

FACULTAD DE CIENCIAS DE OURENSE

UNIVERSIDAD DE VIGO

Grupo AA1. INVESTIGACIONES AGROAMBIENTALES Y
ALIMENTARIAS

**TRANSPORTE DE FITOSANITARIOS EN
FORMULACIONES PARTICULADAS Y
GRANULADAS DE USO AGRÍCOLA.
MECANISMOS DE FILTRACIÓN Y DIFUSIÓN**

Memoria para optar al Grado de Doctor
por la Universidad de Vigo

Marcos Paradelo Pérez

D. José Eugenio López Periago, Profesor Titular en el Área de Biología Vegetal y Ciencias del Suelo de la Universidad de Vigo

INFORMA QUE:

El Licenciado con Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos Marcos Paradelo Pérez ha estado trabajando, bajo mi supervisión, en la elaboración de la Tesis Doctoral que lleva por título **“TRANSPORTE DE FITOSANITARIOS EN FORMULACIONES PARTICULADAS Y GRANULADAS DE USO AGRÍCOLA. MECANISMOS DE FILTRACIÓN Y DIFUSIÓN”**.

Este trabajo reúne los requisitos exigidos para optar al grado de Doctor por la Universidad de Vigo. Y para que así conste, se expide la presente autorización en Ourense, a 15 de Octubre de 2011.

D. José Eugenio López Periago

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN _____	VII
CAPÍTULO 1. Introducción general _____	1
CAPÍTULO 2. Transporte de partículas de de oxiclورو de cobre en arena de cuarzo a saturación _____	19
CAPÍTULO 3. Efecto del tamaño de partícula en el transporte de oxiclورو de cobre a través de columnas de arena en condiciones de saturación de agua _____	41
CAPÍTULO 4. Influencia del cobre soluble en las propiedades electrocinéticas y en el transporte de partículas de fungicida basado en oxiclورو de cobre _____	59
CAPÍTULO 5. Influencia de la velocidad de agua intersticial en la liberación de carbofurano y fenamifos desde granulados comerciales integrados en una matriz porosa _____	77
CAPÍTULO 6. Transporte insaturado de carbofurano y fenamifos desde fórmulas de liberación controlada en células de difusión _____	93
CAPÍTULO 7. Resumen y conclusiones _____	117
Lista de Publicaciones _____	121

Resumen

El uso abusivo de agroquímicos para el control de enfermedades y plagas conlleva ha provocado su acumulación en los suelos y el aumento del riesgo de contaminación de contaminación con el consecuente peligro que supone tanto para la salud como para el medio.

Existen numerosas formulaciones comerciales en el mercado con distintas características que ayudan a su aplicación y mejoran su eficiencia. El enfoque clásico utilizado para estudiar la movilidad de los pesticidas en el suelo es la interacción del ingrediente activo puro con el suelo. Sin embargo, el tipo de formulación tiene una importancia crucial en el comportamiento y destino final del ingrediente activo en el medio. Conocer los mecanismos que gobiernan el transporte de estos formulados comerciales en medios porosos es de gran importancia a la hora de evaluar su riesgo ambiental, de poder ser implementados en los modelos existentes que predicen el movimiento de los ingredientes activos de los agroquímicos en el suelo y en las aguas subterráneas.

Por todo esto, en esta tesis se estudió el transporte dos tipos de formulaciones ampliamente utilizadas en agricultura. En la primera parte se pretende determinar los mecanismos de transporte de partículas coloidales de fungicidas con base cúprica en lechos porosos atendiendo a las condiciones químicas e hidrodinámicas del medio y a las características de las formulaciones comerciales, en especial al tamaño de partícula. En la segunda parte se evalúan los procesos de liberación y difusión de los ingredientes activos de formulaciones granuladas de liberación controlada. Se estudió el efecto que tiene la velocidad de infiltración de agua en un medio poroso en la tasa de liberación del ingrediente activo y los procesos implicados; así como el transporte difusivo del ingrediente activo desde los gránulos al medio cuando no existe movimiento de agua.

Capítulo 1

Introducción General

Antecedentes y Objetivos

El uso sistemático de productos fitosanitarios para el control de enfermedades y plagas ha ayudado a la mejora de la calidad y producción de cultivos, especialmente a partir del primer tercio del siglo pasado. Sin embargo, su uso conlleva un cierto riesgo, ya que son en su mayoría xenobióticos con propiedades que pueden causar alteraciones no deseadas en el ambiente y problemas sanitarios si no se usan de forma apropiada. La salud tanto de humanos como de animales puede estar afectada negativamente por la exposición directa de los ingredientes activos en animales y humanos (trabajadores de la industria productora o los operarios que los aplican) o exposición indirecta (por medio del contacto con los residuos de los tratamientos agrícolas, agua o suelo contaminado con los pesticidas).

Tabla 1. Consumo de fitosanitarios en la UE

Pais	Kg (i.a.) ha⁻¹	Pais	kg (i.a.) ha⁻¹
Bélgica	6,75	España	1,30
Italia	5,79	Grecia	1,34
Países Bajos	4,38	Dinamarca	1,11
Portugal	4,00	Austria	1,00
Luxemburgo	3,1	Suecia	0,54
Francia	2,81	Finlandia	0,52
Alemania	1,72	Polonia	0,51
Reino unido	1,97	Irlanda	0,48

Existe una amplia legislación a nivel europeo que regula su uso con el fin de minimizar su impacto. Estas regulaciones comprenden desde la autorización de los ingredientes activos, almacenamiento, transporte y manipulación, criterios de su aplicación

en determinados productos, y niveles máximos de residuos en los alimentos. También existen reglamentos para proteger la calidad de las aguas con respecto a los pesticidas (DIRECTIVE 2000/60/E).

En España, el consumo de fitosanitarios se encuentra por debajo de la media europea. En los últimos años el gasto en estos productos se estabilizó en torno a los 700 millones de € por año, donde destaca el consumo de herbicidas seguido del de fungicidas e insecticidas.

Tabla 2: Consumo anual de productos fitosanitarios en España millones de €(www.ine.es).

	2005	2006	2007 (1)	2008 (1)
Insecticidas	183,45	164,67	168,92	180,36
Acaricidas	21,42	14,74	15,12	16,14
Nematicidas	34,66	29,64	30,40	32,46
Fungicidas	165,89	171,34	175,76	187,66
Herbicidas	231,32	246,83	253,20	270,35
Varios	79,42	68,96	70,74	75,53
Total	716,17	696,18	714,14	762,52

Uno de los factores clave en la eficiencia de los pesticidas es que estos alcancen al organismo diana. Se ha estimado que solo el 0.1% de de los pesticidas aplicados en los cultivos alcanza al organismo diana (Arias-Estévez et al., 2008). El resto entra en el medio, contaminando el suelo, agua o aire, que son las vías primarias por las que alcanzan otros organismos que no son objetivo del tratamiento.

Los residuos de pesticidas pueden llegar al suelo directamente de forma accidental durante la aplicación, o con el posterior lavado por la lluvia del tratamiento ya depositado en las hojas, o con la incorporación al suelo de restos vegetales u otros residuos del procesamiento de la cosecha que contienen todavía restos de pesticidas. Una vez en el suelo, tiene lugar la interacción de los pesticidas con sus componentes del suelo, el transporte hacia las aguas superficiales y las aguas subterráneas. Esta interacción la constituyen fenómenos muy complejos, controlados por numerosos procesos físicos y biogeoquímicos; muchos de ellos están conectados intrincadamente, transcurren en amplias escalas de espacio, tiempo y están condicionadas también por la heterogeneidad del suelo y el clima.

Esta variedad de procesos que gobiernan el comportamiento y destino final de los pesticidas, tanto en suelos como en aguas superficiales y subterráneas se suelen sistematizar clasificándolos en tres grupos (Gavrilescu, 2005):

- Transporte: es el movimiento en una fase del suelo. Las fases móviles en el suelo son el aire y el agua del suelo, y los procesos son la advección y difusión. Estos son dependientes del estado físico y de la dinámica del agua en el suelo, y que son a su vez muy dependientes de la geometría del espacio poroso del suelo y de los elementos del clima.
- Transferencia: que controlan el movimiento entre los distintos compartimentos del medio, agua, biota, suelo, sedimentos en suspensión, atmósfera. Los procesos de transferencia se refieren a la forma en se distribuyen los pesticidas entre las fases sólida líquida y gaseosa.
- Transformación. En este grupo se enmarcan los procesos químicos y biológicos que modifican la estructura del pesticida o que lo degradan completamente.

El enfoque clásico utilizado para estudiar el movimiento de los pesticidas en el suelo es el transporte convectivo-difusivo-reactivo (Van Genuchten-Wierenga, 1976). En el cual la restricción al movimiento es por la interacción del ingrediente activo puro con el suelo, el cual se puede modelar como un equilibrio entre fases (transferencia) o un sumidero cinético (esto es, un proceso cinético en el que un ingrediente desaparece de una fase del suelo).

Una de las preocupaciones concernientes a los fitosanitarios es la percolación profunda de los ingredientes activos, la contaminación de acuíferos subterráneos, y la descarga del agua subterránea contaminada hacia el agua superficial. Generalmente, los modelos usados para evaluar el riesgo ambiental del lixiviado de pesticidas asumen este enfoque (Jones y Mangels, 2002), pero suelen despreciar otros o factores que pueden influir en el transporte, como la fase química en la cual los IA entran al suelo, o la influencia de adyuvantes que están presentes en las formulaciones comerciales. La composición de las formulaciones comerciales es consecuencia de un diseño dirigido a modificar el “comportamiento” del ingrediente activo con el objetivo de mejorar su efectividad. Por tanto, la presencia de los adyuvantes puede tener una influencia importante

cuando no alcanzan el organismo diana, y por tanto deberían ser considerados para comprender su destino en el ambiente. Por esta razón, son necesarios estudios sistemáticos de los mecanismos que gobiernan la movilidad de los pesticidas teniendo en cuenta las características de las formulaciones comerciales y su forma de aplicación (Pose-Juan et al., 2011; Pose-Juan et al., 2010).

