3.2	2.9	2.5	2.1

[†]PM= Paja molida < 2mm; [‡]PP= Paja picada < 4mm. ufc: medio gelificado.

DSH (0.05)_{Amilasa} = 1.4614; DSH (0.05)_{Celulasa} = 2.1364; DSH (0.05)_{Lipasa} = 4.2054; DSH (0.05)_{Invertasa} = 0.2327

Tabla 3. Actividad enzimática de las enzimas proteasa, amidasa, ureasa y nitrogenasa a 23, 46, 69, 92, 115 y 148 días de la incorporación de lombrices en vermicompost preparadas con dos tamaños de paja de avena, subproducto de la producción comercial del hongo *Pleurotus ostreatus*, comparadas con sus compost correspondientes sin lombrices.

Tamaño de paja	Con lombrices						Sin lombrices					
			Días de muestreo						Días de muestreo			
	23	46	69	92	115	148	23	46	69	92	115	148
<u>Proteasa (µg equivalente de tirosina · g⁻¹ materia seca · 2 h⁻¹)</u>												
Paja molida [†]	373	165	80	55	43	41	214	124	60	53	41	31
Paja picada [‡]	265	154	70	51	39	36	204	112	54	44	32	29
<u>Amidasa (mg N-NH₄ · g⁻¹ materia seca · 2 h⁻¹)</u>												
Paja molida	2.06	2.01	1.98	1.77	1.65	1.56	1.64	1.62	1.58	1.53	1.40	1.20
Paja picada	1.96	1.84	1.82	1.60	1.54	1.48	1.34	1.28	1.17	1.10	1.08	1.02
<u>Ureasa (mg N-NH₄ · g⁻¹ materia seca · 2 h⁻¹)</u>												
Paja molida	0.52	0.50	0.49	0.44	0.41	0.39	0.41	0.40	0.39	0.38	0.35	0.30
Paja picada	0.49	0.46	0.45	0.40	0.38	0.37	0.33	0.32	0.29	0.27	0.27	0.25
<u>Nitrogenasa (pMol C₂H₄ · g⁻¹ materia seca · 24 h⁻¹)</u>												
Paja molida	107.23	263.45	176.79	17.28	10.53	6.85	84.19	143.12	167.73	8.40	21.80	13.36
Paja picada	36.78	106.94	239.35	9.59	34.96	14.21	24.25	114.54	100.51	63.20	53.07	1.32

[†]PM= Paja molida < 2mm; [‡]PP= Paja picada < 4mm. ufc: medio gelificado.

DSH (0.05)_{Proteasa} = 3.9136; DSH (0.05)_{Amidasa} = 0.0319; DSH (0.05)_{Ureasa} = 0.0205; DSH (0.05)_{Nitrogenasa} = 2.2727

Tabla 4. Actividad enzimática de las enzimas deshidrogenasa, fosfatasa ácida, fosfatasa alcalina y arilsulfatasa a los 23, 46, 69, 92, 115 y 148 días de la incorporación de lombrices en vermicompost preparadas con dos tamaños de paja de avena subproducto de la producción comercial del hongo *Pleurotus ostreatus*, comparados con sus compost correspondientes sin lombrices.

Tamaño de paja	Con lombrices						Sin lombrices					
			Días de muestreo						Días de muestreo			
	23	46	69	92	115	148	23	46	69	92	115	148
<u>Deshidrogenasa ($\mu\text{g TFF} \cdot \text{g}^{-1} \text{ materia seca} \cdot 24 \text{ h}^{-1}$)</u>												
Paja molida†	1.76	1.72	1.68	1.43	1.25	1.03	1.44	1.32	1.49	1.12	1.03	1.01
Paja picada‡	1.65	1.79	1.68	1.45	1.32	1.08	1.33	1.24	1.18	1.13	1.04	1.02
<u>Fofatasa ácida ($\text{mg p-nitrofenol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ materia seca} \cdot \text{h}^{-1}$)</u>												
Paja molida	0.23	0.25	0.34	0.41	0.44	0.48	0.13	0.14	0.16	0.18	0.20	0.22
Paja picada	0.18	0.20	0.22	0.24	0.25	0.28	0.12	0.13	0.19	0.20	0.21	0.21
<u>Fosfatasa alcalina ($\text{mg p-nitrofenol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ materia seca} \cdot \text{h}^{-1}$)</u>												
Paja molida	1.82	1.92	1.96	2.10	2.08	2.10	1.45	1.48	1.62	1.67	1.75	1.69
Paja picada	1.64	1.72	1.76	1.79	1.84	1.97	1.32	1.35	1.44	1.54	1.58	1.61
<u>Arilsulfatasa ($\text{mg p-nitrofenol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ materia seca} \cdot \text{h}^{-1}$)</u>												
Paja molida	0.11	0.13	0.15	0.18	0.21	0.22	0.04	0.06	0.07	0.09	0.11	0.13
Paja picada	0.08	0.09	0.11	0.14	0.18	0.21	0.03	0.05	0.06	0.07	0.08	0.10

†PM= Paja molida < 2mm; ‡PP= Paja picada < 4mm. ufc: medio gelificado.

DSH (0.05)_{Deshidrogenasa} = 0.0278; DSH (0.05)_{Fosfatasa ácida} = 0.0194; DSH (0.05)_{Fosfatasa alcalina} = 0.0283; DSH (0.05)_{Arilsulfatasa} = 0.0167.

Conclusiones

La presencia de la lombriz compostera (*Eisenia andrei*) en la paja de avena, subproducto del cultivo del hongo *Pleurotus ostreatus* en la paja molida y picada estimuló las actividades enzimáticas de la amilasa, celulasa, lipasa e invertasa, proteasa, amidasa, ureasa y nitrogenasa, fosfatasa ácida y alcalina (monoesterasas), arilsulfatasa y la de actividad microbiana, la deshidrogenasa, evaluadas a 23, 46, 69, 92, 115 y 148 días después de inoculada la lombriz.

Bibliografía

- Quintero Lizaola, R.; R. Ferrera-Cerrato y J.D. Etchevers B. 2005. Manual para la medición de actividades enzimáticas en compost y vermicompost. Campus Montecillo, Colegio de Postgraduados en Ciencias Agrícolas. Montecillo, estado de México, México. 51 pp.
- Quintero Lizaola, R. 2002. Formación de humus y dinámica enzimática en el proceso de vermicompostaje. Tesis de Doctorado Colegio de Postgraduados en Ciencias Agrícolas. Montecillo, Estado de México, México.

REDUCCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN UN SUELO INDUCIDA POR ENMIENDAS ORGANICAS Y SU ACUMULACIÓN EN *MELISSA OFICIALIS L.* Y *BEGONIA SEMPERFORENS*

Rendina A¹.E, M.J. Barros¹, A.F. de Iorio¹, S. Korol², M. S. Fortunato², A. de los Ríos¹, G. Fernández¹

¹Cátedra de Química Analítica. Departamento de Recursos Naturales y Ambiente. Facultad de Agronomía. UBA. Argentina. ²Cátedra de Higiene y Sanidad. Facultad de Farmacia y Bioquímica. UBA. Argentina. E-mail: arendina@agro.uba.ar.

Chromium hexavalent reduction in a soil induced by organic amendments and its accumulation in Melissa officinalis L. and Begonia semperforens

Abstract

In this study, two organic amendments (compost of ruminal content and Sphagnum Peat Moss) were investigated for their effects on the reduction of chromium hexavalent in a soil low in organic matter content treated with various levels of Cr(VI) (0–2000 mg Cr kg⁻¹ soil). Addition of organic amendments enhanced the reduction of Cr(VI) to Cr(III) in the soil. At the same level of total organic carbon addition, there was a significant difference in the extent of Cr(VI) reduction among the treatments. The soil treated with Sphagnum Peat Moss showed the lowest Cr(VI) concentrations at all chromium level used. The effect of organic amendments on the uptake of Cr(VI) from the soil treated with various levels of Cr(VI) was examined with *Melissa officinalis L.* and *Begonia semperforens* plants. Increasing addition of Cr(VI) increased Cr concentration in plants, resulting in decreased plant growth. Addition of the Sphagnum Peat Moss was more effective than compost in reducing the phytotoxicity of Cr(VI). The distribution of Cr(VI) and Cr(III) formed in various soil components was evaluated by a sequential fractionation scheme. In the unamended soil, the concentration of Cr(VI) and Cr(III) was higher in the exchangeable fraction. Addition of organic amendments decreased the concentration of the soluble and exchangeable fraction and increased the organic-bound fraction in the soil.

Key words: Cr(VI) reduction, organic amendments, bioavailability

Introducción

El Cromo (Cr) es un potencial contaminante del suelo, sedimentos, agua superficial y subterránea y del aire (Aubert y Pinta, 1997). La toxicidad y movilidad del Cr depende de su estado de oxidación. El Cr(III) es relativamente inmóvil, más estable y menos tóxico que el Cr(VI). Así la transformación del Cr(VI) a Cr(III) puede constituir una forma de disminuir los efectos adversos ambientales de la contaminación con Cr(VI). El agregado de materia orgánica a suelos o sedimentos sobre la reducción del Cr(VI) puede favorecer la eficiencia en su reducción a Cr(III), sin embargo, ésta depende de la concentración del metal, la reactividad del carbono orgánico y actividad microbiana (Tokunaga et al., 2003). Altas concentraciones de Cr(VI) disminuyen la actividad microbiana, disminuyendo así la reducción biológica.

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto del agregado de un compost y turba sobre la reducción de Cr(VI) en un suelo adicionado con diferentes niveles de este metal y su acumulación en *Melissa officinalis L.* y *Begonia semperforens*.

Materiales y métodos

Características del suelo y enmiendas. Un suelo no contaminado y con bajo contenido de materia orgánica fue seleccionado para este estudio. Las enmiendas orgánicas utilizadas fueron turba de

Sphagnum y compost obtenido a partir de residuos de la industria cárnica (contenido ruminal). Las principales características del suelo y las enmiendas figuran en la Tabla 1.

Tabla 1. Características del suelo y enmiendas utilizadas

	pH	CO total g/kg	C fac. ox. g/kg	CO soluble g/kg	Cr total mg/kg
Suelo	5,10	11,0	8,5	nd	<10
Turba	4,00	480	370	4,4	<10
Compost	8,20	295	217	2,2	<10

En cada enmienda se determinó el pH, Cr total, contenido de carbono orgánico total CO_{total} (mediante analizador de carbono), carbono fácilmente oxidable (Walkey y Black, 1934) y carbono orgánico soluble (CO_{soluble}), éste último se realizó extractando las muestras con agua destilada en relación 1:10 (p/v) durante 30 minutos, se centrifugó a 10000 rpm y el sobrenadante se filtró a través de membrana de 0,45µm de tamaño de poro. Las concentraciones de CO_{soluble} en los extractos se determinaron por oxidación con solución sulfocrómica y espectrofotometría de absorción molecular diferencial a 400nm.

Incubación. El suelo fue mezclado con las enmiendas (50 g CO_{total}/kg). El diseño incluyó suelo sin enmiendas (S), suelo con compost (SC) y suelo con turba (ST), cada uno se mezcló con 5 niveles de Cr(VI) (0, 250, 500, 1000 y 2000 mg Cr /kg suelo) con K₂Cr₂O₇. Se utilizaron seis repeticiones por tratamiento. Se incubó a 80 % de capacidad de campo (por agregado de agua desionizada) durante 8 semanas. Luego de la incubación se tomaron submuestras para recuento de bacterias, determinación de pH, CE, E_h, análisis de Cr total (AAS) y Cr(VI) y fraccionamiento de Cr total y Cr(VI) en diferentes fracciones del suelo (intercambiable (INT), unido a carbonato (CARB), unido a óxidos (OX) y unido a materia orgánica(MO)) mediante la extracción secuencial de Tessier et al. (1979). La extracción de Cr(VI) se realizó con H₂SO₄ 0,18M (Pettine y Capri, 2005) y su determinación por espectrofotométrica con difenilcarbazida (EPA Método 7196A). Todas las concentraciones fueron expresadas sobre la base de suelo seco a 105°C durante 24 h.

Recuento de bacterias. Se realizó el recuento de bacterias aerobias mesófilas viables por siembra en superficie en placas de Petri conteniendo agar Luria-Bertani (peptona 10 g/L, extracto de levadura 5 g/L, cloruro de sodio 5 g/L, glucosa 0,1 g/L, agar 15g/L). Las placas fueron incubadas a 28°C durante 4 días.

Bioensayo. Al finalizar la incubación, plantines de *Melissa officinalis* L. y *Begonia semperforens* fueron trasplantados en las macetas. A la cosecha (3 semanas), las plantas fueron cortadas, justo por encima de la superficie del suelo, se separó la parte aérea y la raíz, las que se lavaron con agua desionizada, se secaron a 70°C durante 24 h y se pesaron. La materia seca (MS) fue digerida con HNO₃ y HClO₄ (5:1 v/v). En este trabajo se evaluó el rendimiento de biomasa aérea y concentración de Cr en tejidos.

Resultados y Discusión

Reducción de Cr(VI). La concentración de Cr(VI) del suelo para cada nivel de Cr adicionado (fig. 1) siguió el orden: S>SC>ST. La eficiencia en la reducción disminuyó al aumentar el nivel de Cr agregado, siendo a 250 mg/kg de 87, 100 y 100% de reducción para S, SC y ST respectivamente, a 500 mg/kg de 84, 96,8 y 100 % respectivamente, a 1000 mg/kg de 39,4, 87,6 y 100 % respectivamente y a 2000 mg/kg de 12,5, 26,9 y 99,7 respectivamente. Estos resultados muestran que el agregado de turba fue más efectivo que el compost en reducir Cr(VI) a altos niveles de Cr (1000 y 2000 mg/kg) agregados.

Sobre la base de los diagramas pH-E_h, en la Tabla 2 se observa que el tratamiento con composta determinó condiciones de pH y E_h levemente oxidantes en el suelo comparadas con las del suelo con agregado de turba y sin enmienda, el valor de E_h al cual se espera que el Cr(VI) se reduzca a Cr(III) al pH del suelo en el tratamiento con compost en el diagrama pH-E_h (+400mV) resulta ser menor que el medido (+466 a 509 mV) por lo cual estas condiciones no favorecerían la reducción, sin embargo en este experimento, el agregado de *compost* resultó ser más eficiente en la reducción que el suelo sin

agregado de enmiendas, en el cual las condiciones fueron más reductoras probablemente debido a una mayor compactación del suelo comparado con los enmendados.

En general condiciones ácidas aceleran la reducción, mientras que condiciones alcalinas tienden a estabilizar el Cr(VI). Para todos los niveles de Cr el agregado de *compost* aumentó significativamente el pH del suelo (Tabla 2) con respecto al suelo sin enmienda, mientras que el agregado de turba disminuyó el pH a bajas concentraciones de Cr (0 a 500 mg/kg) y aumentó a elevadas concentraciones (1000 y 2000 mg/kg), indicando que la reducción del Cr (Fig.1) no puede ser explicada por este único parámetro.

El mayor contenido de carbono soluble podría favorecer la reducción de Cr(VI) como ha sido observado por otros autores (Bolan et al., 2003). Sin embargo, debido a que el agregado de las enmiendas se normalizó por masa de CO_{total} incorporada, la cantidad de CO_{fac. ox.} y CO_{soluble} agregadas no presentaron diferencias entre el tratamiento SC y ST.

En el suelo sin enmienda concentraciones de 250, 500 y 1000 mg Cr(VI)/kg suelo reducen el número de bacterias aerobias mesófilas viables en 2 órdenes logarítmicos mientras que 2000 mg/kg produce una reducción de 5 órdenes logarítmicos. En los suelos tratados con turba y compost el número de bacterias aerobias mesófilas se mantiene sin mayores variaciones con las distintas concentraciones de Cr(VI) agregadas (Tabla 3). La presencia de fracciones de carbono orgánico de bajo peso molecular puede ser fuente de energía para microorganismos involucrados en la reducción biológica del metal.

Figura 1. Concentración de Cr(VI) en el suelo para los distintos tratamientos.

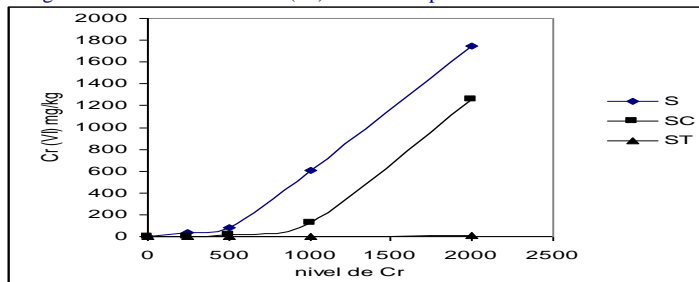


Tabla 2. pH, conductividad y E_h en los distintos tratamientos.

