

SOLOS E ÁGUA: FONTES (ESGOTÁVEIS) DE VIDA E DE DESENVOLVIMENTO

LIVRO DE ATAS

VII CONGRESSO IBÉRICO DAS
CIÊNCIAS DO SOLO (CICS 2016)

VI CONGRESSO NACIONAL DE
REGA E DRENAGEM

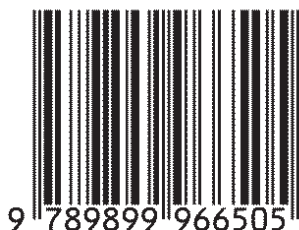




Ficha técnica

<i>Título:</i>	Solos e Água: fontes (esgotáveis) de vida e de desenvolvimento
<i>Editores:</i>	Sociedade Portuguesa da Ciência do Solo (SPCS)
<i>Autores:</i>	Comissão Editorial do VII CICS 2016 / VI CNRD
<i>Sugestão de citação:</i>	Comissão Editorial do VII CICS 2016 / VI CNRD. 2016. Solos e Água: fontes (esgotáveis) de vida e de desenvolvimento. Livro de Actas do VII Congresso Ibérico das Ciências do Solo (CICS 2016) / VI Congresso Nacional de Rega e Drenagem, 13-15 de Setembro de 2016, Instituto Politécnico de Beja, Beja (p.422).
<i>Concepção gráfica e paginação:</i>	Paulo Marques
<i>Tipo de suporte:</i>	<i>Eletrónico</i>
<i>Detalhe do suporte:</i>	<i>PDF</i>
<i>Edição:</i>	1ª Edição
<i>Data:</i>	Setembro de 2016
<i>ISBN:</i>	978-989-99665-0-5

ISBN 978-989-99665-0-5



Comunicações apresentadas no "VII Congresso Ibérico das Ciências do Solo (CICS 2016) / VI Congresso Nacional de Rega e Drenagem" que decorreu no Instituto Politécnico de Beja de 13 a 15 de Setembro de 2016.

Comissão Editorial do VII CICS 2016 / VI CNRD

Carlos Alexandre (ICAAM, Universidade de Évora, SPCS)
Gonçalo Rodrigues (Centro Operativo e de Tecnologia de Regadio)
Henrique Ribeiro (Instituto Superior de Agronomia, U. Lisboa, SPCS)
Isabel Guerreiro (Instituto Politécnico de Beja)
Maria da Conceição Gonçalves (INIAV, I. P., SPCS)
Paula Alvarenga (Instituto Politécnico de Beja)
Paulo Chaveiro (CM Reguengos de Monsaraz, APRH)
Pedro Oliveira e Silva (Instituto Politécnico de Beja)
Sofia Ramôa (Instituto Politécnico de Beja)
Tiago Ramos (MARETEC, Instituto Superior Técnico, U. Lisboa, SPCS)



Efecto del tipo de suelo en los procesos de adsorción-desorción del fungicida Tiabendazol

Effect of soil type on adsorption-desorption processes of the fungicide Thiabendazole

Florida, M.C.¹, Entradas, I.¹, Undabeytia, T.², Morillo, E.^{2*}

¹ Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica. Universidad de Sevilla. Ctra. Utrera km. 1. 41013 Sevilla (España)

² Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS-CSIC). Apartado 1052, 41080, Sevilla (España)
*morillo@irnase.csic.es

Resumen

Se han realizado ensayos de adsorción-desorción del fungicida Tiabendazol (TBZ) en once suelos con propiedades fisicoquímicas diferentes con el objetivo de estudiar su comportamiento en el sistema suelo-agua. Las isotermas de adsorción de TBZ se ajustaron a la ecuación de Freundlich, variando el valor de K_f entre 1.41 y 107. En gran parte de los suelos estudiados las K_f se relacionaron de forma directa con el contenido en materia orgánica, obteniéndose un valor medio de la constante K_{foc} de 1650, por lo que ésta juega un papel importante en la adsorción. Sin embargo, teniendo en cuenta todos los suelos estudiados, K_{foc} varió dentro de un amplio rango (210-5474), lo que indica que en ciertos suelos hay otras propiedades que también influyen en la adsorción, tales como el pH de los mismos y la presencia de óxidos amorfos. La desorción de TBZ presentó histéresis positiva en la mayoría de los suelos, indicando la parcial irreversibilidad de la adsorción. La adsorción se mostró más irreversible cuanto menor fué la cantidad adsorbida.