Existe una amplia gama de formulaciones en el mercado, de ellas hay dos tipos que por su extensa utilización y sus propiedades se han elegido como objeto de estudio en esta Tesis Doctoral. Estos son polvos mojables y suspensiones de sólidos, ambos de tamaño submicrométrico, y gránulos de liberación controlada. Estos dos tipos de formulaciones constituyen dos interesantes retos científicos, ya que en el primer caso se aborda el problema del transporte de partículas, en el cual los mecanismos de interacción entre estabilidad coloidal e hidrodinámica son parte de la frontera de conocimiento sobre el transporte en medios porosos. La liberación de granulados tiene interesantes interacciones de fenómenos de dinámica de solubilización y transferencia de fase en sistemas porosos y que están poco estudiadas.

La descripción de los materiales empleados es de forma breve:

- **Polvos mojables (WP):** Suelen utilizarse en el caso de ingredientes activos sólidos con elevados puntos de fusión. Presentan la posibilidad de trabajar a elevadas concentraciones, tienen bajo riesgo de inflamación, son adaptables a todas las materias activas, se reparten bien sobre la superficie a tratar, no causan problemas durante su almacenamiento y tienen buen precio. Suelen contener surfactantes y sales no disueltas que actúan como agentes dispersantes, y sólidos insolubles que actúan como soporte y como vehículo para su aplicación. Presentan como inconvenientes la dificultad para dosificar la mezcla que debe transferirse al tanque y presentan riesgo de emisión de aerosoles durante su manipulación.

- **Suspensiones concentradas (SC):** su uso ha aumentado desde la década de los 70 ya que son preferidas por los agricultores. Las partículas de pesticida pueden estar suspendidas en una fase oleosa, aunque es mucho más usual que estén dispersas en agua. Ofrecen varias ventajas frente a las formulaciones oleosas como la posibilidad de trabajar

con mayores concentraciones de ingredientes activos. Entre sus desventajas esta la de tener que protegerlas del frío para evitar su cristalización, aunque en algunas formulaciones permiten la adición de anticongelantes.

- **Gránulos (GR):** se suelen aplicar directamente sobre los cultivos, en el caso de herbicidas de emergencia, o directamente sobre el suelo, en el caso de los insecticidas. La concentración de ingrediente activo es del 1 – 40 % (p/p). Este tipo de granulados no deben ser ni duros ni polvorientos y deben permitir la liberación el ingrediente activo una vez llegan al suelo. Los gránulos suelen estar cubiertos de resinas o polímeros para controlar la velocidad de liberación del compuesto activo.

Según su formulación, el transporte de pesticidas puede ser gobernado por mecanismos específicos que penden de la formulación. Así, los principales objetivos de esta tesis son (i) determinar los mecanismos de transporte de partículas coloidales de fungicidas con base cúprica en lechos de arena y (ii) evaluar los procesos de liberación y difusión de los ingredientes activos de formulaciones granuladas de liberación controlada.

Transporte Particulado

Coloides. Definición y Tipos. El tamaño de partícula típico del oxiclорuro de cobre utilizado en los formulados comerciales oscila entre 0,5 y 5 micras, con un tamaño medio cercano a una micra que les confiere las propiedades características de los coloides.

Los coloides son partículas suficientemente pequeñas como para permanecer en suspensión estable. Actualmente, está generalmente aceptado que los coloides pueden definirse por su tamaño, de unos pocos nanómetros a una 10 micras, como se muestra en la Figura 1.

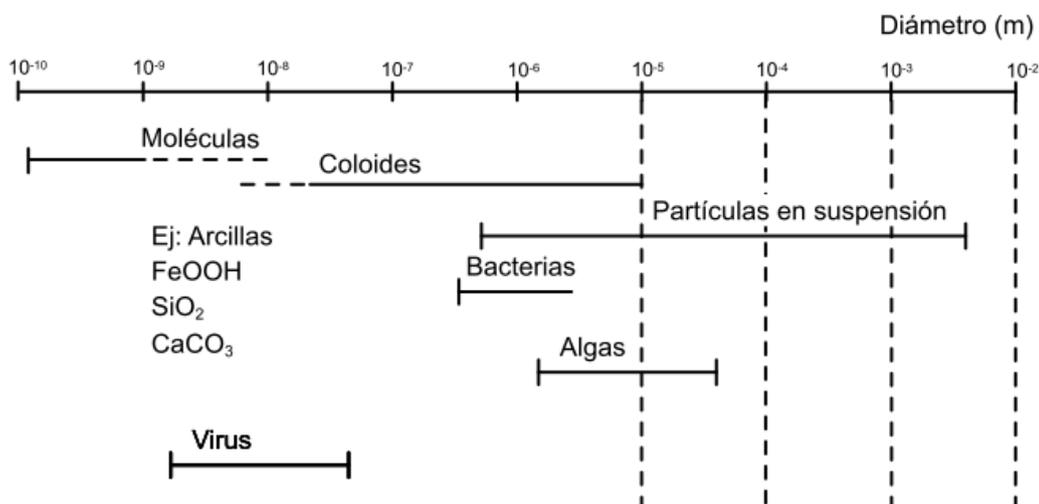


Figura 1. Distribución de tamaños de partículas coloidales (McCarthy y Zachara, 1989b).

Desde el punto de vista medioambiental, podemos clasificar los coloides potencialmente peligrosos en tres grupos:

1- Partículas coloidales intrínsecas: donde el contaminante forma parte de la estructura del coloide.

2- Partículas coloidales transportadoras: son coloides presentes en el suelo, arcillas y materia orgánica, que transportan los contaminantes adsorbidos. Transporte facilitado.

3- Bio-coloides. Virus y Bacterias.

Según esta clasificación, las partículas de oxiclورو de cobre cuyo transporte se estudia en la presente memoria pueden considerarse como un contaminante particulado intrínseco.

Coloides en el Suelo

Fuentes y Movilización. La movilización de coloides en la matriz del suelo está fuertemente conectada con cambios en las condiciones químicas y físicas del medio (Grolimund et al., 2007; Wiesner et al., 1996) que determinan la interacción de las partículas entre sí y con las superficies de la matriz porosa. Ejemplos de cambios químicos son variaciones en el pH, en la fuerza iónica, o adsorción de iones y macromoléculas que pueden que pueden alterar las propiedades superficiales. Estos cambios provocan un aumento de las interacciones repulsivas entre los coloides adheridos y el colector o matriz. En cuanto a cambios físicos, el aumento del flujo de agua que circula por el medio poroso durante una lluvia intensa crea efectos hidrodinámicos que pueden causar el desprendimiento de las partículas unidas más débilmente a la matriz porosa (Torkzaban et al., 2007).

Por otro lado, las partículas coloidales pueden llegar al suelo procedentes de aguas residuales, tanto industriales como domésticas, así como las que provienen de prácticas agrícolas como la fertilización con purines o la utilización de agroquímicos que se aplican en forma de partículas suspendidas. Este último caso es en el que se centra nuestro estudio.

Transporte y Deposición. Una vez que las partículas coloidales se encuentran en la fase líquida del suelo, la suspensión que formen debe ser lo suficientemente estable para que las partículas sean transportadas a distancias relativamente largas. El destino de las partículas, es decir, que permanezcan estables en la suspensión, formen agregados, sean filtradas, o que sedimenten en el sistema poroso del suelo podrá depender de una combinación de varios factores como son densidad, tamaño y propiedades químicas de la superficie de la partícula, de la disolución del suelo y la velocidad de infiltración. La complicada interdependencia entre estos factores hace difícil predecir el comportamiento

de las partículas (McCarthy y Zachara, 1989a). Aun así, hay conceptos generales bien establecidos para estimar esas interacciones cualitativamente y que se resumen brevemente a continuación.

La mayor parte de los coloides de los suelos formados en zonas templadas, así como coloides orgánicos y bio-coloides tienen una carga neta negativa a pH entre 5-7, que es el intervalo típico de estos ambientes. De acuerdo con la teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) (Figura 2) la estabilidad de una suspensión coloidal homogénea está determinada por fuerzas atractivas (fuerzas de van der Waals) que promueven la agregación y por fuerzas de repulsión electrostática que mantienen a las partículas separadas.

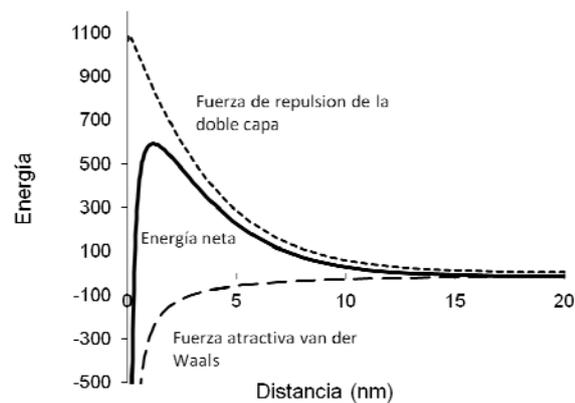


Figura 2. Diagrama esquemático de la variación de energía libre frente a la separación de partículas de acuerdo con la teoría de DLVO.