Nivel Cr mg/kg	Trat	pH	CE (μ S/cm)	E _h (mv)
0	S	5,1	131	409
250	S	5,7	49	414
500	S	5,46	91	392
1000	S	5,32	273	392
2000	S	5,2	498	375
0	SC	7,7	950	475
250	SC	7,71	966	466
500	SC	7,75	908	472
1000	SC	8,11	1005	489
2000	SC	8,07	1402	509
0	ST	4,15	72	436
250	ST	4,79	47	445
500	ST	4,92	44	441
1000	ST	5,29	43	432
2000	ST	5,83	65	421

Tabla 3. Recuento de bacterias aerobias mesófilas viables en los distintos tratamientos.

Nivel de Cr mg/kg	Tratamiento	Recuento de bacterias aerobias viables ufc/mL
0	S	4,1 x 10 ⁶
250	S	3,4 x 10 ⁴
500	S	2,0 x 10 ⁴
1000	S	3,4 x 10 ⁴
2000	S	4,0 x 10
0	SC	6,9 x 10 ⁶
250	SC	6,8 x 10 ⁶
500	SC	6,2 x 10 ⁶
1000	SC	6,5 x 10 ⁶
2000	SC	7,0 x 10 ⁶
0	ST	2,6 x 10 ⁶
250	ST	3,5 x 10 ⁶
500	ST	1,3 x 10 ⁶
1000	ST	1,8 x 10 ⁶
2000	ST	2,4 x 10 ⁶

Fraccionamiento de Cr(III) y Cr(VI). Para cada nivel de Cr agregado, la concentración de Cr en la fracción INT siguió el siguiente orden: S>SC>ST, mostrando una disminución de la disponibilidad y movilidad potencial de este elemento por agregado de materia orgánica (Tabla 4). La especiación de Cr en esta fracción muestra en general que la concentración de Cr(VI) siguió el orden: S>SC>ST.

El Cr(VI) en la fracción soluble e intercambiable se encontró en mayor concentración en el suelo sin agregado de enmiendas a todos los niveles de Cr agregados, siendo no detectado en el tratamiento con turba. En las fases MO y OX, la especie retenida es principalmente Cr(III), este resultado estaría indicando una reducción previa del Cr(VI) y la posterior complejación del Cr(III) con la materia orgánica adicionada, así la materia orgánica agregada muestra un rol importante en la unión con el Cr(III) formado.

Por otro lado el Cr en la fracción CARB se encontró en ambos estados de oxidación, sin embargo los tratamientos sin enmienda y compost presentaron una mayor concentración de Cr(VI) con respecto a Cr(III), en cambio en el tratamiento con turba la concentración de Cr reducido fue mayor que la de Cr(VI).

Crecimiento y concentración de Cr en tejidos de Melissa y Begonia. El aumento del nivel de Cr produjo una disminución en el rendimiento de materia seca (Figura 2), siendo el tratamiento con turba el que mostró mayor biomasa a los cuatro niveles de Cr adicionados. La dosis letal para plantas de Melissa fue a concentraciones mayores de 500 mg/kg y de 1000 mg/kg en el suelo testigo y con agregado de compost respectivamente; mientras que para Begonia fue 250 mg/kg y 500 mg/kg respectivamente. Mostrando que las plantas de Begonia poseen una mayor tolerancia a las dosis de Cr ensayadas. No se observó necrosis para ninguna de las dos especies con agregado de turba, aunque el rendimiento en MS disminuyó significativamente a 2000 mg/kg de Cr.

Los efectos tóxicos del Cr son principalmente dependientes de su especiación, la cual determina su absorción, traslocación y acumulación (Shanker et al., 2005). La Figura 3 muestra que para ambas especies, la acumulación de Cr en biomasa aérea fue menor en los tratamientos con agregado de enmiendas principalmente en el tratamiento con agregado de turba, indicando que la eficiencia de reducción de Cr(VI) a Cr(III) disminuyó la acumulación de Cr en planta, por una menor disponibilidad del elemento en el suelo.

Algunos trabajos han mostrado un aumento en la concentración de Cr en diversos cultivos con agregados de ácidos orgánicos (Srivastara et al., 1999; Sahhandeh y Hossner, 2000), los resultados de este trabajo sin embargo indicarían que el agregado de enmiendas orgánicas disminuye la concentración de Cr en parte aérea de las plantas. Así la incorporación de materia orgánica puede ser una alternativa de bajo costo y efectiva en reducir y estabilizar Cr en suelos contaminados disminuyendo su movilidad

y biodisponibilidad. Sin embargo, más estudios son necesarios para determinar los parámetros que inciden sobre la eficiencia de reducción del metal en suelos con enmiendas orgánicas.

Tabla 4. Especiación de Cr en cada una de las fracciones para cada tratamiento.

Nivel Cr	Trat	INT		CARB		OX		MO		SUM
		Cr (III)	Cr (VI)	Cr (III)	Cr (VI)	Cr (III)	Cr (VI)	Cr (III)	Cr (VI)	
mg/kg		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
0	S	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
250	S	nd	33,10	0,37	6,05	118,02	nd	177,78	nd	336,00
500	S	5,23	217,03	0,00	24,99	251,39	nd	276,36	nd	773,77
1000	S	234,30	504,88	2,03	56,45	140,35	nd	266,67	nd	1204,68
2000	S	470,31	1267,10	27,07	114,11	222,28	1,25	437,65	nd	2539,76
0	SC	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
250	SC	3,36	3,20	8,67	nd	5,28	nd	311,11	nd	328,42
500	SC	nd	22,36	8,57	4,18	188,92	nd	270,27	nd	492,35
1000	SC	nd	211,94	0,77	40,01	159,72	nd	644,44	nd	1038,94
2000	SC	353,67	234,33	29,87	58,18	377,48	nd	860,82	nd	1914,36
0	ST	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
250	ST	3,42	nd	12,07	1,60	107,35	nd	266,67	nd	391,11
500	ST	3,20	nd	16,20	6,34	180,17	nd	427,69	nd	633,60
1000	ST	3,72	nd	49,24	nd	103,45	nd	855,17	nd	1011,59
2000	ST	6,10	nd	58,09	2,92	550,85	nd	1193,22	nd	1811,19

Figura 2. Materia seca (biomasa aérea) de Melissa y Begonia para los diferentes tratamientos.

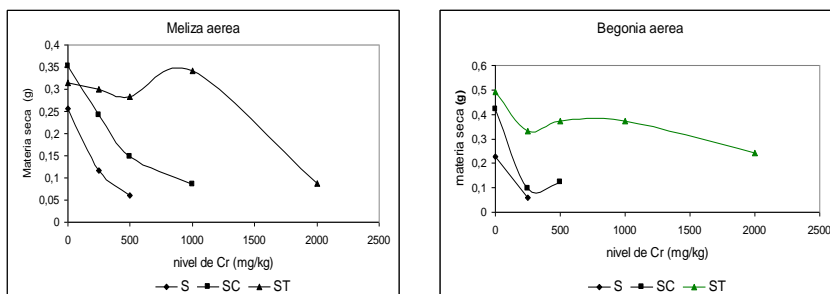
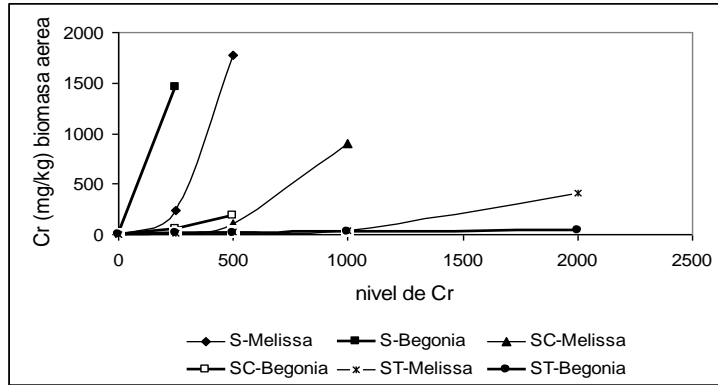


Figura 3. Concentración de Cr en biomasa aérea en los diferentes tratamientos.



Bibliografía

- Aubert H. y M. Pinta. 1997. Trace elements in soils. Elsevier, New York.
- Shanker A. K., C. Cervantes, H. Loza-Tavera, S. Avudainayagam. 2005. Chromium toxicity in plants. *Environ International* 31: 739- 753.
- Shahandeh H, Hossner LR. 2000. Plant screening for chromium phytoremediation. *Int J Phytoremed* 2000, 2:31-51.
- Srivastava S, Nigam R, Prakash S, Srivastava MM. 1999. Mobilization of trivalent chromium in presence of organic acids: a hydroponic study of wheat plant (*Triticum vulgare*). *B Environ Contam Toxicol*, 63: 524- 30.
- Tessier A, Campbell PGC, Vison M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 51: 844-851
- Tetsu K. Tokunaga, J. Wan, M. Firestone, T. C. Hazen, K. R. Olson, D. J. Herman, S. R. Sutton, A. Lanzirrotti. 2003. In Situ Reduction of Chromium(VI) in Heavily Contaminated Soils through Organic Carbon Amendment. *J. Environ. Qual.* 32:1641-1649
- Walkley, A. y I.A. Black. 1934. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and proposed modification of chromic acid titration method. *Soil Sci* 37: 29-38.

SIMULACION DE EQUILIBRIOS DE COMPLEJACION METALES– SUSTANCIAS HUMICAS

Francisco Rey y Patricia Perlo

Departamento de Química Física. Universidad de Vigo (España). <frey@uvigo.es>.

Metal-humic substances complex: Equilibrium modelling

Abstract

A method for the calculation/simulation of stability constants of complexes formed between metallic cations and humic or humus-like compounds is proposed. The method has been tested with conductivity data, allowing the construction of distribution histograms adequate for a better estimation of the complexation parameters and their errors.

Key words: Humic substances, Modelling, metal-organic matter complexes.

INTRODUCCION

Las constantes de estabilidad de los complejos formados por cationes metálicos y polielectrolitos son parámetros necesarios para conocer su estado químico, ya que, junto con la cinética de los procesos, determinan su formación y evolución. Sin embargo, en la mayor parte de los casos se dispone de un único valor, obtenido a partir de varios puntos experimentales (normalmente concentraciones de catión libre y/o ligado), sin que sea posible conocer la influencia de los posibles errores experimentales. Para paliar en parte esta limitación, sería útil disponer no sólo de un valor numérico, sino conocer como varía cuando se toman en consideración esos errores. En este caso es necesario bien disponer de una muy amplia base experimental, bien utilizar métodos de cálculo/simulación que permitan extraer más información de los resultados disponibles. Para las sustancias húmicas o *humuslike*, el problema es aun más complejo debido a la heterogeneidad del polielectrolito y a la naturaleza de las interacciones con los cationes. Pero, por otra parte, los resultados tienen mucha mayor importancia, ya que esta materia orgánica forma parte los equilibrios existentes en los medios naturales; disponer de la mayor información posible es indispensable si se quiere conocer su comportamiento.

METODOLOGIA

Con el método de *bootstrapping* se seleccionaron varios (N) subconjuntos de datos de un conjunto único experimental para que, a partir de los mismos, extraer conclusiones tratando cada uno de esos subconjuntos como si fueran la única información disponible; la combinación de resultados de los N subconjuntos debe proporcionarnos una información más completa que la disponible a partir del conjunto original. Experimentalmente esto se traduce en multiplicar los datos obtenidos un número elevado de veces (normalmente miles o millones) y luego elegir aleatoriamente los vectores deseados para realizar el análisis. La “nuevas muestras” pueden tratarse como una distribución continua que proporciona una estimación de la precisión estadística de la variable, normalmente en forma de histogramas donde se muestra el posible “valor calculado”, pero también la distribución de valores si los datos de partida fuesen otros. El método proporciona los mismos resultados pero con un ahorro casi infinito de tiempo y material.

Los datos experimentales utilizados aquí se obtuvieron a partir de medidas de conductividad de valoraciones de disoluciones de una sustancia *humus-like* obtenida a partir de hojas de eucalipto en ausencia y presencia de catión Cu(II). Las curvas se repitieron aleatoriamente un total de mil veces para cada conjunto experimental, analizándolas mediante la función *exceso de conductividad, dK*, definida como la diferencia entre las conductividades específicas de disoluciones de polielectrolito en presencia de una concentración conocida de catión metálico y las de cada componente de la disolución, determinadas por separado. Para calcular la constante de estabilidad se utilizó el método de Ruzic.

DISCUSION

En la Tabla I se recoge un ejemplo de vectores generados (conductividad para diferentes valores de base añadida V) y la distribución de las pendientes K vs. V. Como puede apreciarse, existen diferencias en los valores obtenidos, pero la distribución ordenada de dichas pendientes es totalmente aleatoria, lo que permite asegurar que los “nuevos valores” obtenidos en la simulación se corresponden con los “valores iniciales” experimentales, pero con un número mucho mayor de curvas disponible, que permiten un análisis estadístico mejor. Una vez obtenidas las curvas simuladas, se calculan las funciones de exceso utilizando los puntos para cada curva y para un volumen de base determinado, combinando luego los datos de conductividad y de concentración de metal, para calcular las constantes de estabilidad. Teniendo en cuenta el número de vectores que se han generado (1000 para cada curva de concentración de metal diferente), no ha sido posible estudiar todas las combinaciones de curvas (del orden de 10^{18}). Por ello, se ha escogido un subconjunto de 1000 combinaciones de vectores a base de utilizar en cada cálculo el vector que corresponde al mismo orden de salida del programa. De este modo, se obtienen para cada serie de datos, el valor de pendiente y ordenada para cada uno de los mil vectores generados, a partir de los que se calcula $\log K_e$, según el método indicado antes (Tabla 2).

Tabla I. Pendientes de los vectores generados.

Vector	V = 0,350	V = 0,375	V = 0,400	V = 0,425	V = 0,450	V = 0,475	V = 0,500	V = 0,525
1	20,9	22,2	23,4	24,7	26,0	27,3	28,6	29,9
2	21,0	22,2	23,5	24,8	26,1	27,4	28,7	30,0
3	21,4	22,6	23,9	25,1	26,4	27,7	28,9	30,2
4	21,6	22,8	24,0	25,2	26,4	27,6	28,8	30,0
5	21,9	23,0	24,1	25,2	26,3	27,4	28,5	29,6
6	21,5	22,8	24,0	25,2	26,5	27,7	29,0	30,2
7	21,3	22,6	23,8	25,1	26,4	27,6	28,9	30,2
8	21,3	22,6	23,8	25,1	26,3	27,6	28,8	30,1
9	21,2	22,5	23,7	25,0	26,3	27,5	28,8	30,0
...
991	21,7	22,9	24,1	25,4	26,6	27,8	29,0	30,2
992	21,6	22,8	24,0	25,3	26,5	27,7	28,9	30,1
993	21,6	22,8	24,0	25,2	26,4	27,7	28,9	30,1
994	21,3	22,6	23,9	25,1	26,4	27,6	28,9	30,2
995	21,6	22,8	24,0	25,3	26,5	27,7	29,0	30,2
996	21,6	22,8	24,0	25,3	26,5	27,7	29,0	30,2
997	21,4	22,6	23,9	25,1	26,3	27,5	28,7	29,9
998	21,3	22,5	23,8	25,0	26,3	27,6	28,8	30,1
999	21,5	22,8	24,0	25,3	26,5	27,8	29,0	30,3
1000	20,4	21,8	23,2	24,5	25,9	27,3	28,6	30,0

En la Tabla 3 se recogen un conjunto de valores de $\log K_e$ obtenidos para una temperatura fija, variando el grado de ionización. En la última fila se incluyen también los valores obtenidos previamente mediante el mismo análisis de todo el conjunto de puntos. A partir de los valores obtenidos puede concluirse que los errores acumulados durante el proceso de obtención+transformación de los datos no afectan sensiblemente al valor final, lo que permite justificar cuantitativamente el uso de la metodología *bootstrapping* en las sustancias *humus-like* (y por extensión a las sustancias húmicas); si los errores fuesen considerables los puntos no se ajustarían, o lo harían mal, a los modelos utilizados/desarrollados, lo que obviamente impediría su uso.