Palavras clave: Tiabendazol, suelo, adsorción, desorción

Abstract

In order to study the behavior of the fungicide Thiabendazole (TBZ) in the soil-water system, adsorption-desorption tests were performed in eleven soils with different physicochemical properties. TBZ adsorption isotherms were well fitted to the Freundlich equation, and K_f values varied in the range 1.41-107. K_f was directly related to organic matter content in a great part of the soils, with an average K_{foc} value of 1650, playing an important role in TBZ adsorption. However, taking into account all the studied soils, K_{foc} varied in a wide range (210-5474), indicating that in some soils other properties may influence on adsorption, such as their pH and the presence of amorphous oxides. Positive hysteresis was observed in TBZ desorption in most of the soils, indicating a partially irreversible adsorption. It was showed more irreversible as lower the adsorbed amount.

Keywords: Thiabendazole, soil, adsorption, desorption

Introducción

El Tiabendazol (TBZ), 2-(4-tiazolil)-bencimidazol, es un fungicida sistémico de amplio espectro perteneciente al grupo de los benzimidazoles, usados para controlar gran cantidad de hongos fitopatógenos. Se utiliza como tratamiento en polvo en pre- siembra en semillas de patata, soja y trigo, aunque principalmente es utilizado para rociar la fruta después de la recolección, formando un depósito protector sobre la superficie de las mismas. Por ello, los residuos de TBZ en efluentes de centrales hortofrutícolas pueden alcanzar aguas superficiales [1] que pueden entrar en contacto con el suelo contaminándolo. Así mismo, el uso de este fungicida en aplicación directa al suelo puede resultar una fuente de contaminación del mismo [2]. El posterior lavado del suelo por agua de lluvia, o por riego, puede liberar el TBZ dando lugar a contaminación del agua de la zona saturada con el consiguiente peligro de contaminación de acuíferos [3].

El objetivo de este trabajo es conocer la interacción del TBZ con suelos de diferentes texturas y propiedades fisicoquímicas, a través de la realización de estudios de adsorción y desorción de TBZ en una amplia variedad de suelos mediante experimentos tipo batch en equilibrio, para estudiar los factores que expliquen su dinámica en los mismos.

Materiales y Métodos

Se ha utilizado Tiabendazol (99%) Sigma Aldrich (Madrid, España). Se han seleccionado 11 suelos con diferentes características físicas y químicas (Tabla 1) procedentes de diferentes zonas de Andalucía, España. Fueron tomados del horizonte superficial (0-20 cm), secados al aire y pasados por un tamiz de luz de malla de 2 mm.

Las isotermas de adsorción-desorción se realizaron poniendo en contacto 1 g de suelo con 20 ml de Tiabendazol a concentraciones diferentes (1, 5, 10, 15, 20 y 25 mg L⁻¹) en un medio 0.01M en Ca(NO₃)₂, para mantener la fuerza iónica del medio constante. Los tubos se mantuvieron en agitación durante 72 horas a 120 rpm a temperatura de 20 ± 1°C. Las suspensiones fueron

centrifugadas (durante 10 minutos a 12.000 rpm) y se midió la concentración de TBZ en el sobrenadante mediante HPLC con detector de fluorescencia (fase móvil, metanol:agua (80:20); flujo, 1.5 ml min⁻¹; columna, Kromasil C18; temperatura, 25°C; longitudes de onda de excitación y emisión, 300 y 350 nm, respectivamente). Las experiencias se realizaron por duplicado.

Tabla 1. Algunas propiedades fisico-químicas de los suelos estudiados y clase textural.