Cuando las segundas son dominantes, las partículas son electrostáticamente estables y permanecen dispersas. La combinación de estas fuerzas da origen a un mínimo primario a distancias menores de 1 nm y a un máximo (repulsivo) que actúa como una barrera que puede limitar la deposición en el mínimo primario. Como regla general se acepta que un máximo de 15-25 kT origina una doble capa eléctrica del tamaño suficiente (Longitud de Debye ~ 20 nm) para dar lugar a una cierta estabilidad coloidal (Pashley y Karaman,

2004). La acumulación de contra-iones puede originar un mínimo secundario a una distancia mayor que la longitud de la doble capa.

Por lo tanto, la estabilidad de las partículas coloidales depende de la química de la superficie de la partícula y de la disolución, que influyen en la carga superficial y en el tamaño de la doble capa. En ambientes naturales las condiciones que permiten la dispersión coloidal pueden cambiar, dando lugar a una desestabilización de la suspensión y la formación de agregados. Estos agregados pueden ser todavía transportados si son lo suficientemente pequeños para moverse entre los poros del suelo.

Aun cuando las partículas permanecen estables en la disolución del suelo, estas solo se moverán si no son filtradas por el suelo. La filtración de partículas en medios porosos puede ocurrir por (i) filtración física o por (ii) deposición físico-química debido a la atracción de las superficies de la matriz inmóvil (o colector). La filtración física está controlada por las dimensiones y geometría del poro y por el tamaño de partícula. Este proceso puede ser secundario respecto a la deposición físico-química en lechos granulares de arena, y también en los macro y mesoporos de los suelos (> 30 micras) que por su tamaño y geometría permitan a los coloides moverse sin impedimentos físicos.

La filtración por deposición electroquímica está controlada por fuerzas electrostáticas, químicas y fuerzas de van der Waals. Estos fenómenos son similares a los descritos para las interacciones partícula-partícula, pero en este caso los coloides se asocian no con otra partícula, sino con componentes orgánicos y/o minerales de la fase matriz porosa. La deposición de coloides es favorecida en superficies con carga opuesta a la partícula. Se espera que los coloides cargados negativamente sean más móviles que los positivos porque la mayoría de las matrices tienen una carga neta negativa.

Aunque las condiciones electroquímicas sean desfavorables, las tasas de deposición observadas experimentalmente son mayores que las predicciones teóricas basadas en la teoría clásica de DVLO (Elimelech et al., 1995). Se han hecho varios intentos para explicar esta deposición anormalmente alta incluyendo el atrapamiento en el mínimo secundario (McDowell-Boyer, 1992; Tufenkji y Elimelech, 2005), dinámica de la interacción de la

doble capa, y las imperfecciones de las superficies (Elimelech y O'Melia, 1990), como roturas, dislocaciones e impurezas geoquímicas.

Liberación Controlada

El uso de formulaciones de liberación controlada (LC) tienen un importante potencial en la reducción del uso y el impacto de los pesticidas en el medio. Las formulaciones de liberación controlada tienen varias ventajas con respecto a las formulaciones estándar: aumentan la seguridad del manipulador y de los organismos no objetivo, una reducción en la cantidad de pesticida aplicado y una disminución en el potencial de lixiviación. Tienen varias ventajas sobre las formulaciones convencionales:

- Tienen una actividad biológica residual mayor
- pueden reducir la toxicidad en mamíferos
- controlan o reducen la evaporación del pesticida
- reducen los efectos fitotóxicos hacia el cultivo
- mejora la compatibilidad en el tanque de aplicación
- reduce la toxicidad en peces
- reduce la lixiviación a aguas subterráneas
- reduce el uso de disolventes en la aplicación
- puede reducir la tasa de aplicación del pesticida

Las formulaciones de liberación controlada se dividen en 4 grupos principales:

- gránulos recubiertos de pesticida
- sistemas poliméricos que contienen el pesticida unido por enlaces covalentes
- matrices que contienen el pesticida atrapado físicamente
- microencapsulados

Los mecanismos de liberación de los gránulos para su uso en el suelo y en medios acuosos suele ser estudiado por la exposición a modelos ambientales, como la inmersión en agua, que puede ser estática, agitada o aplicando un flujo de agua.

Algunas características del gránulo que influyen en esta liberación son:

- (1) la utilización de modificadores,
- (2) el tamaño del gránulo, es un factor clave en los sistemas de liberación controlada. En general, un mayor tamaño del gránulo conlleva tasas de liberación más lentas.

Existen numerosos estudios que evalúan la efectividad tanto de formulaciones comerciales como de otras preparadas en laboratorio, que en general demuestran la eficacia de éstas en la disminución de la tasa de liberación del principio activo (Fernández-Pérez et al., 2000; Fernández-Pérez et al., 2011; Trigo et al., 2009). Davis et al. estudiaron la liberación del ingrediente activo desde formulaciones comerciales bajo un flujo de agua (Davis et al., 1996). Otros autores encontraron un efecto positivo de la velocidad intersticial en la liberación de pesticida, que fue incorporado en los mecanismos de liberación del modelo GLEAMS (*Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems*) (Cryer y Laskowski, 1998). Estos autores han encontrado una influencia positiva entre el flujo de agua y la liberación de pesticida.

Modelos de liberación controlada. La liberación de ingredientes activos desde formas granuladas puede describirse utilizando el modelo de Higuchi (Crank, 1975), en el que participan diferentes mecanismos que pueden interactuar entre ellos. Cuando no hay restricciones a la difusión en la superficie del gránulo, estos mecanismos son I) la difusión dentro del gránulo, II) la solubilización del ingrediente activo y III) el movimiento del frente de solubilización dentro del gránulo. La prevalencia de estos mecanismos está determinada por la geometría del gránulo. Para un modelo unidimensional, la distancia entre la superficie del gránulo en contacto con el agua y el frente de solubilización del ingrediente activo dentro del gránulo (L) tiene una importancia crítica. Al principio del proceso, L es lo suficientemente pequeña para que la difusión no sea limitante. La liberación podría venir determinada por el movimiento del frente de solubilización, esta

etapa es conocida como transporte Caso-II (Ritger y Peppas, 1987). En la siguiente etapa, la distancia aumenta hasta una longitud crítica ($L = L_c$) a la que se puede dar la interacción entre los dos mecanismos; este intervalo es conocido como difusión anómala. Para distancias mayores ($L \gg L_c$), el principal mecanismo es la difusión Fickiana, que tiene lugar hasta el agotamiento del ingrediente activo dentro del gránulo. En este modelo, el proceso de liberación depende de la geometría del gránulo y de la dinámica de avance del frente de solubilización. Los datos de liberación pueden analizarse utilizando la ecuación propuesta por Ritger y Peppas (Ritger y Peppas, 1987):

$$\frac{M}{M_0} = Kt^n \quad (1)$$

donde M es la cantidad de ingrediente activo liberada a tiempo t , M_0 es la masa liberada cuando el tiempo tiende a infinito, K es una constante que incorpora las características del espacio poroso y del ingrediente activo y n es un parámetro de difusión que depende del mecanismo de transporte. Para difusión Fickiana, esta aproximación es válida para el 60 % del total del pesticida liberado ($M/M_0 < 0.60$) (Ritger y Peppas, 1987). Para el modelo unidimensional, en un proceso de difusión controlada, M/M_0 es proporcional a la raíz del tiempo; así, $n = 1/2$ en la ecuación 1 (Baker, 1987). Este caso se conoce como transporte Caso-I. cuando $n = 1$, la ecuación 1 es un modelo de orden cero, indicando que la liberación está relacionada con la tasa de solubilización. Si la solubilización tiene lugar en la interfase entre las formas solubilizadas y no solubilizadas del ingrediente activo, la tasa de liberación dependería de la velocidad a la que se mueve el frente de solubilización (transporte Caso-II). Los valores intermedios indican el acoplamiento de los procesos de difusión y solubilización (difusión anómala, Figura 1B). otros valores del exponente reflejan los efectos de la geometría del gránulo. Para una esfera, $n = 0,43$ para difusión Fickiana, $0,43 < n < 0,85$ para difusión anómala, y $n = 0,85$ para el Caso-II (Cooke y Chen, 1995). Para gránulos de forma irregular con diferentes tamaños, los valores de n para la difusión no Fickiana y para el Caso-II se reducen a 0,30 y 0,45 respectivamente (Crank, 1975).

Esquema de la Tesis

Esta tesis es una recopilación de trabajos que han sido publicados o por publicar en revistas científicas internacionales, que se han incluido en castellano y con algunas leves modificaciones. Como se pretende que cada artículo se puede leer por sí mismo cierta superposición entre ellos es inevitable. A partir del conocimiento adquirido en este periodo, se han realizado otros trabajos y colaboraciones que no se incluyen como resultados propios de esta tesis por no haber sido planificados al inicio, pero son consecuencia directa de los avances que ha supuesto esta investigación, por lo cuál se incluyen en la lista de publicaciones. El secuencia y el contenido de los capítulos corresponde al orden lógico de las etapas de investigación necesarias para alcanzar cada uno de los objetivos.

En el **Capítulo 2** se estudia el transporte de un fungicida comercial basado en oxiclورو de cobre que se aplica en forma particulada, con un tamaño de partícula de 1 μm . Se evalúan los modelos de transporte y deposición coloidal y afectan las propiedades electroquímicas y velocidad del flujo de agua.