Además, independientemente del tamaño del vector elegido, los resultados reproducen la tendencia de aumento de la constante de estabilidad al aumentar el valor de *alfa* impuesta por la desprotonación de grupos funcionales con mayor poder ligante al aumentar el pH (al añadir base fuerte). Utilizando como variable el tamaño del vector puede apreciarse que no existe una tendencia clara de comportamiento válida para todas las condiciones experimentales. Aun cuando exista una disminución de K_e con el número de puntos, esta variación es muy pequeña (0,1 en $\log K_e$) que, sobre todo, si se compara con la magnitud de las desviaciones estándar de los mismos valores. Esto sugiere que puede utilizarse cualquier conjunto de datos, independientemente de su tamaño, lo que permite optimizar los

cálculos utilizando vectores del tamaño más acorde con las necesidades y el tiempo disponible.

Finalmente, al variar el volumen de NaOH añadida (Figura 2), independientemente del número de valores considerados, se destaca un comportamiento creciente de la curva, aun cuando se conserve el orden al variar el número de puntos. Esa variación es idéntica a todas las encontradas en la bibliografía y es una variación atribuida a la desprotonación de las “moléculas” de polielectrolito que permite disponer de más sitios ligantes libres.

Para completar la discusión se han trazado los histogramas de los resultados, que muestran las “distribuciones de constantes” obtenidas (a partir cada uno de sus respectivos conjuntos de vectores de datos de conductividad simulados para las diferentes concentraciones de metal). Aun cuando la forma cualitativa de los diagramas sea la misma, la distribución cuantitativa es muy diferente, variando la altura de la envolvente y el ancho del histograma. Este comportamiento se ha atribuido a la diferente “bondad” de los datos de partida, resultado relacionado con lo ya mencionado sobre las combinaciones de vectores.

Para paliar esta diferencia de número de valores podrían haberse utilizado un mayor número de simulaciones, eligiendo de forma continua hasta obtener en todos los casos el mismo número; sin embargo, se ha optado por conservar fijo el número total de vectores para mantener la coherencia de los resultados. Puede observarse, asimismo, que estas distribuciones siguen la tendencia de las constantes medias; además las envolventes de la distribución van desplazando su máximo hacia valores más altos. Dado que la constante media se asimila al valor de la clase que tiene más elementos, ambas variaciones son, en esencia, la misma y las razones que explican un comportamiento (v.g., el aumento y tipo de sitios ligantes) puede explicar el otro. Esta coincidencia de comportamiento es otro indicio de que dichas constantes no son más que el valor más probable que se obtiene a partir de distribuciones de curvas, tanto experimentales como, en este caso, generadas a partir de ellas.

Tabla 2. Valores de las constantes de estabilidad obtenidos a partir de los vectores generados.

Vector	pendiente R	Log Ke
1	9406.39	4.64
2	8873.10	4.49
3	10104.72	4.68
4	9939.26	4.54
5	10227.50	4.86
6	10618.77	4.61
7	8975.48	4.64
8	9902.32	4.57
9	9488.79	4.46
10	9631.56	4.54
11	9041.64	4.66
12	9682.41	4.55
13	11441.72	4.61
14	9056.64	4.31
15	9776.94	4.85
...
Media:	4.74 ± 0.24	

Tabla 3. Variación de log Ke en función del grado de ionización y el tamaño de los vectores.

Tamaño	0,638	0,675	0,713	0,750	0,788
5	4,75 ± 0,29	4,75 ± 0,18	4,82 ± 0,13	4,95 ± 0,12	5,15 ± 0,13
6	4,74 ± 0,24	4,74 ± 0,14	4,82 ± 0,11	4,95 ± 0,10	5,14 ± 0,11
7	4,72 ± 0,20	4,74 ± 0,12	4,82 ± 0,09	4,95 ± 0,08	5,15 ± 0,08
8	4,69 ± 0,15	4,72 ± 0,09	4,81 ± 0,07	4,94 ± 0,06	5,14 ± 0,07
9	4,70 ± 0,12	4,73 ± 0,08	4,81 ± 0,06	4,95 ± 0,05	5,15 ± 0,06
10	4,69 ± 0,10	4,72 ± 0,07	4,81 ± 0,05	4,94 ± 0,05	5,14 ± 0,05
[TODOS]	4.68	4.72	4.79	4.83	5.03

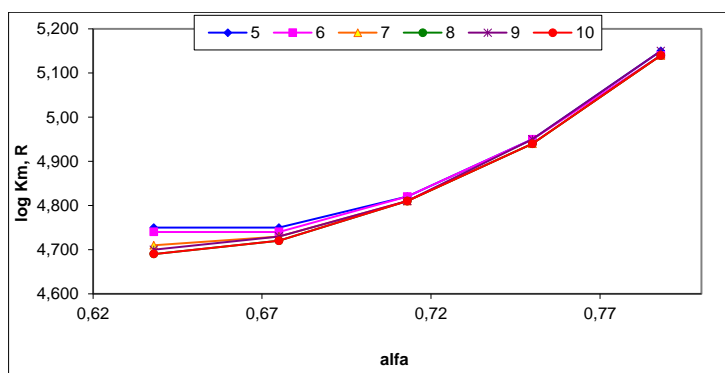


Figura 2. Variación de la constante de estabilidad con el tamaño de los vectores.

En la Tabla 4 se recogen los resultados para el máximo del pico de cada histograma. Las diferencias son, en todos los casos, nulas o muy pequeñas (inferiores a 0,1), lo que permite deducir que el método propuesto aquí sirve perfectamente para calcular constantes de estabilidad medias de complejos de cationes metálicos con ligandos polielectrolíticos aniónicos.

Finalmente, se analizan variaciones producidas por el aumento de la temperatura de trabajo, donde, excepto a 15 °C cuyo valor es notablemente superior, no se aprecia ningún patrón de comportamiento. Sí es destacable la disminución del error estándar obtenido a medida que aumenta el número de valores considerado (Tabla 5).

En general, cuando se analiza la influencia de la temperatura en el comportamiento de las sustancias húmicas y/o *humus-like* suelen obtenerse resultados como éstos. No se conoce la razón exacta para este comportamiento que se ha atribuido a la cancelación mutua de dos tendencias, una observada para la ionización y la otra para la propia complejación.

Con respecto a la primera, cabe esperar un aumento de la ionización con la temperatura, ya que los protones poseen más energía y se liberan más fácilmente; de esta forma quedarían más sitios libres que podrían utilizarse en el acomplejamiento. En el caso de la interacción con los metales, dado que se trata de un equilibrio en el que intervienen también los protones, deben tenerse en cuenta la existencia de dos equilibrios simultáneos, de forma que variará en un sentido o en otro dependiendo de cuales sean sus valores relativos. A este respecto debe tenerse en cuenta que el acomplejamiento implica una disminución de entropía, debida probablemente a una reordenación de la molécula de polielectrolito, disminuyendo su longitud (consideradas como un cilindro) y aumentando su grosor, que a su vez puede

influir el estado de ionización de los grupos ácidos y la interacción electrostática con los cationes metálicos. Estos efectos dependen también de la composición de la muestra y de la fuerza iónica del medio y del pH, por lo que pueden considerarse como responsables del (no) cambio. Esta interpretación se corrobora con los resultados de las entalpías y entropías calculados a partir de valor medio de las constantes de estabilidad (Tabla 6). Los resultados obtenidos son inferiores a los medidos de la interacción entre un catión y un ácido fúlvico, lo cual es coherente con el menor grado de humificación.

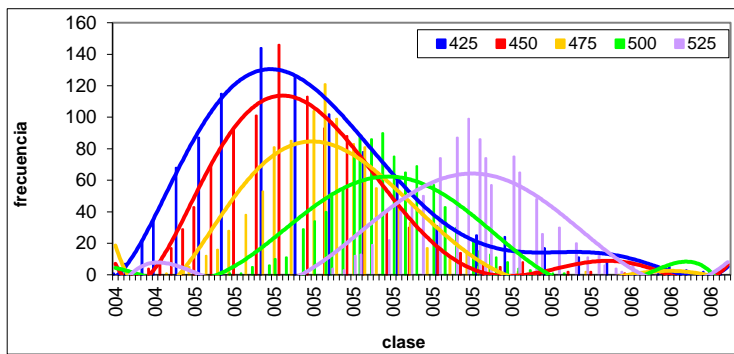


Figura 3. Histogramas de la distribución de las constantes de estabilidad (grado de ionización).

Tabla 4. Valor del máximo de los histogramas de distribución de las constantes de estabilidad.

Valores	0,638	0,675	0,713	0,750	0,788
5	4.70	4.74	4.83	4.97	5.13
6	4.73	4.73	4.79	4.92	5.13
7	4.67	4.68	4.83	4.95	5.16
8	4.68	4.71	4.80	4.95	5.15
9	4.69	4.71	4.81	4.94	5.14
10	4.68	4.72	4.81	4.94	5.15
TODOS	4.68	4.72	4.79	4.83	5.03

Tabla 5. Variación de la constante de estabilidad con la temperatura y el tamaño de los vectores.

Vector	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
5	5,62 ± 0,33	4,04 ± 0,14	4,75 ± 0,29	4,79 ± 0,15	4,45 ± 0,14
6	5,64 ± 0,30	4,03 ± 0,11	4,74 ± 0,24	4,78 ± 0,13	4,45 ± 0,11
7	5,62 ± 0,23	4,02 ± 0,10	4,72 ± 0,20	4,77 ± 0,10	4,44 ± 0,10
8	5,59 ± 0,19	4,01 ± 0,07	4,69 ± 0,15	4,76 ± 0,09	4,53 ± 0,06
9	5,59 ± 0,15	4,02 ± 0,06	4,70 ± 0,12	4,77 ± 0,07	4,43 ± 0,06
10	5,58 ± 0,13	4,01 ± 0,05	4,69 ± 0,10	4,76 ± 0,06	4,42 ± 0,05

Tabla 6. Parámetros termodinámicos de acomplejamiento (a partir de vectores simulados).

Valores		n = 5	n = 6	n = 7	n = 8	n = 9	n = 10
0.58	dH	16,99	19,38	17,99	17,67	17,98	17,68
	dS	2,66E02	2,55E02	2,30E02	2,38E02	2,30E02	2,38E02
0.63	dH	29,70	29,02	30,42	29,39	29,05	29,73
	dS	1,30E02	1,08E02	1,56E02	1,26E02	1,13E02	1,37E02
0.66	dH	45,71	49,78	49,08	47,71	47,02	47,02
	dS	6,24E02	7,62E02	7,41E02	6,98E02	6,73E02	6,75E02

BIBLIOGRAFÍA

- Cleven R. (1994). "Interaction heavy metal/poliacid; an electrochemical study of the binding of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) to polycarboxylic and humic acids", *Tesis Doctoral*, University of Wagenigen (Holanda).
- González M. (2003). "Interacción de sustancias *humus-like* con cationes metálicos". *Tesis Doctoral*, Universidad de Vigo (España).
- Lyubartsev A.P. y Nordenskiöld L. (2002). "Computer Simulations of Polyelectrolytes", *Handbook of Polyelectrolytes and their Applications*, S. K. Tripathy, J. Kumar y H. S.Nalwa (eds.), Vol. 3, *Chapter 11*, pp. 309-326, American Scientific Publ., Los Angeles.
- Senesi N., Miano T., Provenzano M. y Brunetti G. (1988). "Chemical and spectroscopic comparative characterization of some I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origin", *Abstract of International Humic Substances Society Fourth International Meeting*.
- Stevenson F.J. (1982). "Humus Chemistry", pp. 24-27, 188-190, 213, 327-328, 291, 359, John Wiley & Sons, Nueva York.
- Vasconcelos M.T., Machado A. y Rey F. (1996). *Anal. Química Int. Ed.*, 92: 2-43.
- Vasconcelos M.T.S.D., Santos A.P.L.M. y Machado A.A.S.C. (1989). *Sci. Tot. Environ.*, 48: 81-82.

ESTABILIZACIÓN MEDIANTE COMPOSTAJE DE BIOSOLIDOS DE UNA DEPURADORA DE AGUAS SERVIDAS, IX REGION, CHILE.

Itilier Salazar Q. y Cristina Rivas R.

Instituto del Medio Ambiente, Universidad de la Frontera, Francisco Salazar 01145, Temuco, Chile. E-mail: itilier@ufro.cl.

Stabilization by means of composting of biosolids of plants of wastewater treatment, IX Region , Chile

Abstract

The wastewater treatment constitutes a measure to solve the serious problem of contamination of the courses of natural waters; for the same reason in Chile plants of wastewater treatment are building in all the important cities of the country, system that, inevitably, he/she brings I get the generation of muds or biosolids depending on the technology used in the treatment. For such a reason he/she has been carried out this Work with the purpose of stabilizing the biosolids coming from the plant of wastewaters of the city of Vilcun, (IX Region, Chile) through composting.

Static piles were used ventilated for the composting for 96 days, being a compost that fulfilled the Normative Chilean for compost and, according to this, it was classified as A. it was observed during the composting process an increase in the temperature until the 60 °C to fall later on until the ambient temperature. Parallely, it was measured the increase of the production of CO₂ and the rising decrease at the end of the process. Also at the end of the process 90 NMP was measured by gram of dry matter of fecal coliforms, being the initials of 8×10^7 NMP g⁻¹ of dry matter.

*Of the presented results you can conclude that the technique of the composting was adapted to stabilize the biosolids coming from the Plant of Wastewaters Treatment of the city of Vilcun, (IX Region, Chile) and that the obtained compost completed, with the Normative NCH 2880 of the Instituto Nacional de Normalization, (Chile).
Key words: Biosolids, Stabilization of the mud, Compost, Environmental Contamination.*

Introducción

El mayor volumen de aguas servidas, corresponden a aquellas que son propias de la vida del ser humano como la limpieza, preparación de alimentos y necesidades fisiológicas. Se calcula que cada persona consume 200 litros diarios para satisfacer estas necesidades. Estas aguas servidas contienen, por ende, los residuos propios de la actividad humana, parte de estos residuos son materia que consume o demanda oxígeno para su oxidación, como material fecal, restos de alimentos, aceites y grasas; otra parte son detergentes, sales, sedimentos, material orgánico no biodegradable y también microorganismos patógenos. La materia orgánica biodegradable y algunas sales inorgánicas son nutrientes para los microorganismos. Las aguas servidas se denominan también aguas negras o municipales y como es sabido se vierten en los sistemas de alcantarillado que las conducen, en la inmensa mayoría de los casos en Chile, a los cuerpos de agua, mar, lagos y/o ríos, produciendo, por lo tanto, la contaminación de estas aguas naturales.

En este sentido, el tratamiento de las aguas residuales juega un rol importante en todo el proceso de descontaminación de los cuerpos de agua, ya que en nuestro país se están construyendo plantas de tratamiento para cumplir con las políticas ambientales, lo cual será beneficioso para muchos cursos fluviales, pero que, sin embargo, traerá un nuevo problema ambiental, que es la generación de lodos.

En Chile, la falta de experiencias en la gestión de lodos, la falta de un marco normativo definitivo, unido a la casi inexistencia de rellenos sanitarios que cumplan con los estándares técnicos y ambientales adecuados, hace que la búsqueda de un destino sustentable para este subproducto del tratamiento de las aguas se transforme en una experiencia de final incierto. (Leppe y López, 2002).

En este trabajo se utilizó el proceso de compostaje para estabilizar los lodos generados en la Depuradora de Aguas Servidas de la ciudad de Vilcún, permitiendo la obtención de un compost que cumple las normas vigentes, lo que permitirá su utilización como fertilizante en programas de mejoramiento y recuperación de suelos para fines agrícolas, hortícolas y forestales de la IX Región.

Materiales y métodos

La tecnología que se utilizó para el compostaje de los lodos provenientes de la Planta de la depuradora de Aguas Servidas de Vilcún fue la de *Pilas Estáticas Ventiladas* por ser una metodología relativamente simple, muy económica y la más utilizada. El biosólido se amontona sobre el suelo aislado por una cubierta de polietileno para evitar las mezclas con piedras y pastos existentes en la base del terreno, sin comprimirlo en exceso, siendo muy importante la forma y medida de la pila (Costa y col. 1995).

Las medidas de la pila fueron: 1,00 m de altura, por 2,00 m de anchura y 2,00 m de largo. La sección de la pila construida fue triangular, recomendándose igualmente construir pilas trapezoidales al contar con mayor volumen de lodo.

Las pilas son ventiladas por convección natural. El aire caliente que sube desde el centro de la pila crea un vacío parcial que aspira el aire de los lados (Fig 1).

Una vez constituida la pila, la única gestión necesaria fue el volteo con una horqueta. Diariamente se realizan controles de temperatura, no así de la humedad, la que se midió cada cinco días.

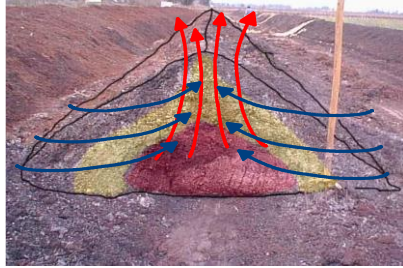
El proceso se realizó por 96 días, obteniéndose un producto estable.