Suelos	pH	CO ₃ ²⁻ (%)	MO (%)	Clase textural
CR05	8.58	11.0	0.20	Arenoso
LP	7.85	3.6	0.63	Arenoso
CR12	8.70	17.0	1.04	Franco arcillo arenoso
LB	7.59	19.0	1.11	Arcilloso
LT	8.20	21.8	1.31	Franco
TM	8.00	24.1	1.76	Arcilloso
LM	6.97	2.0	2.13	Franco limoso
US251	8.11	20.5	2.98	Franco
USR	7.88	13.5	3.01	Franco arcillo arenoso
FH	6.23	1.6	3.37	Franco limoso
US245	7.88	24.1	4.43	Arcillo limoso

Las isotermas de adsorción han sido ajustadas a la forma logarítmica de la ecuación de Freundlich:

$$\log C_s = \log K_f + n \log C_e \quad (1)$$

El papel que juegan los enlaces hidrofóbicos de la materia orgánica en la adsorción de plaguicidas no polares en suelos fue calculado usando el coeficiente de distribución normalizado respecto al carbono orgánico de cada suelo (K_{foc}) calculado a partir de los valores de K_f .

$$K_{foc} = (K_f / \%CO) \times 100 \quad (2)$$

Las isotermas de desorción se llevaron a cabo reemplazando la mitad del sobrenadante de los tubos de centrifuga, una vez que el equilibrio de adsorción se había alcanzado, por 10 mL de una solución 0,01 M de Ca(NO₃)₂. Las suspensiones se dejaron equilibrar 24 horas y se volvió a retirar la mitad del sobrenadante en el que se determinó el TBZ por HPLC. Este pro-

ceso se repitió hasta un total de tres veces.

Resultados y discusión

En Figura 1 se presentan las isotermas de adsorción de TBZ en los distintos suelos, y en la tabla 2 se muestran las constantes de adsorción de los suelos, K_f , que informan sobre la capacidad de adsorción de los mismos. El valor de K_f varió entre 1.41 y 107.0, indicando una fuerte influencia de las propiedades del suelo sobre la adsorción del fungicida.

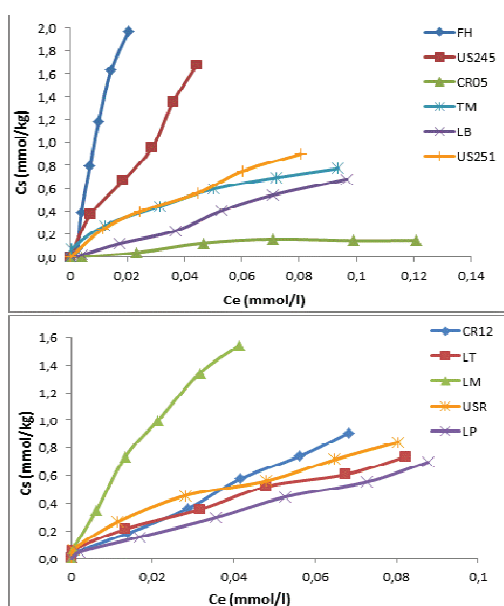


Figura 1. Isotermas de adsorción de Tiabendazol en los suelos empleados

La materia orgánica de los suelos (MO) puede ser considerada la propiedad que mejor explica la capacidad de adsorción de plaguicidas y contaminantes orgánicos. En gran parte de los suelos estudiados se observa que K_f aumenta con el contenido de MO del suelo, pero en algunos suelos esta relación no se cumple, lo que indica que la MO puede no ser el único factor que determine la adsorción. Ello queda corroborado por los valores de K_{foc} , que se muestran también en la Tabla 2. Aunque estos valores están comprendidos dentro de un amplio rango (210-5474), que indica que los mecanismos de adsorción de TBZ en suelos deben estar relacionados también con otras propiedades de los mis-

mos, se observa que el valor de K_{foc} en gran parte de los suelos se encuentra en un rango de valores más uniforme. Si no se tienen en cuenta los suelos con un K_{foc} demasiado bajo (517, 271, 272 y 210 para LT, TM, US251 y USR, respectivamente) y el suelo FH con un K_{foc} extremadamente alto (5474), el valor medio de K_{foc} para el resto de los suelos es de 1650. La razón de que ciertos suelos presenten un valor de K_{foc} demasiado bajo está relacionada con el valor de la constante "n" de Freundlich <1 (isotermas tipo L) que éstos presentan. La constante K_f es la cantidad de herbicida adsorbido para una concentración en el equilibrio 1 mmol L^{-1} , mucho más alta que el rango de concentraciones de este estudio, y esta es la razón de sus bajos valores de K_{foc} , ya que mientras en las isotermas con n cercanas a 1 la adsorción sigue aumentando y su pendiente permanecería constante hasta alcanzar la concentración de equilibrio de 1 mmol L^{-1} , en las isotermas tipo L la adsorción se va frenando hasta alcanzar un valor constante.