El tamaño de partícula es un factor determinante en el transporte coloidal. En el **Capítulo 3** se compararon dos formulaciones comerciales de oxiclورو de cobre con distinto tamaño de partícula y se observó la sensibilidad de cada una de ellas a las condiciones electroquímicas e hidrodinámicas.

La presencia de metales pesados y/o metaloides en la disolución puede afectar sustancialmente a las propiedades electroquímicas tanto de las partículas coloidales como de las superficies del medio poroso. En el **Capítulo 4** se pretende evaluar el efecto de Cu en disolución en las propiedades electroquímicas y en la movilidad de las partículas de oxiclورو de cobre.

La gran variedad de formulaciones granuladas utilizadas en la agricultura hace necesario la evaluación de los productos comerciales para determinar las mejores condiciones para su uso, que son máxima efectividad y mínimo impacto en el medio. Durante los flujos transitorios puede producirse la contaminación de las aguas subterráneas

desde la zona no saturada, y para predecir la probabilidad de esta contaminación es necesario conocer el comportamiento de estas formulaciones granuladas. En el **Capítulo 5** el efecto de la velocidad intersticial del agua en la dinámica de liberación y evaluar los métodos utilizados en la actualidad.

La cantidad de ingrediente activo liberado antes de un periodo de lluvia puede ser crítico en la pérdida por lixiviación. Por ello, en el **Capítulo 6** se evaluó la liberación de los AI de CRF depositados en matrices arenosas, en condiciones de condiciones de humedad a no saturación y ausencia de flujo de agua.

Por último, en el **Capítulo 7** se recogen las conclusiones más salientables de este trabajo junto con sus implicaciones.

Referencias

- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.-. y García-Río, L. 2008. "The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources". *Agr. Ecosyst. Environ.* 123:247-260.
- Baker, R. 1987. *Diffusion-Controlled Systems* 39-83.
- Cooke, N.E. y Chen, C. 1995. "A contribution to a mathematical theory for polymer-based controlled release devices". *Int. J. Pharm.* 115:17-27.
- Crank, J. 1975. *Diffusion in a plane sheet*. Oxford University Press, London.
- Cryer, S.A. y Laskowski, D.A. 1998. "Chlorpyrifos release rate from clay granules: Experimental observations and simple algorithm development for use in computer-based exposure assessments". *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46:3810-3816.
- Davis, R.F., Wauchope, R.D., Johnson, A.W., Burgoa, B. y Pepperman, A.B. 1996. "Release of fenamiphos, atrazine, and alachlor into flowing water from granules and spray

deposits of conventional and controlled-release formulations". *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44:2900-2907.

Elimelech, M. y O'Melia, C.R. 1990. "Effect of particle size on collision efficiency in the deposition of brownian particles with electrostatic energy barriers". *Langmuir* 6:1153-1163.

Elimelech, M., J. Gregory, X. Jia y R.A. Williams. 1995. Particle deposition and aggregation: Measurement, modelling, and simulation. Butterworth-Heinemann, Oxford,UK.

Fernández-Pérez, M., Garrido-Herrera,F.J. y González-Pradas,E. 2011. "Alginate and lignin-based formulations to control pesticides leaching in a calcareous soil.". *J. Hazard. Mater.* 190, 1-3:794-801.

Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M., González-Pradas, E., Martinez-López, F. y Flores-Céspedes, F. 2000. "Controlled release of carbofuran from an alginate-bentonite formulation: Water release kinetics and soil mobility". *J. Agric. Food Chem.* 48:938-943.

Gavrilescu, M. 2005. "Fate of pesticides in the environment and its bioremediation". *Engineering in Life Sciences* 5:497-526.

Grolimund, D., Barmettler, K. y Borkovec M. 2007. "Colloid facilitated transport in natural porous media: Fundamental phenomena and modelling". p. 3-28. In F.H. Frimmel, F.v.d. Kammer and H. Flemming (eds.) *Colloidal transport in porous media*. 1st ed. Springer, .

Jones, R.L. y Mangels, G. 2002. "Review of the validation of models used in federal insecticide, fungicide, and rodenticide act environmental exposure assessments". *Environmental Toxicology and Chemistry* 21:1535-1544.

McCarthy, J.F. y Zachara, J.M. 1989a. "Subsurface transport of contaminants: Mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants". *Environmental Science and Technology* 23:496-502.

McCarthy, J.F. y Zachara, J.M. 1989b. "Subsurface transport of contaminants: Mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants". *Environmental Science and Technology* 23:496-502.

McDowell-Boyer, L.M. 1992. "Chemical mobilization of micron-sized particles in saturated porous media under steady flow conditions". *Environmental Science and Technology* 26:586-593.

Pashley, R.M. y M.E. Karaman. 2004. Applied colloid and surface chemistry. John Wiley & Sons, New York.

Pose-Juan, E., Rial-Otero, R., Paradelo, M. y López-Periago, J.E. 2011. "Influence of the adjuvants in a commercial formulation of the fungicide "switch" on the adsorption of their active ingredients: Cyprodinil and fludioxonil, on soils devoted to vineyard". *J. Hazard. Mater.* accepted manuscript:.

Pose-Juan, E., Rial-Otero, R., Paradelo, M., Simal-Gándara, J., Arias, M. y López-Periago, J.E. 2010. "Behaviour of metalaxyl as copper oxychloride-metalaxyl commercial formulation vs. technical grade-metalaxyl in vineyards-devoted soils". *J. Hazard. Mater.* 174:181-187.

Ritger, P.L. y Peppas, N.A. 1987. "A simple equation for description of solute release I. fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs". *J. Controlled Release* 5:23-36.

Torkzaban, S., Bradford, S.A. y Walker, S.L. 2007. "Resolving the coupled effects of hydrodynamics and DLVO forces on colloid attachment in porous media". *Langmuir* 23:9652-9660.

Trigo, C., Celis, R., Hermosín, M.C. y Cornejo, J. 2009. "Organoclay-based formulations to reduce the environmental impact of the herbicide diuron in olive groves". *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73:1652-1657.

Tufenkji, N. y Elimelech, M. 2005. "Breakdown of colloid filtration theory: Role of the secondary energy minimum and surface charge heterogeneities". *Langmuir* 21:841-852.

Wiesner, M.R., Grant, M.C. y Hutchins, S.R. 1996. "Reduced permeability in groundwater remediation systems: Role of mobilized colloids and injected chemicals". *Environmental Science and Technology* 30:3184-3191.

Capítulo 2

Transporte de partículas de de oxiclورو de cobre en arena de cuarzo a saturación

Resumen

El uso intensivo de fungicidas basados en cobre en la agricultura provoca la contaminación del medio subsuperficial. Mientras el transporte de cobre en disolución en medios porosos está ampliamente estudiado, los mecanismos de transporte de las partículas de fungicidas basados en cobre está escasamente estudiada. Este trabajo describe los resultados de experimentos de transporte de partículas de tamaño coloidal de fungicidas basados en oxiclورو de cobre (COF) en columnas de arena en condiciones de saturación de agua bajo distintas condiciones electroquímicas e hidrodinámicas. El efecto de la fuerza iónica en la adhesión y exclusión de los coloides sugiere que las interacciones de COF en agua dependen de las características de la capa difusa. El esfuerzo hidrodinámico influye en la deposición de las partículas de fungicida, indicando que las fuerzas de adhesión son débiles. La dinámica de deposición de las partículas se ajustó a un modelo cinético de adhesión con dos sitios, que refleja la heterogeneidad de la superficie de la arena de cuarzo. La retención ocurre incluso bajo condiciones electroquímicas desfavorables, lo que se atribuye a zonas de estancamiento que surgen de la heterogeneidad física y química de la superficie de la arena de cuarzo.

Introducción

Los fungicidas basados en oxiclóruo de cobre (COF) son ampliamente utilizados como espiáis foliares contra enfermedades fúngicas en distintos cultivos. De este modo, hay una alta probabilidad de que sean liberados en el medio natural, especialmente en suelos. La acumulación de cobre en el suelo por el uso de COFs se ha demostrado en varios estudios (Fernández-Calviño et al., 2008; Komárek et al., 2008; Moolenaar y Beltrami, 1998; Pietrzak y McPhail, 2004; Ribolzi et al., 2002; Rusjan et al., 2007). Las formulaciones comerciales de fungicidas de cobre actuales utilizan polvos de oxiclóruo de cobre con diámetros de partícula medios de 1 μm . Las pérdidas a la hora de la aplicación y el lavado de las hojas por la lluvia pueden facilitar la transferencia de estos fungicidas a los suelos. Debido a la baja solubilidad del oxiclóruo de cobre (entre 0,02 y 0,03 mmol Cu L^{-1} en equilibrio a 25 °C) en el rango típico del pH del agua de lluvia (de 6 a 7), el pluviolavado de oxiclóruo de cobre en forma particulada puede ser substancialmente mayor que el de formas disueltas de cobre, al menos durante episodios de lluvia intensa. Estudios de laboratorio han mostrado que las pérdidas de fungicidas basados en cobre por pluviolavado ocurren en su mayoría en forma de partículas suspendidas (Paradelo et al., 2008).

Mientras que los mecanismos que gobiernan el transporte de las formas disueltas de cobre en los medios porosos han sido ampliamente estudiados, el movimiento de partículas de cobre sigue poco estudiado. Como los distintos factores ambientales afectan a la movilidad del cobre en disolución de distinta manera que a las formas particuladas, no es posible predecir las distancias recorridas de una sustancia a partir de los conocimientos que tengamos de la otra. Con el propósito de obtener una mejor comprensión de los mecanismos que controlan el transporte de cobre particulado en medios porosos saturados, examinamos el transporte coloidal de COF en columnas de arena de cuarzo en condiciones de saturación de agua en términos de deposición coloidal y la teoría de filtración coloidal.