Es importante tener en claro que el proceso de compostaje finaliza en el momento en que la temperatura se vuelve constante, luego de lo cual se deja reposar unos días más para dar paso al proceso de maduración, que puede considerarse como el complemento final del proceso de fermentación, disminuyendo la actividad metabólica, con lo cual cesa la demanda de oxígeno, por ende, permite alcanzar en el seno de la masa de materia orgánica el equilibrio biológico deseado.

Los coliformes fecales se determinaron por la metodología de tubos múltiples para NMP/g materia seca según la NCh2313/22. Of 95

La evolución de CO₂ se midió en un frasco hermético de 1,00 L para cada experiencia. El CO₂ se atrapó con NaOH 0,1N y se tituló con HCl 0,1 N utilizando fenolftaleína como indicador.

Figura 1.- Circulación de aire en una pila.



Resultados y discusión

La mezcla inicial se encuentra a temperatura ambiente, pero debido a la actividad metabólica de los microorganismos aumentó su temperatura sobre los 40 °C alcanzando la etapa mesofílica al segundo día de iniciado el proceso (Fig. 2). Al cabo de cinco días se alcanzó la etapa termofílica, manteniéndose una temperatura sobre 60 °C, durante 5 días, tiempo suficiente para eliminar los microorganismos patógenos y las semillas de malas hierbas.

Como se observa en la Tabla 1 el recuento de coliformes fecales en el lodo desaguado de la Depuradora de Aguas Servidas de Vilcún, está muy por sobre la norma lo que no permite clasificarlo siquiera como lodo clase B, luego del compostaje, los resultados de los análisis de coliformes fecales permiten que cumplan ampliamente con los requisitos microbiológicos de tolerancia de patógenos establecidos en la Norma Chilena para compost (Sadzawka, 2004).

Se observó en la Figura 3 una producción acumulada de 16.4 µg C-CO₂/g m.s. el día uno del proceso de compostaje y en el décimo día de 22.8 µg C-CO₂/g m.s., denotando que a medida que transcurre el proceso aumenta considerablemente la cantidad de microorganismos en el sistema, los que al respirar consumen oxígeno y liberan CO₂, hecho relacionado directamente con el aumento de

temperatura en la etapa termófila del proceso. Seguidamente, a medida que transcurre el proceso, la actividad metabólica disminuye por lo que la cantidad de oxígeno necesario para la respiración de los microorganismos se aminora y por consiguiente disminuye la producción de CO₂.

Figura 2.- Registro de temperatura durante el compostaje.

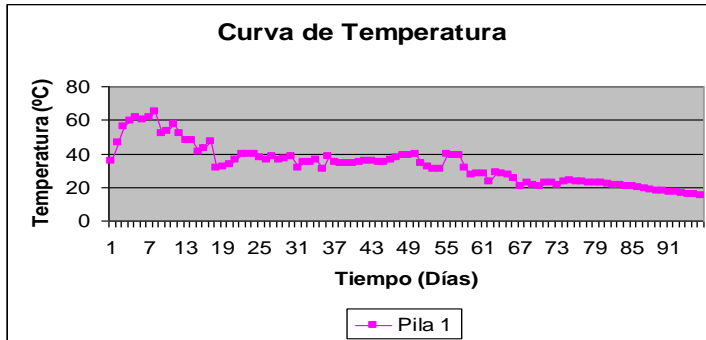
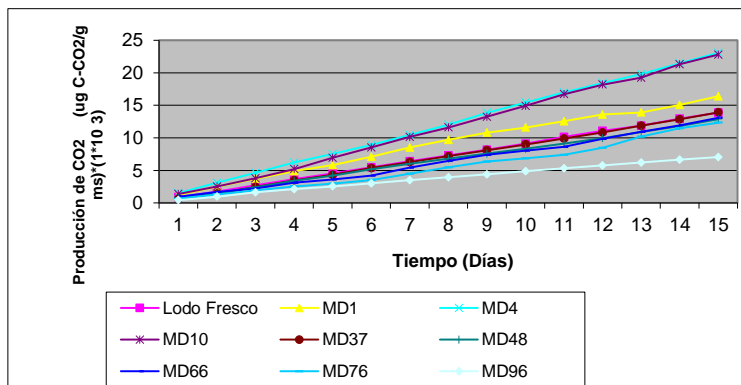


Tabla 1.- Análisis de coliformes fecales durante el compostaje.

Biosólido desaguado	Pila compostaje día 1	Pila compostaje día 76	Pila compostaje día 96
8·10 ⁷ NMP/g m.s	2.3·10 ⁷ NMP/g m.s	2·10 ³ NMP/g m.s	90 NMP/g m.s

Figura 3.- Producción acumulada de CO₂ en el Lodo Fresco y en el proceso de compostaje.



Conclusiones

El compost obtenido se considera maduro pues cumplió los requisitos exigidos por la NCh 2880 del Instituto Nacional de Normalización, relacionados con la Relación C/N, Evolución de CO₂ y de Germinación de Berros.

El producto obtenido se encuentra inertizado, cumpliendo los parámetros microbiológicos exigidos, por lo que es permitido afirmar que el proceso de compostaje como método de inertización y el compost que se obtiene es plenamente confiable con los requerimientos de la agricultura.

Los resultados de este estudio dan cuenta que tratamientos de estabilización, como el compostaje, contribuyen a estabilizar los lodos biológicos y obtener finalmente un producto de uso extenso para fines de recuperar suelos y aumentar la productividad y calidad de estos.

El uso de compost para aplicación en suelos reduce el riesgo de lixiviación de nitratos.

El compost está en condiciones de reemplazar abonos de aplicación directa tales como guanos de gallina, pavo y cerdo, que contienen elementos contaminantes y genera un impacto de olor considerable.

El saneamiento de las Aguas Servidas de la Novena Región puede posibilitar la generación de una nueva actividad económica, destinada a la fabricación de compost, con lo cual se reciclan nutrientes contenidos en los lodos y otros materiales

Agradecimientos

Fondo Nacional de Desarrollo Regional, FNDR, Código BIP 300068004-0. IX Región de la Araucanía (Chile).

Bibliografía

- Leppe, A., López, A. y Nelson, P. (2002). Buscando su destino. *InduAmbiente* 57:67-70.
- Sadzawka, A. (2004). Requisitos analíticos del compost y de las materias primas para compostaje, según la Norma Chilena 2880. Instituto de Investigaciones Agropecuarias, CRI La Platina, La Pintana, Santiago.
- Costa, F., García, C., Hernández, T. y Polo Sánchez, A. (1995). *Compostaje. Residuos Orgánicos Urbanos. Manejo y Utilización*. 2º Edición CSIC. Murcia. España. Pp. 61.91.

LA MATERIA ORGÁNICA COMO BIOINDICADOR AMBIENTAL DE LA INFLUENCIA DEL MANEJO SOBRE LAS PROPIEDADES DE SUELOS DE LA AMAZONÍA PERUANA

Sales-Dávila B.^{1,2}, González-Vila F.J.¹, González-Pérez J.A.¹, Knicker H.³, Terán A.¹, de la Rosa J.M.¹, Verdejo-Robles T.¹, Polvillo O.¹, González-Vázquez R.¹

¹Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS-CSIC). Av. Reina Mercedes nº 10, 41080 Sevilla (España).

²Estación Experimental Agraria Pucallpa, Instituto Nacional de Investigación y Extensión Agraria (EEAP-INIA, Perú).

³Lehrstuhl für Bodenkunde, Technische Universität München, 85350 Freising-Weihenstephan (Alemania).

The organic matter as environmental biomarker to identify the influence of management practices on the properties of representative Amazonian soils

Abstract

In this communication an assessment of the influence of different agroforestry practice on the C storage capacity of soils and therefore on the mechanisms and processes that influence the accumulation and stabilization of refractory OM forms from representative ecosystems of the Ucayali regions (Perú) is carried out. Due to the relatively recalcitrant character of soil C-forms for hundred to thousands of years, soil C sequestration can play an invaluable role in controlling the concentration of CO₂ in the atmosphere, thus contributing to mitigate global warming and hence climatic change. Thus, the main objective of this work is to study the quantity and quality of the different organic matter forms of the soils from the Ucayali Region (Amazonian of Peru). The soils were sampled at two different depths (0-20 cm and 20-40 cm) and subjected to routine preparation (dryness by lyophilization, milling and sieving) for the successive analysis. This analysis includes the extraction and determination of lipids content and the isolation of humic substances. The experimental approaches used for the molecular characterization of the HA fractions includes the use of CPMAS ¹³C NMR spectroscopy (Bruker DSX 200; spinning speed 6.8 kHz; contact time 1 ms; pulse delay 0.4 s) and flash pyrolysis (Frontier Lab, microfurnace at 600 °C) in connection with GC-MS. Certain management practices seem to increase the accumulation of OM in Amazonian soils, which is particularly reflected by the high OM contents in the subsoil. This is an interesting environmental characteristic and an indication of the potential capacity for sequestration of stable forms of C in particular ecosystems. It has been proved that the structural characteristics of the HA from the soils studied, as seen by their spectral features and their behaviour against pyrolysis, and the determination of the lipids content is a valid experimental approach to determine the influence of management practices on the SOM quality.

Key words: Soil organic matter (SOM), humic acids, lipids, Amazonian soils, CPMAS ¹³C-NMR, Pyrolysis-GC-MS

Introducción

El suelo contiene la mayor cantidad de C de la superficie de la tierra (2.157-2.293 Pg; Pg = 10¹⁵ g), del cual el 70 % está en forma de C orgánico y el resto corresponde a C en forma de carbonatos (Batjes 1996). Concretamente, el C orgánico del suelo es el doble del presente en la atmósfera (760 Pg) y de dos a tres veces mayor que el de todos los organismos vivos en el conjunto de ecosistemas terrestres (Prentice et al. 2001, Post et al. 1990). De esta manera, pequeñas desviaciones en la cantidad o "calidad" de la materia orgánica del suelo (MOS) pueden tener efectos sobre el balance global de C y por tanto sobre el cambio climático.

Los ecosistemas amazónicos están considerados como uno de los principales sumideros de CO₂ atmosférico. Sin embargo, el potencial de almacenamiento de C en sus suelos y sedimentos está siendo negativamente afectado por sistemas de usos poco adecuados. En particular, las actividades de deforestación y la quema incontrolada de bosques no sólo están afectando gravemente a la conservación de la biodiversidad del planeta y al incremento de gases con efecto invernadero, sino que conducen a una importante reducción del potencial de secuestro de C (Arévalo et al. 2002).

Actualmente se dispone de escasa información sobre el potencial de secuestro de C de los suelos de la Amazonía Peruana, y sobre la influencia de las distintas prácticas agrícolas y forestales sobre esta propiedad. Por este motivo, la adquisición de esta información, dada su importancia para la gestión de los recursos no renovables del Perú, constituye el principal objetivo de este trabajo.

Para alcanzar dicho objetivo se han analizado las concentraciones y composición de las diferentes formas de materia orgánica (MO) presentes en suelos de la Amazonía Peruana (Región de Ucayali), sometidos a diferentes prácticas de manejo. Las hipótesis de partida del presente trabajo son, por un lado, i) que la cantidad y “calidad” de la Materia Orgánica del Suelo (MOS) puede modificarse mediante prácticas adecuadas de manejo de suelos, y ii) que el conocimiento de la MOS, y de la fracción de AH en particular desde un punto de vista estructural, suministra información sobre los mecanismos y procesos que inciden en la acumulación y estabilización de formas refractarias de MO.

Materiales y métodos

Las muestras analizadas corresponden a suelos de la Región de Ucayali (Amazonía peruana) (Figuras 1a y 1b), sometidos a diferentes prácticas agroforestales y con diferentes cubiertas de vegetación. De los 30 suelos muestreados, para el presente estudio se han seleccionado 5 de ellos, representativos de diferentes vegetaciones y usos agrícolas y/o forestales. Las muestras de los suelos seleccionados fueron tomadas a diferentes profundidades (0-20 cm y 20-40 cm) y sometidas a preparaciones rutinarias (secado por liofilización, molienda y tamizado) antes de determinar parámetros globales de caracterización fisicoquímica (pH, CEC, contenidos en MO y carbonatos, textura, etc.), y proceder a la extracción y análisis de la composición de lípidos, y al aislamiento de las sustancias húmicas. La caracterización molecular de las fracciones de ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (AF) se ha llevado a cabo mediante técnicas espectroscópicas (FT-IR y RMN de ¹³C en estado sólido) y Pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas (Py-GC-MS). El análisis de la composición de lípidos se realizó por GC-MS.

Tabla 1 muestra las características de los suelos seleccionados para el estudio, que pertenecen a los órdenes Entisol y Ultisol, incluyendo la unidad fisiográfica a la que pertenecen y los contenidos de M.O. total y de lípidos totales.

Tabla 1. Principales características de los suelos seleccionados para el estudio.

Código	Profundidad (cm)	Unidad Fisiográfica	Orden	Práctica Agrícola & Vegetación	Lípidos totales (%)	M.O. Total (%)
RMVAMM-1	0-20	Restinga Media	Entisol	Maíz-maíz	0.52	2.05
RMVAMM-2	20-40				0.02	0.93
RMAPFF-1	0-20	Restinga Media Alta	Entisol	Frijol-Frijol	0.05	2.58
RMAPFF-2	20-40				0.04	1.88
TMK21-1	0-20	Terraza media	Ultisol	Pasto natural	0.16	2.45
TMK21-2	20-40				0.04	1.33
TACV2NR-1	0-20	Terraza Alta	Ultisol	Aguajal	0.12	3.39
TACV2NR-2	20-40				0.04	2.10
TAVHE-1	0-20	Terraza Alta	Ultisol	Tahuarí amarillo, estoraque, capirona, caoba	0.10	2.00
TAVHE-2	20-40				0.03	1.39

Resultados y discusión

La Figura 2 muestra los espectros de NMR en estado sólido de los AH aislados de cada suelo a diferentes profundidades. Las asignaciones de las distintas bandas de los espectros de ¹³C NMR de los materiales húmicos (Preston y Ripmeester, 1982; Hatcher et al., 1983; Preston, 1996; Skjemstad et al., 1997) se presentan en la Tabla 2.

Los valores de integración de las regiones correspondientes a C en C=C (220-160 ppm), unidades C=C aromáticas sustituidos o no (160-110 ppm), en C-O alquil de polisacáridos (110-60 ppm), en unidades de lignina con grupos OCH₃ y aminoácidos (60-45 ppm) y en estructuras alifáticas (45-0 ppm), se presentan en la Tabla 3.

Figura 1a. Ubicación de la Región de Ucayali (Perú).

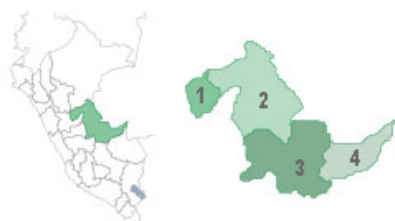


Figura 1b. Región de Ucayali.



Tabla 2. Asignaciones estructurales para los principales desplazamientos químicos en los espectros de ^{13}C NMR de AH.

Desplazamiento químico (ppm)	Asignaciones
190-220	Carbonos de quinonas, cetonas, aldehídos
190-160	Carbonos de carbonilos, carboxilos, ésteres y amidas (péptidos)
160-140	Carbonos aromáticos sustituidos por grupos funcionales con O ó N, enlaces $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}$ sustituido a C-alifático excepto CH_3 ; subunidades fenólicas y aril-éter de la lignina y taninos
140-110	C_{ar} sustituido por grupos alquílicos y formando puentes C-H; carbonos internos de C_{ar} condensado, C_{ar} no sustituido; carbonos en $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ orto a $\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$ estructuras aromáticas (ligninas, taninos) y olefinas
110-90	Carbonos anoméricos de polisacáridos
90-60	Carbonos alifáticos sustituidos; C sustituidos por OH, O y N en polisacáridos y aminoácidos; éteres alifáticos distintos a grupos metoxi o etoxi
60-45	Carbonos de los sustituyentes de la lignina, aminoácidos y aminoazúcares
45-0	Carbonos alifáticos no sustituidos; C en CH_2 en hidrocarburos de cadena larga saturados; C en CH y CH_2 unidos a anillos aromáticos; C en CH_2 en grupos alicíclicos y etilo, C alifático de péptidos, C en CH_3

Tabla 3. Cuantificación de las diferentes regiones de los espectros de ^{13}C -NMR en estado sólido de los AH.