Tabla 2 – Parámetros de la ecuación de Freundlich y K_{foc} de TBZ a partir del contenido de M.O y K_f (constante de adsorción de Freundlich).

Suelos	K_f	n	R^2	K_{foc}
CR05	1.41	0.92	0.9496	1215
LP	6.18	0.91	0.9974	1691
CR12	14.0	1.02	0.9975	2321
LB	9.81	1.10	0.9974	1524
LT	3.93	0.68	0.9922	517
TM	2.77	0.52	0.9972	271
LM	16.5	0.73	0.9968	1335
US251	4.71	0.66	0.9991	272
USR	3.66	0.59	0.9989	210
FH	107	1.00	0.9793	5474
US245	43.6	1.07	0.9841	1813

El contenido en óxidos amorfos de los suelos puede jugar también un papel importante en los procesos de adsorción de plaguicidas en suelos. El suelo FH presenta un contenido extremadamente alto de óxidos amorfos de Fe, Al y Mn (23.96 g kg^{-1}), y sin tener el mayor porcentaje de MO (3.37 %), presentó el valor más alto de K_f ,

Es de destacar también que la molécula de Tiabendazol puede protonarse dependiendo del pH del medio, presentando 2 pK_a : 4.7 y 12. Cuanto más cercano a 4.7 sea el pH de un suelo, más moléculas de TBZ estarán protonadas, produciéndose interacciones por intercambio catiónico, además de las interacciones que tienen lugar con las moléculas neutras. Es decir, la adsorción de TBZ en suelos aumenta conforme disminuye el pH de los mismos [2]. Los suelos LM y FH son los que presentan el pH más bajo de todos los suelos estudiados (6.97 y 6.23, respectivamente) y son además los que presentan una adsorción más alta, junto con el suelo US245, que presenta el mayor contenido en MO.

Tabla 3 – Porcentajes de desorción de TBZ

Suelos	K_f	%Desorción		
		5 mg L ⁻¹	15 mg L ⁻¹	25 mg L ⁻¹
CR05	1.41	8.45	22.98	33.04
LP	6.18	23.37	35.42	40.43
CR12	14.00	6.12	30.16	35.76
LB	9.81	88.1	46.18	53.46
LT	3.93	2.58	20.97	33.65
TM	2.77	18.18	36.28	47.37
LM	16.50	13.92	14.89	15.86
US251	4.71	61.7	56.7	62.94
USR	3.66	9.18	24.4	32.52
FH	107.0	22.6	10.92	11.34
US245	43.60	36.21	32.79	34.52

Los porcentajes de TBZ desorbido de los suelos en 3 puntos de las isotermas de

adsorción (5, 15, y 25 mg L⁻¹) se muestran en la Tabla 3.

La desorción del fungicida TBZ presenta histéresis positiva en todos los suelos, siendo por tanto la adsorción parcialmente irreversible. En general los porcentajes de desorción observados no parecen relacionarse con los valores de K_f , y la adsorción es más irreversible cuanto menor es la cantidad adsorbida, ya que la adsorción se estará produciendo en los sitios donde haya mayor afinidad de adsorción.

Agradecimientos

El presente estudio ha sido realizado en el marco del proyecto CTM2013-42599-R financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España (cofinanciado por FEDER).

Referencias bibliográficas

- [1] Karas, P.A., Perruchon, C., Exarhou, K., Ehalotis, C., Karpouzias, D.G. 2011. Potential for bioremediation of agro-industrial effluents with high loads of pesticides by selected fungi. *BIODEGRADATION* 22: 215–228.
- [2] Aharonson, N., Kafkafi, U. 1975. Adsorption, mobility, and persistence of Thiabendazole and Methyl 2-Benzimidazolecarbamate in soils. *J. AGRIC. FOOD CHEM.* 23: 720-724.
- [3] Kim, H.J., Lee, D.S., Kwon, J.H. 2010. Sorption of benzimidazole anthelmintics to dissolved organic matter surrogates and sewage sludge. *Chemosphere* 80: 256–262.