Teoría

La teoría del transporte coloidal se obtiene a partir de la ecuación clásica de convección-dispersión (CDE) y del modelo de adhesión coloidal. El modelo de adhesión asume la retención de los coloides con una cinética de primer orden y un coeficiente de adhesión que puede disminuir debido a la ocupación de los sitios favorables a la adhesión, o aumentar debido a la “maduración” del filtro. El “*straining*” (filtración mecánica) representa el atrapamiento de las partículas coloidales cuando estas son retenidas en poros por debajo de un tamaño crítico. Para una suspensión acuosa de partículas monodispersas fluyendo verticalmente a través de una columna en la que se empaqueta un colector granular, la forma unidimensional de la CDE con dos sitios de adhesión cinética puede escribirse como (Simunek et al., 2008):

$$\theta \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \theta \left(D \frac{\partial c}{\partial z} - U c \right) - \rho_b \frac{\partial (s_{att1})}{\partial t} - \rho_b \frac{\partial (s_{att2})}{\partial t} \quad (1)$$

donde c es la concentración de coloides en a fase acuosa [$N L^{-3}$], t es el tiempo [T], z es la coordenada vertical [L], θ es el contenido volumétrico de agua [-], D es el coeficiente hidrodinámico de dispersión [$L^2 T^{-1}$], U es la velocidad intersticial media [$L T^{-1}$], ρ_b es la densidad aparente de la matriz porosa [$M L^{-3}$] y s_{att} es la concentración de coloides adheridos en cada uno de los dos sitios disponibles, indicado por los subíndices 1 y 2 respectivamente. La tasa de adhesión para cada uno de los sitios viene dada por:

$$\rho_b \frac{\partial (s_{att})}{\partial t} = \theta k_{att} \Psi_{att} c - \rho_b k_{det} s_{att} \quad (2)$$

donde k_{att} y k_{det} son los coeficientes cinéticos de primer orden de adhesión y desprendimiento coloidal, respectivamente [T^{-1}] y Ψ_{att} es una función adimensional de adhesión coloidal [-]. Varias funciones examinadas en este trabajo han sido propuestas en la literatura para tener en cuenta la deposición coloidal: Langmuriana (Adamczyk et al., 1994), adsorción secuencial aleatoria (*random sequential adsorption*, RSA) (Johnson y Elimelech, 1995), *ripening* y adhesión dependiente de la profundidad (Bradford et al., 2003).

El coeficiente de adhesión, k_{att} , puede determinarse utilizando la teoría de filtración coloidal (Logan et al., 1995), una fórmula quasi-empírica que expresa este coeficiente en función del diámetro medio de grano del medio poroso (llamado también colector), la velocidad intersticial, las eficiencias del colector y de colisión, teniendo en cuenta la retirada de coloides debida a la difusión, intercepción y sedimentación gravitacional (Logan et al., 1995; Rajagopalan y Tien, 1976). Aquí, utilizamos el programa informático HYDRUS-1D (Simunek et al., 2008) para interpretar las curvas experimentales de avance de partículas teniendo en cuenta los modelos de adhesión coloidal y la teoría de filtración coloidal.

Material y Métodos

Oxicloruro de cobre. El fungicida basado en oxiclóruo de cobre usado en los experimentos (COF, producido por Industrias Químicas del Valles S.A., Barcelona, España) contiene un 50% de cobre (Tabla 1). El contenido en cobre del producto comercial fue determinado por quintuplicado mediante digestión ácida con agua regia y ácido fluorhídrico hasta la disolución completa (Hossner, 1996). La composición mineral determinada por difracción de rayos x del polvo cristalino en un Siemens D-5000 reveló que la fase mineral más abundante es la atacamita, y que hay trazas de botallackita, wroewolfeita y cuarzo. La composición química elemental se recoge en la información suplementaria.

Tabla 1: Propiedades experimentales del fungicida.

Contenido en Cu	g g^{-1}	0,535
Tamaño medio de partícula	μm	0,979
Distribución del tamaño de partícula	μm	0,272
Densidad de la partícula	g cm^{-3}	2,889

Se preparó una suspensión de 4 g de fungicida por litro de agua destilada (cómo recomienda en fabricante) para determinar el pH. Una alícuota de la suspensión fue filtrada a través de una membrana de 0,45 μm de tamaño de poro para determinar el cobre en

disolución. A otra alícuota de la suspensión (100 mL) se le añadieron 5 mL de HNO₃ 13,5 M para determinar el cobre soluble en ácido. El cobre particulado se calculó como la diferencia entre el cobre total y el cobre soluble. El tamaño medio de la partícula y el potencial- ζ del fungicida en suspensiones acuosas se midió en el rango entre 0,6 nm y 6 μ m. por difusión dinámica de luz (DLS, “*dynamic light scattering*”) en un equipo Zetasizer Nano de Malvern Instruments Ltd. (Malvern, Reino Unido). Los valores de potencial zeta (ζ) se estimaron a partir de la movilidad electroforética utilizando la aproximación de Smoluchowski. La densidad de partícula se midió por picnometría (Blake y Hartge, 1986).

Arena de cuarzo. Se utilizó arena de cuarzo (SiO₂) como material de relleno de las columnas. Se seleccionaron los granos de arena con un diámetro de de 0.32 mm (Aldrich Chemical, Milwaukee, WI, EEUU). La arena fue cuidadosamente lavada antes de su uso (Kuhnen et al., 2000). Una inspección visual con un microscopio electrónico de barrido confirmó que los granos de arena tienen forma esferoide. ζ se midió en una fracción de aproximadamente 1 μ m, seleccionada por sedimentación a partir de una muestra de arena molida.

Experimentos de transporte. La arena lavada fue empaquetada en húmedo en columnas cromatográficas ajustables (Omnifit, Sigma Aldrich, Alemania) de 50 mm de largo y 15 mm de diámetro, las partes superior e inferior fueron cubiertas con una malla de nylon de 0,1 mm de luz. Se determinó el contenido en agua y la densidad aparente para cada experimento. La porosidad fue estimada a partir del contenido en agua, asumiendo que la densidad del agua a 20 °C es 0,9982 g cm⁻³ (Lide, 2006). La Tabla 2 muestra las propiedades más salientables de las columnas utilizadas en los experimentos de transporte del fungicida. La dispersividad longitudinal del de la columna fue estimada a partir de experimentos de transporte usando bromuro como trazador.

Las suspensiones empleadas en los experimentos de transporte se prepararon mezclando COF con agua destilada y/o disoluciones de NaNO₃. Las partículas con un diámetro equivalente superior a 2,5 μ m fueron retiradas por sedimentación. La concentración de cobre en las suspensiones (medida tras la adición de HNO₃ 13,5 M) se situó entre 93 y 130 mg L⁻¹. Las medidas de densidad de las partículas junto con el

diámetro nominal fueron usadas para calcular el número de partículas en la suspensión. Las suspensiones de fungicida se mantuvieron en agitación mientras eran aplicadas en la parte superior de la columna con una bomba peristáltica Gilson Minipuls III (Gilson, Francia).

La concentración de partículas de fungicida se midió por absorción de luz en una celda de flujo continuo de la casa Hellma GMBH (Müllheim, Alemania). Las medidas se realizaron a una longitud de onda 800 nm a intervalos de 80 segundos en un espectrofotómetro Jenway 6310 (Bibby Scientific Ltd., Staffordshire, Reino Unido). También se recogieron muestras del efluente con un colector de fracciones Gilson FC-203B. La correlación entre la absorción de luz del efluente y el cobre total medido en las muestras recogidas se utilizaron para calibrar la medidas fotométricas. Las diferencias en el balance de masas entre réplicas no superaron el 4%.

Tabla 2. Propiedades y parámetros de las columnas de arena utilizadas en los experimentos de deposición de las partículas de fungicida

Diámetro del colector (dc)	cm	0,032
Densidad del fluido	kg m ⁻³	10 ³
Viscosidad	kg m ⁻¹ s ⁻¹	8,9 x 10 ⁻⁴
Temperatura (<i>T</i>)	K	298
Constante de Hamaker (<i>A</i>)	J	1,0 x 10 ⁻²⁰
Porosidad (<i>f</i>)		0,41
Longitud de la columna	cm	5
Diámetro de la columna	cm	1,5
Parámetro de Happel		35,72

Una vez finalizado el experimento, la columna de arena fue cortada en secciones de 1 cm y digeridas con ácido para determinar la concentración de cobre. La concentración de cobre en las fracciones del efluente y en los extractos de arena se determinaron en un espectrofotómetro de absorción atómica Solaar M5 de Thermofisher Scientific (Waltham, MA, EE.UU.), utilizando llama de aire-acetileno.

Plan Experimental. Se realizaron experimentos de transporte de suspensiones de fungicida para distintas concentraciones de electrolito (10⁻¹, 10⁻³, 10⁻⁵ M de NaNO₃, y agua destilada) para obtener las curvas de avance y examinar la influencia de la fuerza iónica en la eficiencia de adhesión. Las concentraciones bajas de electrolito fueron elegidas para

representar episodios de lluvia intensa en los que la disolución del suelo está diluida. Para cada una de las cuatro suspensiones se determinó la fuerza iónica, el pH y ζ . Además, se realizó un experimento similar al descrito en (Hahn y O'Melia, 2004) en tres fases, (1) deposición, similar a los experimentos de transporte descritos arriba, (2) elución, por lavado de la columna en la que se depositaron las partículas de fungicidas con una disolución libre de fungicida con la misma fuerza iónica y pH, y finalmente (3) una nueva elución con una disolución de fuerza iónica substancialmente menor (agua destilada).