Código	220 – 160ppm		160 – 110ppm		110 – 60ppm		60 – 45ppm		45 -0ppm	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
RMVAMM	15,0	9,7	24,9	22,2	22,7	25,8	11,6	13,0	25,3	28,9
RMAPFF	18,4	19,6	26,2	30,2	21,1	18,4	10,3	9,0	23,9	22,5
TMK2I	12,3	11,8	17,4	20,8	29,5	25,7	11,2	12,4	29,1	29,0
TACV2NR	18,8	16,1	26,0	37,9	21,2	19,4	8,8	8,0	24,6	18,2
TAVHE	13,2	8,1	21,2	16,8	27,0	36,4	12,0	13,5	26,1	24,8

Del análisis de los espectros destacan los siguientes resultados:

- Se observan pocas diferencias entre los espectros de los AH aislados en el horizonte más superficial de los Entisoles, lo que indica que las diferentes prácticas agrícolas (maíz-maíz vs. Frijol-Frijol) tienen poca influencia en la naturaleza química de la macromolécula húmica. Sin embargo, sí se observan algunas diferencias destacables de tipo cuantitativo entre los espectros de los AH aislados a diferentes profundidades, que no son coincidentes entre ambos suelos. Así, en RMVAMM el AH del subsuelo tiene menor contenido en grupos carboxílicos y mayor alifaticidad, mientras en RMAPFF destaca la mayor aromaticidad del AH del subsuelo frente al del horizonte superficial.

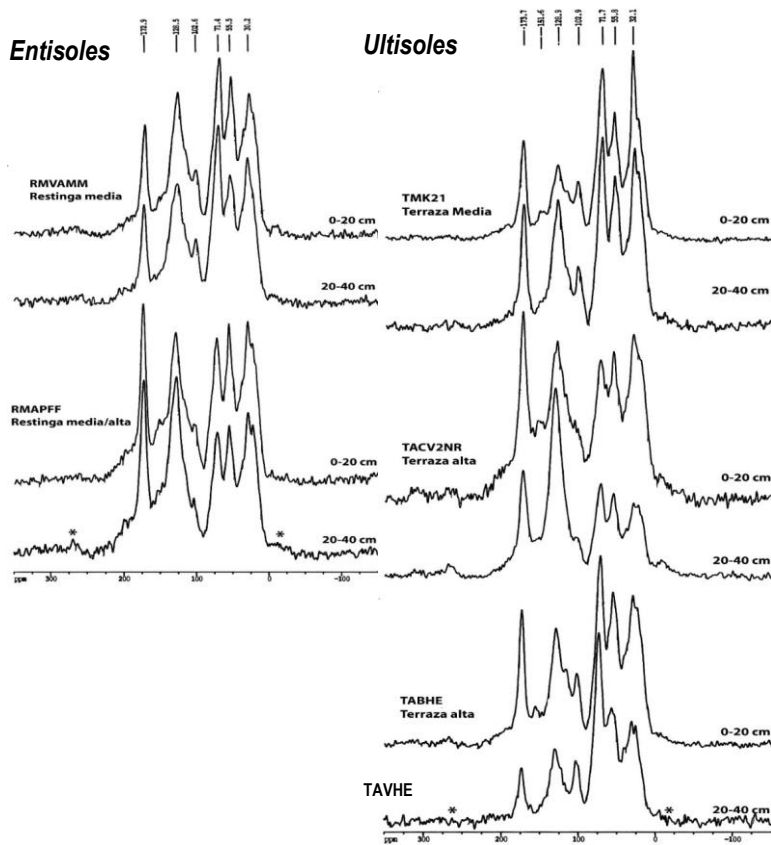
- Las características espectrales de los AH aislados de los Ultisoles presentan diferencias más señaladas. Las más destacadas son las siguientes: i) la aromaticidad de los AH de la Terraza media con pasto natural es menor que la de los AH de los suelos forestales de las terrazas altas, ii) comparando entre los AH a diferentes profundidades se observan pocas diferencias entre los AH de la Terraza media con pasto natural, y un comportamiento divergente entre los AH de las terrazas altas, particularmente respecto de la aromaticidad (notable incremento en TACV2NR) y el contenido en polisacáridos (notable incremento en TAVHE).

En las Figuras 3 y 4 se muestran los cromatogramas de ion total de los productos de Pirólisis (pirogramas) de las muestras de AH estudiadas.

Del análisis de los pirogramas cabe destacar los siguientes resultados:

- Se observan diferencias importantes entre los distintos pirogramas, pero en todos los casos dominan los metoxifenoles derivados de la lignina, indicativos de la influencia de la vegetación en el proceso de formación de los AH, como corresponde a materiales húmicos aislados de suelos de cultivo.
- En general, los fragmentos de pirólisis en los AH aislados a menor profundidad son más numerosos y abundantes, característica especialmente destacable al comparar los dos AH aislados de los Ultisoles de las Terrazas altas.

Figura 2. Espectros de NMR de ^{13}C en estado sólido de los AH seleccionados.



La Tabla 4 recoge resumidamente los resultados obtenidos del estudio de composición de la fracción lipídica, señalándose únicamente la presencia (X) o no de las principales familias de compuestos detectadas en los dos horizontes de los suelos estudiados.

Los resultados indican que la composición de la fracción lipídica, sensible a factores ambientales y a cambios en la vegetación, varía con la naturaleza del suelo (Entisoles vs. Ultisoles), y con las prácticas de manejo a las que han estado sometidos. Estas diferencias (no mostradas aquí) afectan particularmente a las familias de alcoholes, esteroides, isoprenoides, compuestos aromáticos y cicloalcanos, mientras que en otros compuestos las variaciones son principalmente de tipo cuantitativo, o bien afectan a los patrones de distribución de las series homólogas.

Comentado [JFGL1]:

Figura 3. Pirogramas de AH de Entisoles seleccionados.

Figura 4. Pirogramas de AH de Ultisoles seleccionados.

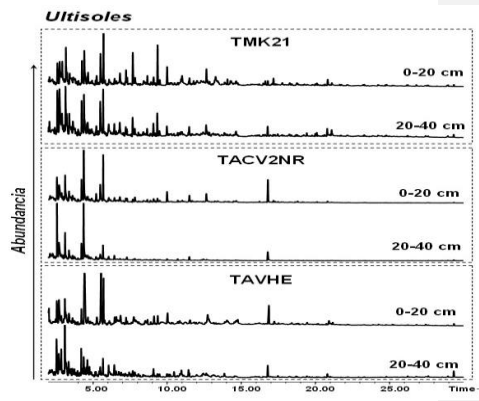
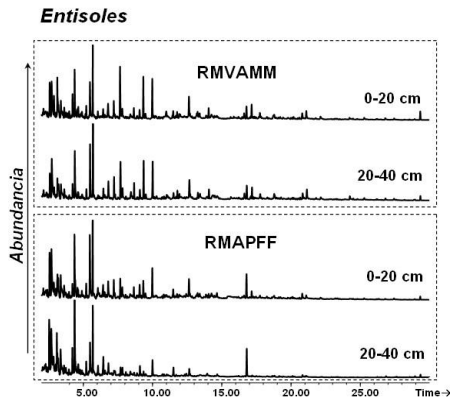


Tabla 4. Familias de compuestos químicos presentes en la fracción lipídica

Nº	Familias de Compuestos	RMVAM-M (Entisol)		RMAPF-F (Entisol)		TMK21 (Ultisol)		TACV2NR (Ultisol)		TAVHE (Ultisol)	
		0-20	20-40	0-20	20-40	0-20	20-40	0-20	20-40	0-20	20-40
1	n-Alcanos	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
2	Alcanos ramificados	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
3	Acidos Grasos Saturados	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
4	Acidos Grasos Insaturados	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
5	Alcoholes	X	X			X	X			X	X
6	Alquenos	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
7	Esteroides					X	X				
8	Compuestos Aromaticos	X	X	X	X	X	X			X	X
9	2-Cetonas	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
10	Isoprenoides	X	X					X	X	X	X
11	Cicloalcanos					X	X			X	X

Conclusiones

De los datos presentados pueden extraerse las siguientes conclusiones preliminares:

- Determinadas prácticas de manejo agrícola de suelos típicos de ecosistemas de la Amazonía peruana son favorables a la acumulación edáfica de materia orgánica (MOS). Esta acumulación de formas de C es más patente en la zona más superficial del suelo, aunque también se observa en las zonas más profundas. Este almacenamiento de C en profundidad constituye una propiedad de gran interés medioambiental pues indica una cierta capacidad para secuestrar C. No obstante, como dicha capacidad de secuestro de C se indica principalmente por la "calidad" de la MOS y no por los contenidos totales, es necesario conocer la distribución cuantitativa y la composición de las diferentes formas de MOS presentes en los suelos.
- Se ha comprobado que el estudio de las características estructurales de los ácidos húmicos (AH) aislados de dichos suelos es una aproximación experimental válida para determinar distintos grados de calidad de la MOS de los mismos. Dichas características, analizadas por métodos espectroscópicos y degradativos, reflejan diferencias significativas dependientes del tipo de suelo y el manejo al que ha sido sometido.
- La identificación diferencial de grupos carboxilos en las zonas más superficiales de algunos de los suelos indican que parte del C del suelo proviene de procesos de combustión. La importancia de ciertas prácticas agrícolas de uso común en la zona, como quemas de restos de cultivo, pueden tener cierta importancia en los fenómenos de secuestro de formas estables de C en el suelo.

Bibliografía

- Arévalo, L.A., Alegre, J.C., Palm, C., 2002. Determinación de las reservas totales de carbono en los diferentes sistemas de uso de la tierra en Perú. *Manual. ICRAF-CODESU-INIA-INRENA*. pp. 3-20.
- Batjes, N.H. 1996. Total carbon and nitrogen in the soils of the world. *European J. Soil Sciences* 47: 151-163.
- Hatcher, P.G., Breger, I.A., Dennis, L.W., Maciel, G.E., 1983. Solid-state ^{13}C NMR of sedimentary humic substances; new revelations on their chemical composition. En: *Aquatic & Terrestrial Humic Material*. Eds. R.F. Christman y E.T. Gjessing. Cap. 3, Ann Arbor. Michigan.
- Post, W.M., Peng, T.H., Emanuel, W.R., King, A.W., Dale, V.H. y De Angelis, D.L. 1990. The global carbon cycle. *American Scientist* 78: 310-326
- Prentice, I.C., Farquhar, G.D., Fasham, M.J.R., Goulden, M.L., Heimann, M., Jaramillo, V.J., Khesghi, H.S., Le Quéré, C., Scholes, R.J. y Wallace, D.W.R. 2001. The Carbon Cycle and Atmospheric Carbon Dioxide. En: *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. (eds. Houghton J.T., Ding Y., Griggs D.J., Noguier M., van der Linden P.J., Dai X., Maskell K., Johnson C.A.). Cambridge University Press, Cambridge, NY, USA.
- Preston, C.M. y Riepmeester, J.A., 1982. Application of solution and solid-state ^{13}C NMR to four organic soils, their humic acids fulvic acids, humins, and hydrolysis residues. *Can. J. Spectroscopy* 27, 99-105
- Preston, C.M., 1996. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. *Soil Sci.* 161, 144-166
- Skjemstad, J.O., Clarke, P., Golchin, A., Oades, J.M., 1997. Characterization of soil organic matter by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. En: *Driven by Nature: Plant Litter Quality and Decomposition*. Vol. 20 Edt. Cadisch, G, Giller, K. E., CAB. Intemational, Wallingford. UK. 253-271.

ADSORCIÓN Y DESORCIÓN SIMULTÁNEA DE METALES PESADOS EN EL HORIZONTE SUPERFICIAL DE UN PODSOL HAPLICO Y UN HISTOSOL FÍBRICO

Vega, F.A.; Covelo, E.F.; Andrade Couce, M.L.

Departamento de Biología Vegetal y Ciencia del Suelo. Facultad de Ciencias. Universidad de Vigo. Lagoas. Marcosende. Vigo 36310. ESPAÑA. E-mail: florav@uvigo.es.

Simultaneous sorption and desorption of heavy metals on a haplic Podsol and a fibric Histosol

Abstract

Soils components like clay minerals, oxides and organic matter contents play an important role in heavy metal sorption and retention. Two soils with high organic matter content were selected, one Haplic Podsol with 125.37 g kg⁻¹ of organic matter and a Fibric Histosol with 150.43 g kg⁻¹. Sorption and desorption experiments with six heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) were made to determine sorption and retention isotherms in these soils and their selectivity sequences by means of distribution coefficients. Pb > Cu > Cr > Cd > Ni > Zn is the sorption selectivity sequence of Haplic Podsol and Pb > Cu > Cr > Cd > Zn > Ni is its retention selectivity sequence. Fibric Histosol sorption selectivity sequence is Cr > Pb > Cu > Cd > Ni > Zn and its retention selectivity sequence is Cr > Pb > Cu > Cd > Ni > Zn. Pb and Cu are the metals adsorbed and retained in higher amounts on Haplic Podsol due to their high organic matter content. Cr is the first metal in sorption and retention selectivity sequences of Fibric Histosol due to their mineralogical clay fraction. Cd, Ni and Zn are the metals sorbed and retained in lesser amounts on both studied soils.

Key words: sorption, desorption, organic matter, heavy metals, Kd, selectivity sequence

Introducción

Los metales son componentes naturales de los suelos. Sin embargo, en las últimas décadas, han tenido lugar grandes cambios en el contenido total de metales pesados en la superficie terrestre (Förstner, 1995). Las actividades industriales, los fertilizantes y el uso de lodos residuales, así como los vertidos de diversos tipos de efluentes industriales y urbanos en los suelos pueden dar lugar a importantes aportes de metales pesados. Ello puede conducir a una elevada acumulación, o a lixiviación de iones metálicos, contaminando las aguas superficiales y subsuperficiales.

La concentración de la solución del suelo, y por lo tanto la biodisponibilidad o toxicidad de los metales pesados, están controladas por reacciones de adsorción-desorción en la superficie de los materiales coloidales del suelo que, a su vez, están reguladas por diversos mecanismos: adsorción en componentes húmicos y superficies minerales (intercambio iónico, adsorción específica); difusión en las estructuras minerales primarias y secundarias y precipitación como carbonatos, hidróxidos, fosfatos. El término adsorción se utiliza operacionalmente para describir la retención de metales por la fase sólida del suelo a partir de los presentes en la solución (Hooda y Alloway, 1994; Chen et al., 1997), incluyendo en este término cualquier mecanismo de retención que controle la disponibilidad y movilidad.

La materia orgánica del suelo es una mezcla de restos vegetales y animales en distintos estados de descomposición, así como de sustancias sintetizadas química y biológicamente. Este material tan complejo se puede clasificar, de forma muy sintética, en sustancias húmicas y no húmicas. Las más estables en suelos son las sustancias húmicas formadas por ácidos húmicos, fúlvicos y humina.

La materia orgánica del suelo es un componente esencial para la adsorción y retención de metales pesados, tanto por su elevada superficie específica como porque posee grupos funcionales y bases de Lewis, que pueden adsorber o formar enlaces químicos con metales pesados (Elliott et al., 1986; Sauvé et al., 1998). La cantidad adsorbida aumenta con el contenido de materia orgánica y los distintos iones metálicos compiten entre sí por los lugares de adsorción (Kerndorff y Schnitzer, 1980; Sauvé et al., 1998).

El principal objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad de adsorción y retención de seis metales pesados aplicados conjuntamente (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) de dos suelos con un alto contenido

de materia orgánica: un Histosol fábriico (HF) y un Podsol háplico (PH).

Materiales y métodos

Se seleccionaron dos suelos, un Histosol fábriico (HF) y un Podsol háplico (PH), que fueron caracterizados, y de los que se tomaron muestras de los horizontes superficiales para realizar las experiencias de adsorción y desorción, elaborando las isothermas correspondientes.

Para ello se prepararon un total de 10 disoluciones de nitratos de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn con concentraciones de cada uno de ellos comprendidas entre 5 y 400 mg L⁻¹ y tamponadas a pH 4,5 con ácido acético y acetato sódico 0,02 M. Cada una de las disoluciones contenía idéntica concentración de cada uno de los metales. A 12 g de suelo se añadieron 200 ml de disolución de nitratos de los seis metales y se agitaron en un agitador rotatorio durante 24 horas a 25°C, después se procedió a la centrifugación a 1800g, se filtró el sobrenadante a través de filtros Whatman 42. Las experiencias de desorción se realizaron con los sólidos resultantes del proceso de adsorción, que se secaron a 45° y se pesaron para poder expresar los resultados en moles de metal desorbido por gramo de muestra seca. El procedimiento se llevó a cabo, por triplicado, en tubos de polietileno. A cada muestra de suelo se añadieron 200 mL de la disolución tampón (ácido acético 0,02M y acetato sódico 0,02M) a pH 4,5 y se procedió a la agitación en agitador rotatorio durante 24 horas a 25°C. Una vez finalizado el período de agitación, se centrifugaron a una velocidad de 1800g y se filtró el sobrenadante a través de filtros Whatman 42. En ambos casos el filtrado se analizó por ICP-OES (Perkin Elmer Optima 4300 DV).