Tabla 3. Propiedades de la suspensiones de fungicida en aguadestilada con distintas concentraciones de electrolito.

Concentración NaNO ₃ (M)	pH	Potencial ζ (mV)	Cobe en suspensión (mg L ⁻¹)	Concentración de fungicida (mg L ⁻¹)	Concentración de partículas (partículas L ⁻¹)
AD	6,1	-31	93	175	1,23 x 10 ¹¹
10 ⁻⁵	6,4	-35	130	243	1,71 x 10 ¹¹
10 ⁻³	6,3	-40	123	230	1,62 x 10 ¹¹
10 ⁻¹	6,3	-47	93	174	1,23 x 10 ¹¹

Se realizó un tercer tipo de experimentos de transporte con suspensiones de fungicida en agua destilada aplicados a dos velocidades de Darcy distintas (0,57 y 2,83 cm min⁻¹) para evaluar la influencia de las condiciones hidrodinámicas en la deposición del fungicida en la arena.

Resultados y discusión

El potencial zeta (ζ) de las partículas de COF utilizadas en los experimentos de transporte (Tabla 3) se hizo más negativo a mediada que aumentó la concentración de electrolito hasta 10⁻² M NaNO₃, a partir de esta concentración los valores de ζ aumentaron (se hicieron menos negativos) al aumentar la concentración de electrolito de 10⁻² M a 1 M (Figura 1) este comportamiento atípico puede estar relacionado con el descrito en experimentos de movilidad electroforética realizados con esferas de látex (Kobayashi, 2008) y de poliestireno (Folkersma et al., 1998). Este mínimo podría ser consecuencia de

una relajación (polarización de la doble capa eléctrica que rodea a los coloides durante la medida del ζ) que puede provocar un aumento de la movilidad cuando el verdadero valor en la superficie se hace más negativo (O'Brien y White, 1978). La aproximación de Smoluchowski no considera esta relajación. Sin embargo, este máximo no se alcanza hasta que ζ alcanza un valor absoluto de 100 mV (Elimelech et al., 1995). Otros autores señalan que este comportamiento anómalo puede ocurrir para concentraciones altas de electrolito y de densidades de carga superficial cuando la concentración de contraiones en las inmediaciones de la superficie es mucho muy alta y la carga de los coloides está sobrecompensada. Este fenómeno se conoce como sobrecarga (“*overcharging*”) (Quesada-Pérez et al., 2003). Los contraiones multivalentes contribuyen significativamente a esta sobrecarga, y por consiguiente a la movilidad de las partículas coloidales (Quesada-Pérez et al., 2005). Desde el punto de vista de estos estudios, es probable que el Cu^{2+} disuelto desde el oxiclورو de cobre (de 0,062 a 0,075 mM, ver información suplementaria, Figura S1) puede concentrarse cerca de las superficie de las partículas del fungicida, produciendo la llamada sobrecarga y el comportamiento anómalo que observamos aquí. Una consecuencia cualitativa de este fenómeno es que, debido a las pequeñas adiciones de NaNO_3 , la presencia del contraión divalente (Cu^{2+}) más que el monovalente (Na^+) intensifica las atracciones partícula contraión y consecuentemente las atracciones partícula-partícula (McBride y Baveye, 2002).

Dadas las condiciones electroquímicas impuestas en los experimentos de transporte, tanto el fungicida como la arena están cargados negativamente. Como consecuencia, se puede dar una repulsión electrostática entre ambas, al menos para las fuerzas iónicas más bajas utilizadas en los experimentos de deposición. Por otro lado, los valores teóricos de los perfiles de energía de interacción entre los coloides y la superficie del colector predicen la presencia de una barrera de energía (alrededor de 900 veces mayor que la energía térmica de los coloides contra la adhesión en el mínimo primario para las fuerzas iónicas utilizadas aquí).

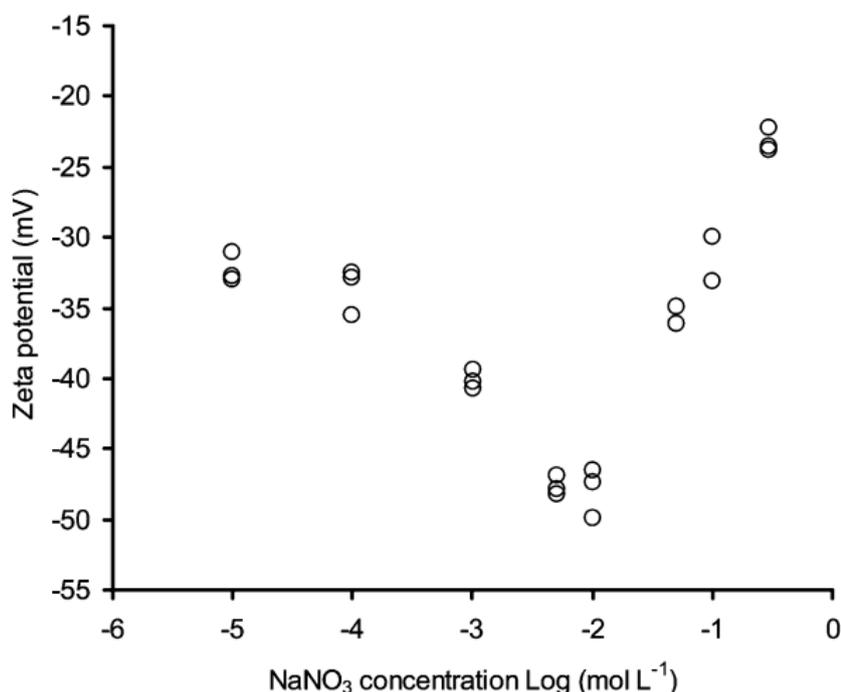


Figura 1. Influencia de la fuerza iónica en el potencial ζ para las partículas de oxiclورو de cobre. Se observa un mínimo de potencial ζ para una fuerza iónica cercana a 10^{-2} M.

Influencia de la fuerza iónica en el transporte del fungicida. Los resultados de los experimentos de transporte de las partículas coloidales de fungicida a diferentes fuerzas iónicas se muestran como curvas de avance (BTC, *breakthrough curves*) en la Figura 2. La concentración relativa de partículas en el efluente, C/C_0 aumenta rápidamente al comienzo de cada experimento. Sin embargo, la adhesión de las partículas evita que las concentraciones de salida alcancen el valor de la concentración de entrada durante cada experimento. Esto implica que la filtración de coloides ocurre aunque las condiciones electroquímicas que predice la DLVO sean desfavorables para la adhesión para fuerzas iónicas menores de 10^{-3} M. la masa de fungicida retenida en la columna para cada experimento se muestra en la Tabla 4.

Se usaron las curvas experimentales (Figura 2) para analizar los mecanismos de deposición, utilizando una dispersividad longitudinal de 0,01 cm determinada para el transporte de Br^- . Se probaron varias combinaciones de modelos de deposición. Mientras que un modelo con un sitio de adhesión fue incapaz de reproducir los resultados, un modelo con 2 sitios ofreció buenas predicciones de de las curvas experimentales. Se

comprobó la convergencia y unicidad de la solución repitiendo la ejecución del programa con distintos valores iniciales de los parámetros, llegando en todos los casos al mismo valor. Esto ocurre probablemente por la alta densidad de datos y la baja dispersión de los puntos de la curva experimental. La concentración en los perfiles tiene una forma no exponencial, indicando que la deposición del COF no podría ser explicada por un modelo de deposición de primer orden sin su modificación con alguna función de bloqueo (SI Figura S2). Considerando conjuntamente los perfiles de concentración con las curvas de avance durante la estimación los valores finales de los parámetros ajustados no se vieron significativamente afectados. Con los modelos de transporte que asumen *ripening*, o deposición dependiente de la profundidad, o filtración mecánica se obtuvieron predicciones pobre de las BTCs. Por otro lado, un modelo de transporte con una función de bloqueo RSA para los dos sitios de adhesión presentó los mejores resultados. El modelo RSA fue utilizado para estimar la capacidad máxima de adhesión, s_{\max} y el coeficiente de adhesión de primer orden. El modelo RSA define la función de bloqueo de los sitios de adhesión como:

$$\Psi_{att} = 1 - 4a + 3,308a^2 + 1,4069a^3 \quad \text{para } s_{att} < 0,8 s_{\max}$$

$$\Psi_{att} = \frac{(1 - bs_{att})^3}{2d_{50}^2 b^3} \quad \text{para } s_{att} \geq 0,8 s_{\max}$$

donde $b = s_{\max}^{-1}$ y $a = s_{att}/s_{\max}$, siendo s_{\max} la concentración máxima en la fase sólida [$M M^{-1}$]. Los parámetros ajustados para el modelo RSA con 2 sitios se recogen en la tabla 4. Mientras que un sitio tiene una alta capacidad (de 1454 a 5760 mg Cu kg^{-1} de arena) y baja cinética (de 0,65 a 0,919 min^{-1}), el otro posee una baja capacidad de adhesión (de 60,2 a 112 mg Cu kg^{-1} de arena) y entre 3 y 10 veces más rápido (de 3,2 a 6,5 min^{-1}). La BTC obtenida con agua con agua destilada (Figura 2^a) muestra que la tasa de deposición hacia el final del experimento es mayor que la que predice el modelo RSA, indicando un lento incremento en la deposición.

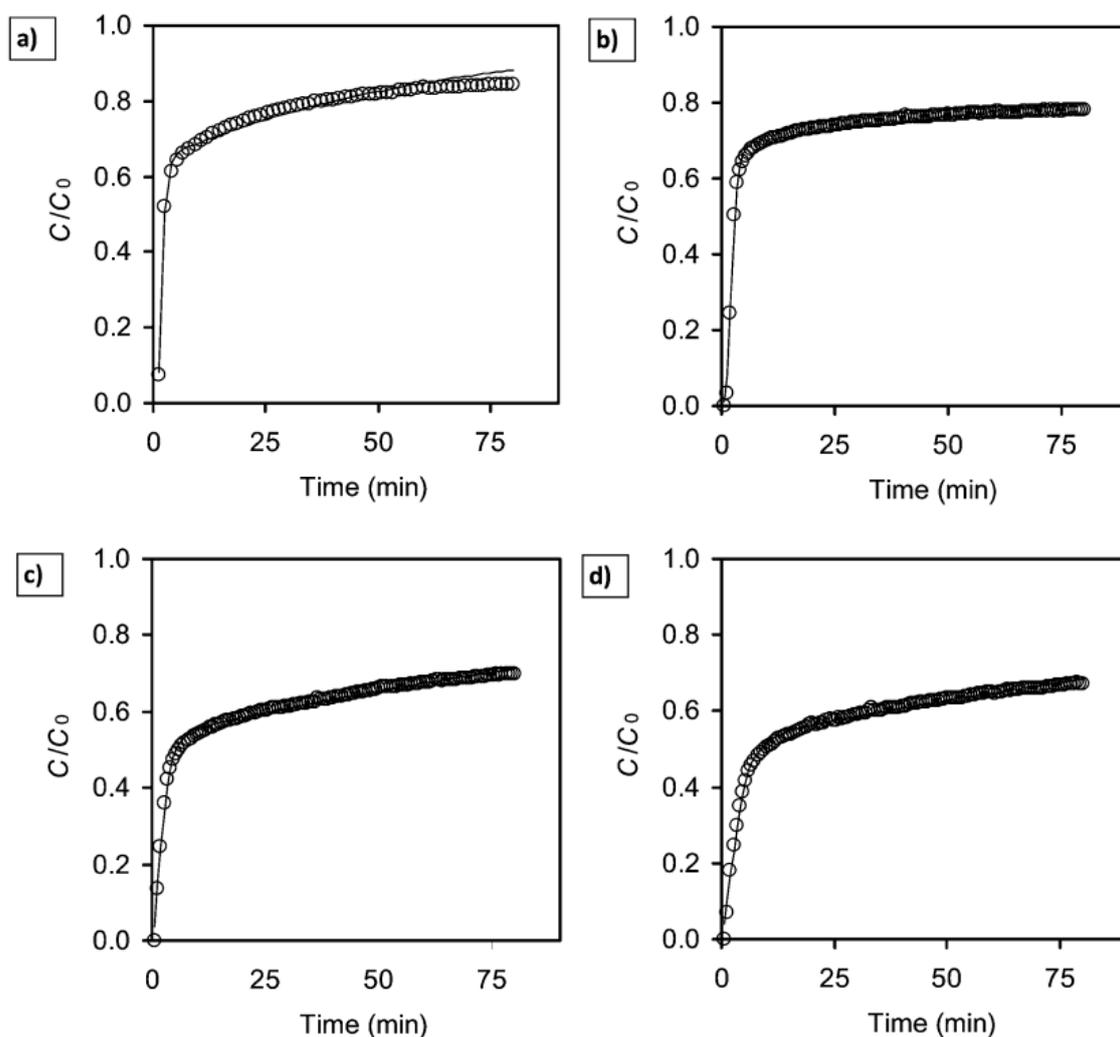


Figura 2. Curvas de avance (BTCs) para las partículas de fungicida de base cúprica a diferentes fuerza iónicas. Condiciones experimentales: velocidad de Darcy: $2,83 \text{ cm min}^{-1}$; diámetro del colector $0,032 \text{ cm}$; diámetro de la columna $1,5 \text{ cm}$; longitud de la columna 5 cm ; temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Los círculos representan las curvas experimentales y las líneas el modelo RSA con dos sitios de adhesión para (a) agua destilada, y tres concentraciones de NaNO_3 de (b) 10^{-5} ; (c) 10^{-3} ; y (d) 10^{-1} M .

La capacidad máxima de retención en los sitios rápidos está cerca del límite teórico de colapso para una esfera rígida que es de $0,546$ (Hinrichsen et al., 1986). Sin embargo, para el segundo sitio de adhesión $s_{\text{max}1}$ supera varias veces este valor, sugiriendo que el área superficial de la arena es mayor que la de una esfera, o que se produce una deposición en multicapas. Para fuerzas iónicas menores de 10^{-3} M hay un incremento en $k_{\text{att}2}$ debido a que el largo alcance de las interacciones de la doble capa favorece un aumento de la tasa de adhesión (Elimelech et al., 1995). Teniendo en cuenta la repulsión electrostática, las interacciones atractivas tendrían lugar en el mínimo secundario para fuerzas iónicas entre

10^{-1} y 10^{-3} M. la agregación entre las partículas de COF antes de la deposición puede contribuir a la deposición en multicapas, y por lo tanto, al alto valor de $s_{\max 1}$. Además, la heterogeneidad de la superficie de los granos de arena puede jugar un papel crítico. Los bajos valores de $k_{\text{att}2}$ en comparación con $k_{\text{att}1}$, indican que las interacciones en una deposición multicapa (agregación entre las partículas de COF) deben ser de menor alcance que entre el COF y la superficie limpia de la arena.

Tabla 4. Masa de COF retenida y ajuste de los parámetros para el modelo de RSA con dos sitios estimados a partir de las curvas experimentales obtenidas en los experimentos a diferentes fuerzas iónicas. El error estándar se muestra entre paréntesis.

^a I	^b m	^c m/m_0	^d $s_{\max 2}$	^f $k_{\text{att}2}$	^e $s_{\max 1}$	^g $k_{\text{att}1}$	^h SSQ	ⁱ r^2
0.1	21	41	112 (2.2)	3.17 (0.106)	5060 (90.0)	0.91 (0.007)	0.005	0.995
0.001	18	38	91.8 (2.0)	2.87 (0.118)	5760 (83.3)	0.83 (0.005)	0.006	0.994
0.0001	14	27	102 (2.0)	6.11 (0.356)	4750 (159)	0.53 (0.005)	0.015	0.987
D.W.	12	23	60.2 (1.9)	6.89 (0.567)	1454 (49.2)	0.61 (0.008)	0.012	0.985

^a Fuerza iónica (mol L⁻¹). ^b Masa de partículas retenidas en la columna (mg). ^c porcentaje retenido. ^{d,f} capacidad máxima de retención (mg Cu kg⁻¹ de arena). ^{e,g} coeficiente cinético de adhesión (min⁻¹). ^h suma de cuadrados de los residuos. ⁱ coeficiente de correlación de Pearson.

Los experimentos con distintas fuerzas iónicas revelaron que la retención de las partículas de fungicida aumentó al aumentar la concentración de electrolito lo que se atribuye a un aumento de la eficiencia de colisión. Este comportamiento concuerda con la teoría de Poisson-Boltzmann; a mayor fuerza iónica, la doble capa difusa se comprime y la repulsión electrostática entre las partículas coloidales disminuye. La discrepancia entre las medidas de ζ y los experimentos de deposición puede residir en los factores que influyen en la movilidad electroforética, como la polarización de la capa iónica circundante a las partículas coloidales. Bajo condiciones electroquímicas desfavorables (repulsión), los coloides interactuarían con la superficie del colector en virtud a la presencia de un mínimo secundario situado a una distancia mayor a la que se localiza la barrera energética (Torkzaban et al., 2007). La deposición en el mínimo secundario bajo condiciones desfavorables puede contribuir significativamente a la retención de coloides en experimentos de filtración (Redman et al., 2004; Tufenkji y Elimelech, 2005).

Tanto la heterogeneidad como la influencia de la concentración de electrolito sugieren que la deposición observada en nuestros experimentos puede ocurrir en el mínimo secundario. Aún así, la profundidad del mínimo secundario es crítica para que exista la posibilidad de que se produzca la deposición. La Figura 3 muestra la representación los perfiles de la energía total de interacción frente a la separación entre superficies para los granos de arena y las partículas de COF calculadas con la teoría de DLVO. Se puede observar que utilizando un valor típico de la constante de Hamaker para dispersiones acuosas de un mineral de 10^{-20} J, la barrera repulsiva se sitúa en un rango entre 275 y 1564 $K_B T$, mientras que la profundidad del mínimo secundario comprendida entre -73 y -15 $K_B T$ podría explicar la adhesión para fuerzas iónicas entre 0,1 y 0,001 M. otros factores que pueden influir en la adhesión incluyen la forma de la partícula y las fuerzas no-DLVO. La heterogeneidad de la superficie de la arena, la presencia de impurezas y la heterogeneidad en forma y tamaño de las partículas de fungicida puede incrementar la retención por encima de la que sería de esperar en base a la teoría DLVO (Shani et al., 2008).