Con los datos obtenidos se realizaron isothermas de adsorción y de desorción de metales pesados por los suelos y se correlacionaron dichos datos con los modelos empíricos de Langmuir y Freundlich.

Se calcularon los coeficientes de distribución de adsorción y retención de cada metal en cada suelo según la ecuación:

$$K_d = \frac{\text{Concentración del metal adsorbido o retenido } (\mu\text{mol g}^{-1})}{\text{Concentración del metal en la disolución de equilibrio } (\mu\text{mol L}^{-1})}$$

y, con los correspondientes a la disolución añadida, cuya concentración era de 100 mg L⁻¹ (Covelo et al., 2004a y b), se elaboraron las secuencias de selectividad de adsorción y retención.

Resultados y discusión

Las características de los dos suelos estudiados figuran en las Tablas 1 y 2. Ambos suelos presentan pH ácido, alto contenido de materia orgánica de la que, al menos, un 50% es materia orgánica humificada. Cabe señalar también que el suelo HF tiene mayor contenido de arcillas y mayor variedad mineralógica en esta fracción que el PH. Puesto que el trazado de las isothermas es muy irregular, se representaron las cantidades adsorbidas y las retenidas tras el proceso de desorción frente a las concentraciones de la disolución añadida (Figuras 1 y 2).

En la Figura 1 se aprecia que en el Histosol fábriico se produce una clara competencia entre las cantidades adsorbidas, y en las retenidas tras el proceso de desorción, de Cr y Cu, de tal modo que a medida que aumentan las cantidades adsorbidas de uno de ellos, disminuyen las del otro y viceversa. Por otro lado, las cantidades adsorbidas y retenidas de Pb por el Histosol fábriico (Figura 1) aumentan a medida que lo hace la concentración de la disolución añadida, sin que se reflejen antagonismos en la adsorción y retención de Pb con los demás metales añadidos.

Las cantidades de los distintos metales adsorbidas, y retenidas tras la etapa de desorción, por el Podsol háplico (Figura 2) son mayores que las del Histosol fábriico y, en general, aumentan, a medida que lo hace la concentración de la disolución añadida.

Las curvas son más regulares, con menos oscilaciones que las correspondientes al Histosol fábriico y las posibles competencias entre los metales pesados son menos evidentes que en el caso del HF, especialmente la existente entre Cu y Cr. Esto puede ser atribuido a que el HF tiene mayor contenido de arcilla y éstas contribuyen a la mayor adsorción de Cr en este suelo, lo cual coincide con los resultados obtenidos por otros autores (Bradl, 2004).

Tabla 1. Características generales de HF y PH.

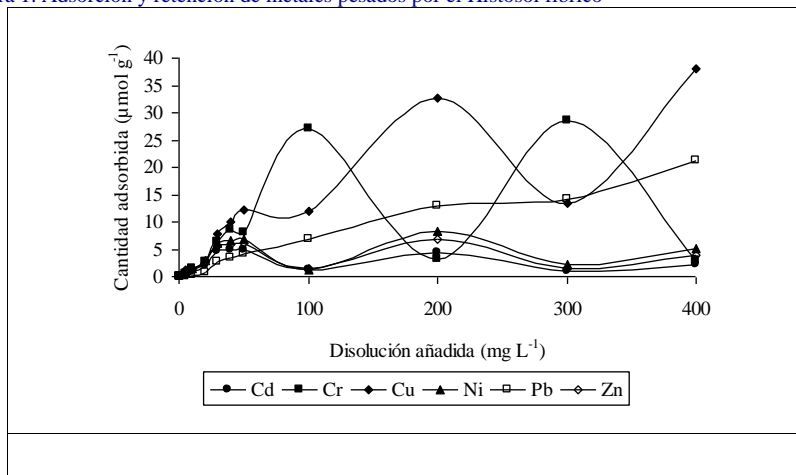
	HF	PH
Materia orgánica (g kg ⁻¹)	150,43	125,37
Materia orgánica no humificada (g kg ⁻¹)	92,75	59,43
Materia orgánica humificada (g kg ⁻¹)	57,68	65,94
pH _{agua}	5,4	4,4
pH _{KCl}	4,4	3,4
CICe (cmol(+)kg ⁻¹)	4,10	8,3
Óxidos Mn (g kg ⁻¹)	0,005	0,01
Óxidos Fe (g kg ⁻¹)	2,51	6,87
Óxidos Al (g kg ⁻¹)	3,32	5,2
Arena %	44,83	75,82
Limo %	17,42	10,75
Arcilla %	37,75	13,43

Tabla 2. Composición mineralógica de la fracción arcilla (análisis semicuantitativo)

	HF	PH
Cuarzo	+++	+++
Mica	+++	+
Caolinita	++	++++
Vermiculita	+	+
Plagioclasas	++	-
Amorfos	↑↑	↑↑

++++: >50%; +++: entre 50-30%; ++: entre 30-10%; +: entre 10-3%; -: no identificado

Figura 1. Adsorción y retención de metales pesados por el Histosol fábriico



A pesar de que el antagonismo entre ambos metales es mucho más evidente en el caso de HF, en la Figura 2 se aprecia que, a medida que aumenta la cantidad adsorbida de Cu disminuye, o se estabiliza, la de Cr. Por lo tanto, el comportamiento del Podsol háplico en la adsorción y retención de Cu es similar al del Histosol fbrico en el caso de Pb, de lo que se deduce la inexistencia de antagonismo de este metal con los restantes para ser adsorbido y retenido en este suelo.

Cd, Ni y Zn son los metales adsorbidos y retenidos en menor cantidad por ambos suelos. Solamente en el intervalo de menores concentraciones de la disolución añadida, las cantidades adsorbidas de estos tres metales aumentan a medida que lo hace dicha concentración, disminuyendo a partir de la de 100 mg L⁻¹ o estabilizándose.

Diversos autores han demostrado que los coeficientes de distribución son los parámetros más adecuados para estudiar la adsorción y retención de metales pesados en situación competitiva. En este trabajo se eligió el K_{d100} porque se ha establecido que el K_d más representativo es el calculado para la concentración de la disolución añadida a partir de la cual la adsorción, o retención, de los iones menos adsorbidos se establece o disminuye.

A partir de los datos de K_{d100} (Tabla 3) se elaboraron las secuencias de selectividad de adsorción y retención de los metales estudiados por ambos suelos.

Figura 2. Adsorción y retención de metales pesados por el Podsol háplico.

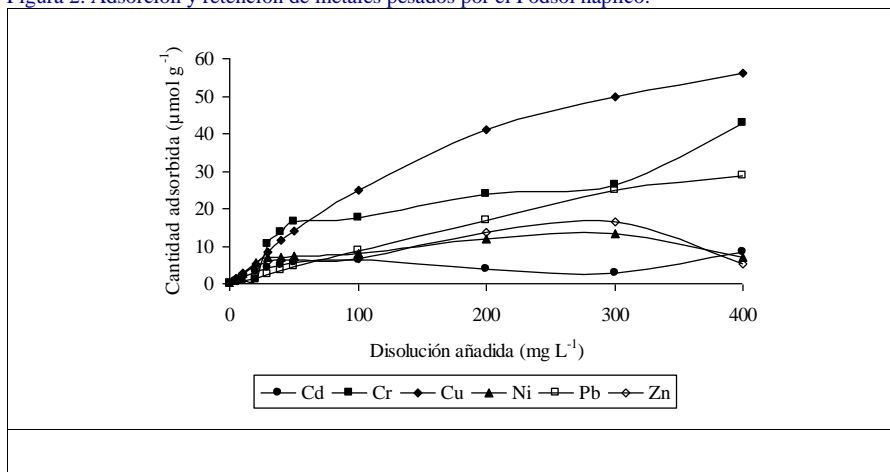


Tabla 3. K_{d100} (L kg⁻¹) de adsorción y retención de metales pesados por HF y PH.

Suelo	HF		PH	
	Adsorción	Retención	Adsorción	Retención
K _{d100} (L kg ⁻¹)				
Cd	1,374	52,85	9,884	43,69
Cr	71,041	2566,847	14,34	206,956
Cu	14,674	715,201	81,509	378,392
Ni	0,775	26,992	5,89	34,89
Pb	69,793	1252,17	217,115	629,686
Zn	0,819	41,032	4,878	38,124

Las secuencias de selectividad de adsorción son, para el suelo HF: Cr > Pb > Cu > Cd > Zn > Ni y para el PH: Pb > Cu > Cr > Cd > Ni > Zn.

Tras el proceso de desorción, las secuencias de selectividad de retención de los diferentes metales son Cr > Pb > Cu > Cd > Ni > Zn para HF y Pb > Cu > Cr > Cd > Zn > Ni para el PH.

El Histosol fibrico adsorbe y retiene preferentemente Cr mientras que en el Podsol Háptico el Pb es el metal preferentemente adsorbido y retenido. En ambos suelos los metales menos adsorbidos y retenidos son Cd, Ni y Zn, lo cual coincide con los resultados de Gomes et al. (2001) y con los de Covelo et al. (2004 a y b).

El suelo con un mayor contenido de materia orgánica humificada (PH) adsorbe y retiene preferentemente Pb y Cu, mientras que HF, con un mayor porcentaje de arcillas y una mayor variedad mineralógica, adsorbe y retiene preferentemente Cr. Ello coincide con resultados de otros autores que demostraron que Pb y Cu son metales preferentemente adsorbidos por la materia orgánica de los suelos y que la adsorción y retención de Cr depende del contenido de arcillas y de los minerales que componen esta fracción. Lee et al. (1998), demostraron que el contenido de materia orgánica del suelo desempeña un papel fundamental en el control de la adsorción de Pb por los suelos y McLaren et al. (1983) encontraron que el Cu es el metal que está preferentemente asociado a la fracción orgánica de los suelos. Adriano (2001) propuso, para la materia orgánica, una secuencia en la que el Cu y el Pb ocupan los dos primeros términos, seguidos de Ni y Zn con análogos coeficientes de distribución, mientras que Lebourg et al. (1998), Sauve et al. (1998) y Peters (1999) indicaron que la materia orgánica muestra mayor preferencia por adsorber Pb que Cu, aunque ambos son adsorbidos en cantidades mayores que otros metales. También se ha demostrado que la materia orgánica puede inmovilizar Pb por reacciones específicas de adsorción, lo cual indica gran afinidad, mientras que la liberación de este metal en los suelos puede ser debida a que, en parte, se forman complejos orgánicos solubles (Liu y González, 1999).

La elevada capacidad de adsorción y, sobre todo, de retención Cu ha sido explicada por la preferencia de la materia orgánica por este metal (McLaren et al., 1983 y Chen et al., 1992), debida, entre otros factores, a su relativamente alta relación carga/radio, lo cual hace que se enlace fuertemente con las sustancias húmicas (Stevenson, 1994) formando complejos muy estables (Schnitzer, 1969).

La escasa capacidad de adsorción y retención de Cr por el suelo PH es atribuible a su escaso contenido de óxidos de Mn y a su menor porcentaje de arcillas en la fracción mineral con respecto al suelo HF.

Agradecimientos:

Al Ministerio de educación y Ciencia y a la Xunta de Galicia por la financiación de los proyectos REN2002-0187 y PGIDT00PXI30101PN.

Bibliografía

- Adriano, D.C. 2001. Trace elements in terrestrial environments. Springer-Verlag, New York. Berlin. Heidelberg.
- Bradl, H.B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J Colloid Interf. Sci.* 277: 1-18.
- Chen, C.T., Lee, D.Y., Houg, M. 1992. Competitive adsorption of Cd, Cu and Pb by acid soils. *J. Ch. Agr. Chem. Soc.* 30 (1): 83-99.
- Chen, X., Wright, J.V., Conca, J.L., Peurrung, L.M. 1997. Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite. *Environm. Sci. Technol.* 31: 624-631.
- Covelo, E.F., Andrade, M.L., Vega, F.A. 2004a. Competitive adsorption and desorption of cadmium, chromium, copper, nickel, lead and zinc by Humic Umbrisols. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 35 (19-20): 2709-2729.
- Covelo, E.F., Andrade, M.L., Vega, F.A. 2004b. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by different Soils. *J. Food, Agric. Environm.* 2 (3-4): 243-249.
- Elliott, H.A., Liberati, M.R., Huang, C.P. 1986. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual.* 15 (3): 214-219.
- Förstner, U. 1995. Land contamination by metals: global scope and magnitude of problem. In: H.E. Allen, C.P. Huang, G.W. Bailey, A.R. Bowers (eds.). *Metal speciation and contamination of*

- soil. 1-33. Lewis. Boca Raton., FL.
- Gomes, P.C., Fontes, M.P.F., da Silva, D.G., Mendonça, E. de S., Netto, A.R. 2001. Selectivity Sequence and Competitive Adsorption of Heavy Metals by Brazilian Soils *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 1115-1121.
- Hooda, P.S., Alloway, B.J. 1994. Sorption of Cd and Pb by selected temperate and semi-arid soils: effects of sludge application and ageing of sludge soils. *Water, Air, and Soil Pollution.* 74: 235-250.
- Kerndorf, H., Schnitzer, M. 1980. Sorption of metals on humic acid, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 44: 1701-1708.
- Lebourg, A., Steerckman, T., Ciesielski, H., Proix, N. 1998. Trace metal speciation in three unbuffered salt solutions used to assess their bioavailability in soil. *J. Environ. Qual.* 27 (3): 584-590.
- Lee, S.Z., Chang, L., Yang, H.H., Chen, C.M., Liu, M.C. 1998. Adsorption characteristics of lead onto soils. *J. Hazard. Mater. A.* 63: 37-49.
- Liu, A., Gonzalez, R.D. 1999. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals. *J. Colloid Interface Sci.* 218: 225-232.
- McLaren, R.G., Williams, J.G., Swift R.S. 1983. The adsorption of copper by soil samples from Scotland at low equilibrium solution concentrations. *Geoderma.* 31: 97-106.
- Peters, R.W. 1999. Chelate extraction of heavy metals from contaminated soils. *J. Hazards Mat.* 6681 (2): 151-210.
- Sauve, S., McBride, M., Hendershot, W. 1998. Soil solution speciation of lead(II): Effects of organic matter and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62: 618-621.
- Schnitzer, M. 1969. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33: 75-81.
- Stevenson, F.J. 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions.* 2nd Edition. John Wiley & Sons, New York.

ADDENDA: Llegado fuera de plazo.

**FRANCISCO PRIETO GARCÍA; OLIVERIA ARACELI BÁEZ RAMÍREZ,
WILLIAMS SCOOT; JUÁN C. GAYTÁN OYARZÚN; ARMIDA ZÚÑIGA
ESTRADA¹: Toxicidad y teratogénesis por arsénico en aguas en el pez cebra
(*Danio rerio*)**

TOXICIDAD Y TERATOGENESIS POR ARSÉNICO EN AGUAS EN EL PEZ CEBRA (*DANIO RERIO*)

Autores: Francisco Prieto García^{1*}; Oliveria Araceli Báez Ramírez¹, Willians Scoot²; Juan C. Gaytán Oyarzún²; Armida Zúñiga Estrada¹

¹ Centro de Investigaciones Químicas; ² Centro de Investigaciones Biológicas. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera pachuca-Tulancingo km 4.5. C.P. 42076. Pachuca de Soto, Hidalgo, México.
*prietog@uaeh.reduaeh.mx.

Water As toxicity for the Zebra fish

Abstract

The teratogenic damages and the induction of micronuclei in gill cells of zebra fish (*Danio rerio*) maintained in calcium-magnesium-bicarbonated waters from a reference well and "Zimapán 5" well, the latter with an arsenic (As) content ranging from 0.395 to 0.630 mg/L, was studied. For the genotoxicity study the specimens were studied during 180 days in 3 separated lots; in reference well water (negative control), in reference water to which was added 5 mg/L As (V) (positive control); and in water from "Zimapán 5" well, with 65 specimens/lot. In waters an As concentration diminution was observed with time, whereas in fish there was an increase. After 30 days there was an As diminution in water from positive control of 1092.65 ppb (36.42 ppb/day) whereas in fish it had increased to 523.81 ppb (17.46 ppb/day). For the water from "Zimapán 5" well there was a diminution of 211.40 ppb (7.04 ppb/day), and in fish there was an increase of 74.73 ppb (2.49 ppb/day). In relation to micronucleus frequency in gill cells, at the end of 180 days in the negative control there was a spontaneous generation of 0.8 micronuclei/1000 cells, in the positive control there was a micronucleus frequency 163.5 times greater than in negative control, whereas for the fish exposed to "Zimapán 5" well water the micronucleus frequency was 56.25 times greater than with the negative control. Taken together these results demonstrate the genotoxicity to *Danio rerio* of As in the well water.

Key words: genotoxicity, micronucleus, *Danio rerio*, arsenic.

Palabras claves: Teratogénesis, genotoxicidad, micronúcleos, *Danio rerio*, arsénico.

INTRODUCCIÓN

Encontrar marcadores biológicos de exposición temprana en tejidos blancos, que puedan permitir la predicción de un daño por agentes contaminantes externos sobre la salud en individuos, se ha convertido en un objetivo primordial de la toxicología genética y juntamente con el área química; de tal manera que puedan realizarse diagnósticos y detecciones tempranas, prevenciones y explicar los mecanismos de acción de las sustancias carcinogénicas (Ehling, 1991).

El arsénico (As) es conocido como un agente carcinógeno al que están expuestos numerosos grupos humanos en México y en el resto del mundo y cuya actividad genotóxica ha sido demostrada en grupos de individuos expuestos (Del Razo, 1990). El As y sus compuestos se introducen al organismo principalmente por ingestión, en donde el sistema gastrointestinal absorbe en promedio el 80 % del As; esta cantidad es variable según algunas características del compuesto y del individuo. Navarro y cols. (1992) determinaron As total en muestras liofilizadas de pescado de la Costa de Granada, España, obteniendo concentraciones de 0.396 a 45.716 mg/kg. Por otra parte, Schmitt y Brumbaugh (1990) participaron en un programa nacional de biomonitorio de la contaminación en Estados Unidos en 1984, donde se colectaron 315 muestras de peces de agua dulce de 109 estaciones de todo el país encontrándose una concentración máxima de As total en organismo completo de 1.5 mg/kg de peso húmedo.

La bioconcentración del As depende de la velocidad de absorción y eliminación en un organismo, Naqvi et al. (1990) midieron la captación y depuración del As en cangrejos de río *Procambarus clarkii* adultos, exponiéndolos a 0.5, 5 y 50 ppm del herbicida metanoarseniato de monosodio en agua por 8 semanas. Por otra parte, otros 3 lotes fueron expuestos a las mismas concentraciones y tiempo, y después fueron transferidos a agua desclorinada sin As por 8 semanas

adicionales (depuración). En el primer caso la captación fue dependiente de la dosis ya que la cantidad de As presente en el tejido variaba de 0.23 a 0.93, de 1.42 a 4.29, y de 2.81 a 4.60 ppm base húmeda en cada tratamiento al final de las 2 y 8 semanas, respectivamente. En la depuración la mayoría del metal acumulado durante la captación fue rápidamente perdida en las primeras 2 semanas.

Los arsenitos penetran al cuerpo del pez más rápido que los arseniatos y son más tóxicos. La concentración de arsenitos y arseniatos, considerada como segura para peces y otros organismos acuáticos, es de 15-23 mg/L (Metelev et al. 1983). En otro estudio, se obtuvo una CL_0 y una CL_{50} a las 96 horas de 15.73 y 45.32 ppm de As total para la tilapia *Oreochromis niloticus*, administrado como trióxido de As. Asimismo, se sometieron peces sanos a 0, 0.05 y 15.73 ppm As total en agua del pozo Zimapán 5 (Estado de Hidalgo, México) durante 96 horas, encontrándose un aumento en la concentración del metal en el pez completo y en el grado de lipoperoxidación en branquias con el incremento de la concentración en el agua y del tiempo (Báez, 2001). El As presente en el agua se absorbe por las branquias, por el tracto gastrointestinal y por la piel (Albert, 1997). Se distribuye en hígado, riñón, piel y escamas (debido a la afinidad de los arsenitos por la queratina), branquias y músculo, donde el As inorgánico se biotransforma en As orgánico lipo- e hidrosoluble (Lenihan y Fletcher 1977, Oladimeji y et al. 1984). El As también causa daños neuromotores, lo cual fue demostrado por McGeachy y Dixon (1992) que determinaron el tiempo promedio para la pérdida del equilibrio en la trucha *Oncorhynchus mykiss* expuesta a 240 y 120 mg arseniato/L a 5 °C, así como también a 60 y 120 mg/L a 15 °C, el cual fue de 32.2, 56.8, 210.0 y 34.8 horas, respectivamente. A estos tiempos promedio los peces presentaron concentraciones de As de 13.5, 8.6, 8.1 y 8.6 mg/kg base húmeda. Existen informes del daño producido por el As en la reproducción de diferentes animales; Naqvi y Flagge (1990) llevaron a cabo estudios con el cangrejo de río *Procambarus clarkii*, ellos estudiaron 36 organismos de ambos sexos que fueron expuestos a 100 ppm del herbicida metanoarsoniato de monosodio (MM) por 12 semanas; los machos se retiraron después de la fecundación, pero las hembras se intoxicaron por 12 semanas más. Se registró el número de huevos en los pleópodos de cada hembra, así como la pérdida o muerte de éstos. Treinta días después de la eclosión, veinte crías fueron expuestas en una solución de 15 ppm de MM por 37 semanas. La eclosión fue de 78.08 % para los huevos control y de 16.97 % para los tratados con el herbicida, por lo que se concluyó que el MM la redujo drásticamente.

El As puede dañar la médula ósea y por lo tanto la producción de células rojas disminuye. Al respecto Oladimeji et al. (1984) realizaron un estudio de las cinéticas de acumulación del arsenito de sodio y su efecto en el crecimiento y hematología de la trucha *Salmo gairdneri*. Cuatro grupos de peces fueron expuestos a 0, 10, 20 y 30 mg As/kg en el alimento y después de 8 semanas de exposición los organismos de los tratamientos con 10, 20 y 30 mg As/kg presentaron una reducción en la concentración de hemoglobina corpuscular, lo que sugiere que el efecto primario del As en la sangre fue un decremento significativo en la hemoglobina de los eritrocitos sin hemólisis de las células. Los organismos expuestos a 10 mg As/kg presentaron un decremento en el hematocrito a las 4 y 6 semanas. La concentración de As en el músculo húmedo de aquellos expuestos a 20 mg As/kg y 30 mg As/kg ascendió hasta 1.59 mg/kg y 2.40 mg/kg después de 4 y 2 semanas de exposición, respectivamente. Se observó una disminución del crecimiento que pudo deberse a la inhibición de enzimas, así también como una reducida capacidad de transporte de oxígeno en la sangre, que resultó en una ineficiente utilización del alimento.

Los estudios de biología molecular en peces no sólo permiten imaginar una gran versatilidad en cuanto al mejor aprovechamiento de estas especies como alimento humano, sino que además ofrecen otras posibilidades como la reprogramación de especies comercializables, y su aprovechamiento como modelos sobre crecimiento, enfermedades genéticas y desarrollo aplicables a otros vertebrados incluido el hombre (Burkhart, 2000; Hackett y Álvarez, 2000). Aunque se sabía que el genoma del hombre y el del ratón contenían regiones de genes muy similares, no se esperaba que las estructuras de los cromosomas del pez cebrá se parecieran tanto a las humanas. Las alteraciones morfológicas en el desarrollo embrionario del pez cebrá se han utilizado desde hace años para estudiar los efectos de los contaminantes.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

♦ *Bloque experimental de bioacumulación de arsénico en pez cebra.*

La metodología experimental en forma de diagrama de flujo (Báez *et Prieto*, 2004) señala las diferentes etapas de la investigación. Los ejemplares del pez cebra se colocaron en peceras respectivas, divididas en tres lotes: *Control negativo* ([As] total <0.002 mg/L) agua de pozo de la Universidad de Hidalgo, México (UAEHWW); *control positivo*, agua del mismo pozo UAEHWW con adición de arseniato ácido de sodio hasta alcanzar una concentración de 5,0 mg/L de As en el agua; y *control experimental*, agua del pozo V de Zimapán (Z5WW), Hidalgo ([As] total de 0.48 mg/L).

En cada lote se colocaron 50 ejemplares bajo condiciones ideales de temperatura, oxigenación y alimentación. En caso se tomaron alícuotas de agua (n = 5) y preparadas en matriz nítrica de 3%, se analizó [As] total; previa prerreducción, por espectroscopía de absorción atómica con generación de hidruros (GH). La prerreducción fue realizada tomando 10 mL de aguas de UAEHWW o a 5 mL de Z5WW, se le agregó 2 mL de HNO₃ concentrado, 2 mL de HCl concentrado, 2 mL de KI al 25% y 2 mL de ácido ascórbico al 25%, con posterior aforo a 50 y a 100 ml con agua desionizada, respectivamente. Para la GH se preparó borohidruro de sodio al 0.6 %-NaOH al 0.5% y HCl 5 M (*American Public Health Association*, 1989, Nölte 1991). Asimismo, en peces, sacrificando 5 ejemplares por lote (previamente se les retiró las branquias para las evaluaciones y ensayos de inducción de micronúcleos); fueron llevados a masa seca en estufa y en base seca se sometieron a digestión en horno de microondas con HNO₃, para los análisis de [As] total.

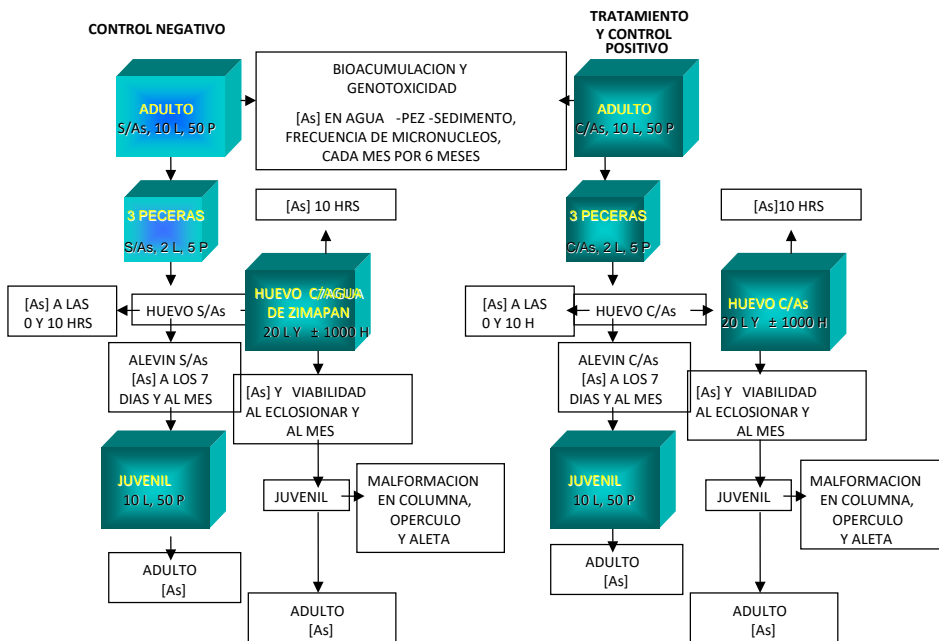


Figura 1. Diagrama de flujo del experimento (Báez *et Prieto*, 2004)

- ♦ **Pruebas de evaluación de inducción y frecuencia de aparición de micronúcleos (FMNs). Teratogénesis.**

Se analizó la FMNs en células branquiales a los 0, 1, 2, 3, 15, 30, 60, 90, 120, 150 y 180 días, en 5 ejemplares de cada tiempo y tratamiento, a los que se les extrajeron las 2 branquias; fueron colocadas en una laminilla con una gota de solución de NaCl al 1.5 %, luego se trocearon finamente con tijera, se transfirieron a un tubo Eppendorf, se aforó a 1.5 mL con ácido acético al 9%, se centrifugó 5 min a 5000 rpm, se desechó el sobrenadante, se aforó a 1.5 mL con agua destilada, se dejó reposar 5 min, se centrifugó nuevamente 10 min a 5000 rpm, se desechó el sobrenadante, se aforó a 0.5 mL con metanol al 100 %, se agitó y se vació el contenido en una laminilla, se dejó secar a temperatura ambiente, luego se sumergió la laminilla en un baño de colorante Giemsa al 30% durante 30 min, luego se retiró el exceso de colorante colocando la laminilla en un baño de agua corriente, se dejó secar a temperatura ambiente, posteriormente se sumergió la laminilla 7 min en cada uno de los siguientes baños: 50% etanol a 70°C y 50 % acetona pura, acetona pura, acetona al 50% y xilol al 50 %, finalmente xilol al 98.5 %. Posteriormente se colocó un cubreobjetos, se dejó secar y se contaron 1000 células en un microscopio óptico con una magnificación 400 X para registrar el número de micronúcleos.

Para el estudio de la teratogénesis se prepararon 3 peceras con los tratamientos control negativo, control positivo y Z5WW. En cada una se colocó una maternidad con una hembra y un macho a 28-29 °C con aireación permanente, iluminación natural y artificial, 7.3 L de agua, alimentación con hojuelas *Tetramin* dos veces al día y cambio de agua cada 4 días. Cuando había desove los huevos se colocaban en frascos de vidrio dentro de otras peceras, en las mismas condiciones de los tratamientos, hasta que eclosionaban. Posteriormente se vaciaban los alevines en sus peceras y se mantenían a 26 °C con cambio diario de agua alimentándolos dos veces al día con alimento para alevines marca Sera. A los 25 días se alimentaban con alimento en hojuelas *Tetramin* dos veces al día hasta llegar a adultos, a los 30 días; cambio de agua cada 4 días. Por otra parte, se contaron los huevos para calcular el porcentaje de óvulos, huevos no viables y viables. Asimismo, se contó el número de alevines eclosionados y de juveniles sobrevivientes, normales y con malformaciones, así como el tipo de malformación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

- ♦ **Ensayos y evaluación de bioacumulación de arsénico en pez cebra.**

La exposición al As se realizó durante 6 meses de evaluación en cada tratamiento, control negativo, Z5WW y control positivo. A los 30 días se observó en el control positivo que 47.94 % del As que disminuyó en el agua fue bioacumulado por el pez y el resto fue eliminado por excreción en los sedimentos; similarmente eso pasó con el tratamiento Z5WW donde el 35.35% del As que disminuyó en esta agua fue bioacumulado. En las figuras 2 y 3 se muestran las disminuciones e incrementos en aguas y pescados respectivamente, así también como la ecuación y coeficiente de correlación. Como se aprecia en los controles negativos (para aguas y peces) los resultados arrojaron valores menores que los respectivos límites de detección (LD) encontrados experimentalmente. Para el control positivo de 5000 µg/L (UAEHWW) se observó una disminución en la concentración de As de las aguas de 1000 µg/L aproximadamente en sólo 30 días (35 µg/L/día) en tanto que en peces se incrementó en unos 15 µg/L en ese mismo tiempo (0.5 µg/L/día). Por su parte las aguas del experimento (Z5WW) mostraron una disminución de 200 µg/L (6.7 µg/L/día) y en peces un incremento de 5 µg/L (0.17 µg/L/día) para los mismos 30 días evaluados. Dada la necesidad de cambiar las aguas en las peceras, no se evaluó a más de 30 días para los ensayos de aguas, pero sí se continuó la evaluación en peces hasta completar 180 días. La figura 3 muestra de manera gráfica los incrementos en peces definiendo una ecuación y regresión lineal de esta tendencia.

Se obtuvieron regresiones mayores de 0.95 y las pendientes de las líneas rectas de incrementos en peces de los ensayos de UAEHWW y del experimento Z5WW, se corresponden con valores de 0.45 y 0.14 µg/L/día. A los 180 días de exposición la concentración de As en pescados sin branquias del tratamiento Z5WW fue de 397.76 ppb (base seca) lo cual es cercano a lo reportado por Báez (2001) de 435 ppb (base seca) en pez completo a las 96 horas de exponer *Oreochromis niloticus* a la misma agua. Por otro lado, la concentración de As de 4051.93 ppb en peces del control positivo fue aproximada a lo reportado por Naqvi et al. (1990) de 4290 ppb en tejido fresco de cangrejo de río *Procambarus clarkii*

expuesto a 5 ppm del herbicida metanoarseniato de monosodio en el agua por 8 semanas. La bioacumulación de As puede ser expresada como velocidad de bioacumulación con valores de 23.614 y 2.2077 ppb/día para los peces de los mismos tratamientos, respectivamente, con una tendencia lineal. Esto es proporcional a la concentración inicial de As en el agua del control positivo que fue 11.2 veces mayor que la del Z5WW.

♦ *Pruebas de evaluación de inducción y frecuencia de aparición de micronúcleos (FMNs).*

Con relación a la inducción de micronúcleos (MNs) en células sanguíneas de las branquias de los peces sacrificados, se observó que en los controles negativos existe una inducción por generación espontánea de MNs que al término de 30 días es de 8 MNs por cada 1000 células contadas y se mantiene en este nivel hasta los 180 días. Por su parte el control positivo de 5000 µg/L de As arrojó una inducción de MNs en células sanguíneas de 46.9 veces mayor que el UAEHWW a los 30 días, valor que se incrementó hasta 74.6 veces mayor a los 180 días; en tanto que para los peces en las aguas del pozo Z5WW se apreció un incremento de inducción de MNs de 17.8 veces más con respecto al control negativo a los 30 días y que incrementó hasta 25.5 veces más a los 180 días de ensayo. En la figura 4 se muestran estos resultados. Así mismo podemos observar la microfotografía de células con presencia de MNs en la figura 5.

Para la FMNs en células branquiales, en el control UAEHWW se observó una generación espontánea que a los 180 días fue de 0.8 FMNs/1000 células. Por su parte el control positivo presentó una FMNs 163.5 veces mayor que el control negativo, en tanto que en los pescados del Z5WW hubo un incremento en la FMNs 56.25 veces mayor que en el control negativo, apareciendo también otras anomalías como núcleos lobulados (NT) y hendidos (L). En ambos tratamientos el As promovió un cambio celular a concentraciones subletales, con un incremento en la FMNs de 0.119 y 0.044 MNS/día (figura 4, el término cuadrático), respectivamente, lo cual está en una proporción 2.88:1.

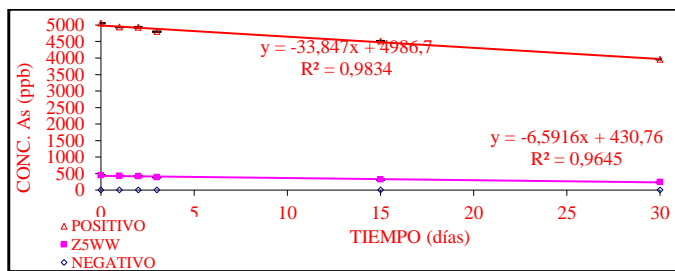


Figura 2. Disminución de la concentración de As en las aguas en función del tiempo. Las barras indican la desviación estándar

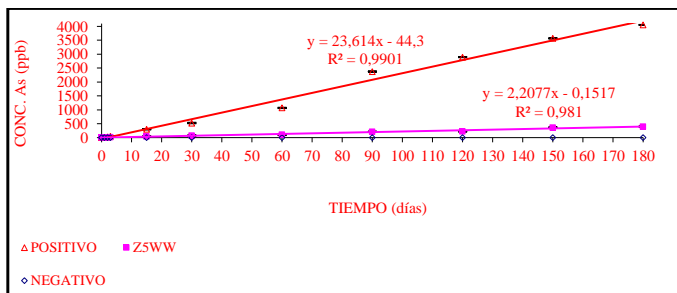


Figura 3. Incremento de las concentraciones de As en peces.

Comparando la FMNs de 10.2/1000 células a los 30 días en el tratamiento Z5WW, es cercano a 10.16/1000 células reportado por Cavas y Ergene-Gözükara (2003) en células branquiales a los 3 días de exponer al pez *O. niloticus* al 10 % de un efluente textil. Por otro lado, la FMNs de 4.4 MNS/1000 células a los 15 días en el mismo tratamiento, se parece a 5.15 MNS/1000 células encontrado por Basu y cols. (2002) en células de mucosa oral de individuos expuestos a 368.11 µg/L de As en agua potable de pozo. Es importante mencionar que el Z5WW tuvo mayor concentración de manganeso (330 µg/L) y Pb (12 µg/L) que el UAEHWW, y tanto el Mn inorgánico (Joardar y Sharma, 1990) como el Pb (Kapka y cols. 2004) inducen MNs también. Aunque estos exceden el límite máximo permisible (NOM-127-SSA1-1994) 2.0 y 1.2 veces respectivamente, no se comparan con el As el cual lo excedió 19.2 veces.

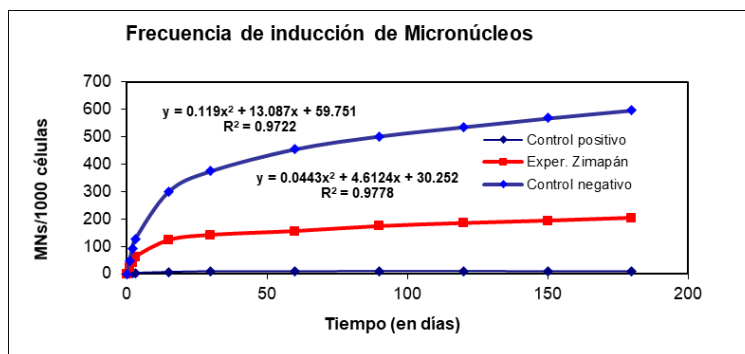


Figura 4. Evaluación de la inducción de micronúcleos (MNs) en células sanguíneas tomadas de las branquias del pez cebra.

♦ *Desove, supervivencia y teratogénesis.*

Respecto al desove y supervivencia, a mayor concentración de As en el agua mayor porcentaje de huevos no viables y óvulos, menor porcentaje de huevos viables y de eclosión, mayor porcentaje de recién eclosionados y juveniles con malformaciones, y menor porcentaje de juveniles sobrevivientes (Cuadro 1). Por otra parte, a mayor concentración de As, en el agua mayor porcentaje de descendientes con malformaciones en columna. Bodammer (1993) reporta que en los embriones de peces expuestos a una variedad de contaminantes pueden ser inducidas teratas como deformación axial (anormalidades del notocordio), defectos craneofaciales, defectos del cerebro y ojo (exoftalmia, microftalmia, ciclopodia), defectos cardiovasculares (tubo del corazón), y deformación espinal (anormalidades vertebrales). Debido a la transparencia de sus embriones, el estudio genético de especímenes con mutaciones espontáneas o inducidas resulta muy sencillo. En la figura 6 a y b se muestran microfotografía de huevos viables y no viables de los controles negativo y Z5WW. En la Figura 6 c se muestra la ampliación de un huevecillo no viable Z5WW donde se aprecia la magnitud del daño.

Respecto a la teratogénesis, se obtuvo que, a mayor concentración de As en el agua, mayor porcentaje de malformaciones en columna; no se observaron malformaciones en aletas y opérculo. El embrión de este tipo de pez tarda muy poco tiempo en desarrollarse y eclosionar, lo que permite llevar a cabo un seguimiento sencillo. En las figuras 7 se muestran microfotografías de alevines recién eclosionados y sus malformaciones, en a) se aprecian las malformaciones de columnas (curvadas), en b) malformaciones en columnas (acortadas y curvadas), además de ojo dañado y aparición de protuberancias en dorso; finalmente en c) columna curvada, excesivamente alargada y delgada. En conclusión, los resultados fueron indicativos de que el As causó el mayor daño genotóxico y teratogénico en células branquiales y en descendientes del pez cebra, a concentraciones subletales.

Cuadro 1. Porcentaje de huevos no viables¹ y viables, óvulos, eclosión², eclosionados y alevines con malformaciones³, y juveniles sobrevivientes⁴. Los números entre paréntesis indican el % del coeficiente de variación.

TRATAMIENTO	% HUEVOS NO VIABLES	% OVULOS	% HUEVOS VIABLES	% ECLOSION	% ECLOSIONADOS C/COLUMNA DESVIADA	% ECLOSIONADOS PREMATUROS
C. NEGATIVO	0.7 (159.1)*	0.1 (216.1)	99.1 (1.2)	98.2 (1.6)	0	0
APZ5	4.1 (132.9))	0.3 (192.8)	96.3 (6.0)	92.0 (7.9)	2.5 (59.4)	0
C. POSITIVO	18.4 (24.1)	0.3 (205.5)	81.5 (5.6)	78.0 (10.6)	13.6 (83.7)	10.4 (50.5)

¹ El porcentaje de huevos no viables, óvulos y huevos viables, se obtuvo basándose en el número total de huevos y óvulos desovados.

² Es el porcentaje de eclosión del total de los huevos viables.

³ Es el porcentaje de eclosionados y alevines con malformaciones del total de eclosión.

⁴ Es el porcentaje de juveniles supervivientes del total de eclosión.

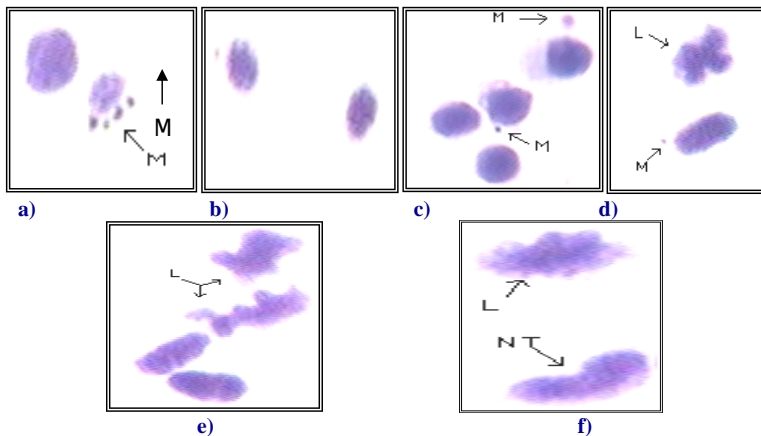


Figura 5. Micronúcleos y otras anomalías nucleicas en células branquiales del pez cebra de los tratamientos Z5WW y positivo: a, b, c y d muestran micronúcleos; d, e y f muestran otras anomalías nucleicas. M = micronúcleos, L = núcleo hendido, NT = núcleo lobulado. La magnificación es 1000 x.

REFERENCIAS

1. Albert, Lilia A. 1997. "Introducción a la toxicología ambiental". Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, División de Salud y Ambiente, Organización Panamericana de la Salud, Organización Mundial de la Salud y Secretaría de Ecología. Metepec, Estado de México, México.
2. Baez, Ramírez O. A. 2001. "Toxicidad del arsénico de fuentes subterráneas naturales de agua potable y presa Fernando Hirirart Balderrama de Zimapán, Hgo. en *Oreochromis niloticus*". Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional.

3. Báez, Ramírez O. A. y Prieto García F. 2004. Bioacumulación y daños genotóxicos en pez cebra (*danio rerio*) por arsénico en aguas de Zimapán, Hidalgo, México. Ensayos en cortos plazos. *Revista AquaTIC*. España. Diciembre 2004, N° 21, p. 62-70.
4. Barbazuk, W. B., Korf, I., Kadavi, C., Heyen, J., Tate, S., Wun, E., Bedell, J. A., McPherson, J. D. y Johnson, S. L. (2000). The syntenic relationship of the zebrafish and human genomes. *Genome Research* 10, 1351-1358.
5. Burkhart, J. G. (2000). Fishing for mutations. *Nature Biotechnology* 18, 21.
6. Del Razo, L. M.; Arellano, M. A. y Cebrián, M. E. (1990). The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenic area of northern Mexico. *Environ. Pollut.* 64, p. 143-153.
7. Dooley, K. y Zon, L. I. (2000). Zebrafish: a model system for the study of human disease. *Current Opinion Genetics Development* 10, 252-256.
8. Ehling, U. H. (1991). Genetic risk assesment. *Ann. Rev. Genet.* 25, p. 218-224.
9. Guzmán, D. P. (1997). Evaluación de la frecuencia de micronúcleos en células epiteliales como prueba para detectar exposición crónica a arsénico. Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias (Biología celular). UNAM, México, D.F., p. 5-6.
10. Hackett, P. B. y Alvarez, M. C. (2000). The molecular genetics of transgenic fish. *Recent advances in Marine Biotechnology*. ed. Fingerma, M. Nagabhushanam, R. 4: *Aquaculture*. part B Fishes, 77-145.
11. Hulka, B. S. (1990). Overview of biological markers. En *Biological markers in epidemiology*, eds. Hulka, B., Wilcosky T. y Griffith J. New York. Oxford University Press. p.1-15.
12. Lenihan, J. y Fletcher, W. W. 1977. "The chemical environment". Vol. 6. *Environment and man*. Blackie Glasgow and London.
13. McGeachy, S. M. y Dixon, D. G. 1992. "Whole body arsenic concentrations in rainbow trout during acute exposure to arsenate". *Ecotoxicology and environmental safety* 24: 301-308.
14. Metelev, V. V., Kanaev, A. I. y Dzasokhova, N. G. 1983. "Water toxicology". Amerind Publishing Co. New Delhi.
15. Naqvi, Syed M. y Flagge, Craig T. 1990. "Chronic effects of arsenic on american red crayfish, *Procambarus clarkii*, exposed to monosodium methanearsonate (MSMA) herbicide". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 45: 101-106.
16. Naqvi, Syed M., Flagge, Craig T. y Hawkins, Reanold L. 1990. "Arsenic uptake and depuration by red crayfish, *Procambarus clarkii*, exposed to various concentrations of monosodium methanearsonate (MSMA) herbicide". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 45: 94-100.
17. Navarro, M., López, H. y López, M. C. 1992. "Determination of arsenic in fish by hydride generation atomic absorption spectrometry". *Journal of Analytical Toxicology*, 16 (5-6): 169-171
18. Nölte, J. 1991. "Continuous-flow hydride generation combined with conventional nebulization for ICP-AES determination". *Atomic Spectroscopy*, 12 (6): 199-203.
19. Oladimeji, A. A., Qadri, S. U. y de Freitas A. S. W. 1984. "Long-term effects of arsenic accumulation in rainbow trout, *Salmo gairdneri*". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 32: 732-741.
20. Secretaría de Salud. 2000. "Norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994 Agua para uso y consumo humano (potable).
21. Schmitt, Chistopher J. y Brumbaugh, William G. 1990. "National contaminant biomonitoring program: concentrations of arsenic, cadmium, copper, lead, mercury, selenium and zinc in U. S. freshwater fish, 1976-1984". *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 19: 731-747.
22. Tamaki, S. y Frankenberger, W. T. "Environmental Biochemistry of Arsenic". *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 124: 79-109.

Sitios visitados de internet:

- o http://www.consumer.es/web/es/noticias/educacion_y_ciencia/2004/07/16/105931.

FOTOGRAFÍAS:

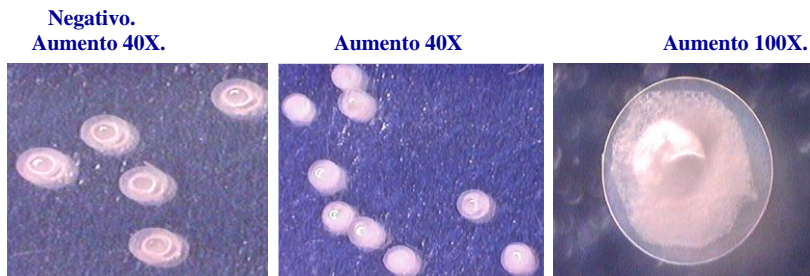


Figura 6. a) Huevos viables control. Figura 6. b) Huevos no viables Z5WW . Figura 6. c) Huevos no viables Z5WW.

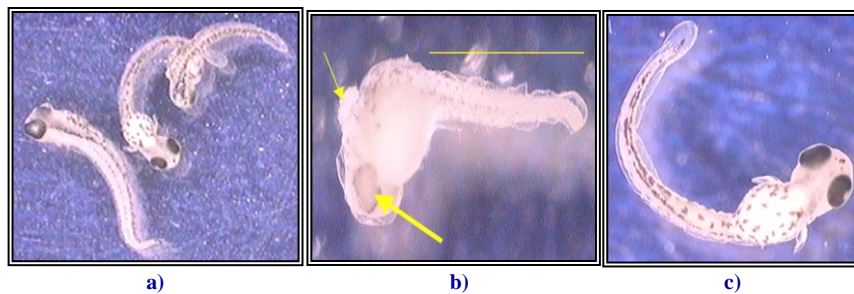


Figura 7. a) Alevines recién eclosionados en tratamiento Z5WW y las malformaciones en columnas (curvadas) que presentan. b) Alevín recién eclosionado en el control positivo, se aprecia columna curvada y acortada, un ojo atrofiado y una pequeña tumoración en la unión cabeza-cuerpo. c) Alevín recién eclosionado en tratamiento Z5WWW y columna muy alargada. Todas las microfotografías fueron realizadas a 100X.

FIN DE LA OBRA
(2006)