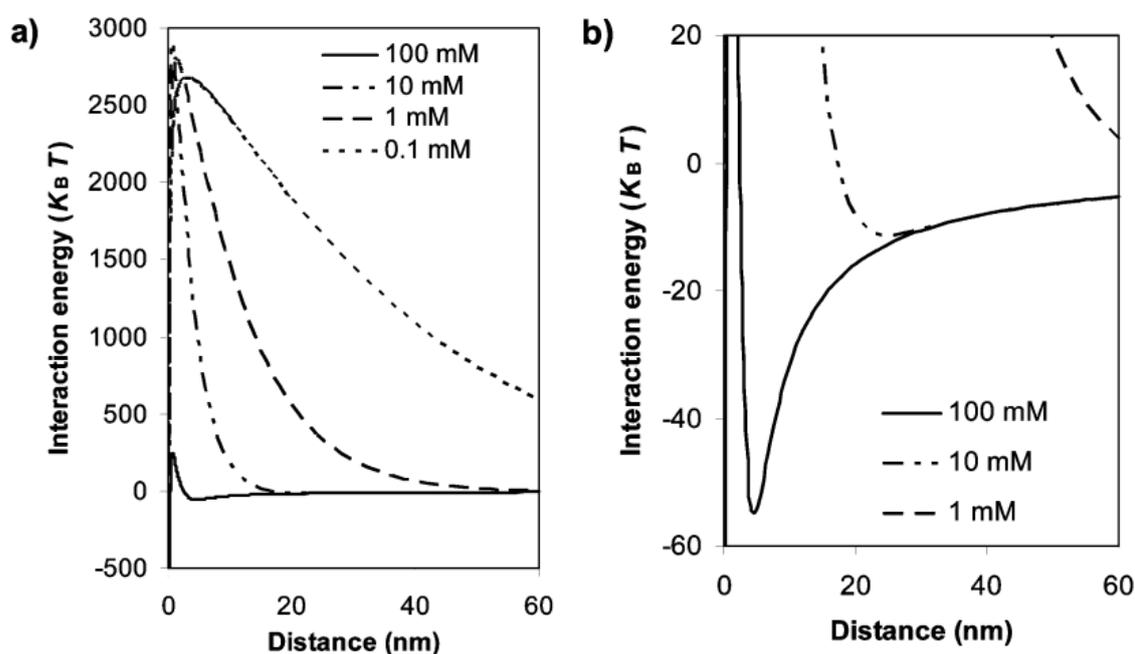


Figura 3. Representación de la energía total de interacción frente a la separación entre superficies para la arena y las partículas de COF, en suspensión acuosa con concentraciones de electrolito entre 10^{-5} y 10^{-1} M NaNO_3 . (a) muestra el máximo la barrera de energía que evita la deposición en el mínimo primario. (b) amplía la imagen en el eje y para mostrar el mínimo secundario para cada una de las concentraciones de electrolito. La constante de Hamaker para el sistema arena-agua-COF fue 10^{-20} J a 298 K.

Se estudió la heterogeneidad física y química de la superficie de la arena de cuarzo utilizando granos del mismo lote parcialmente recubiertos con óxido de hierro (Johnson et al., 1996). Se llevó a cabo un análisis de la superficie por microfotografía de barrido electrónico con detector de electrones secundarios y sensor de fluorescencia de rayos X. puesto que el hierro se adsorbe preferencialmente en las superficies con carga negativa, la cantidad de hierro adsorbida refleja los sitios con mayor carga superficial negativa.

La Figura 4 muestra los parches de hierro adsorbido en los sitios cargados negativamente, donde aparecen grupos silanol ($=\text{Si-OH}$, $pK_a \sim 3,5 - 6,9$) al pH (6,3) utilizado en nuestros experimentos. Los grupos silanol están localizados en las imperfecciones de la red cristalina, en grietas y finales rotos con más disociaciones de grupos $-\text{Si}_2-\text{O}-\text{Si}-$ por superficie. Se observa también una mayor rugosidad debido a defectos y bordes rotos de los cristales, con lo que se incrementa el área superficial local disponible para la deposición. Las caras lisas del cristal tienen menor superficie específica, que aparecen como zonas oscuras, con menor repulsión electrostática (o carga negativa). Estas propiedades superficiales concuerdan con el modelo de 2 sitios de deposición propuesto. Así pues, los sitios con una rápida adhesión y baja s_{\max} se corresponden con las zonas de baja repulsión y menor área superficial, mientras que los sitios de adhesión lenta con y alta s_{\max} tiene alta repulsión pero con una superficie específica más alta. El potencial de superficie de las cara del cristal podría descender por debajo de -30 mV, que es aproximadamente el umbral de potencial de la barrera de repulsión que puede sobrepasar la energía browniana, y esto evita el la deposición de las partículas en el mínimo primario.

El balance de masas muestra una retención del 23% de partículas incluso para concentraciones de electrolito menores de 10^{-3} M (sin mínimo secundario) indicando que hay factores físicos pueden contribuir a la retención de partículas. Un trabajo reciente muestra que la rugosidad de la superficie del colector puede dar lugar a zonas de estancamiento en las que tanto la geometría del poro como la disolución química afectan significativamente a la retención de coloides durante el transporte (Torkzaban et al., 2008).

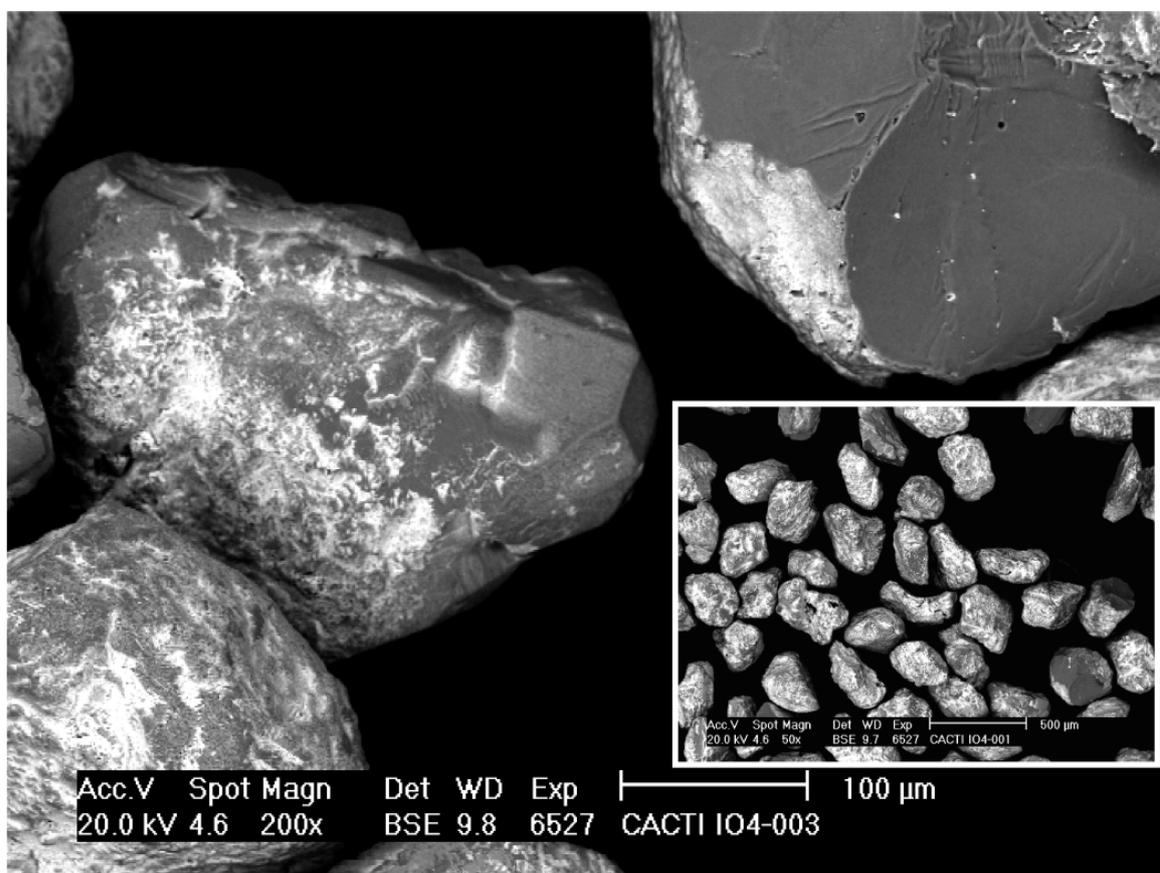


Figura 4. Microfotografías de barrido electrónico de los granos de arena recubiertos con Fe, obtenidas con un detector de electrones retrodispersados. Las zonas claras se corresponden con las zonas con mayor cantidad de Fe adsorbido, mientras que las zonas oscuras (menos reactivas) son zonas libres de Fe (confirmado con microsonda de fluorescencia de rayos X). Destacar que las zonas oscuras son planas, indicando una menor reactividad de las caras del cristal de cuarzo y una menor área superficial local, mientras que las zonas claras tienen una superficie rugosa y mayor área superficial local.

Experimento en Tres Fases. Basándonos en los resultados anteriores, podemos asumir que la retención de COF depende de la concentración de electrolito. Para confirmar esta hipótesis, se realizó un segundo experimento, durante el que se cambia la concentración de electrolito durante un mismo experimento (Hahn y O'Melia, 2004).

La BTC para el experimento en tres fases se muestra en la Figura 5. Durante la fase 1 se aplicó una suspensión de partículas de COF en 10^{-1} M NaNO_3 en una columna de arena y aproximadamente el 25% de la masa de fungicida se depositó en la columna. Lavando la columna con una disolución de NaNO_3 10^{-1} M durante la fase 2 no se observó una elución de las partículas depositadas en la fase anterior. Lavando la columna con agua

destilada durante la fase 3, se liberó el 8,5 % de las partículas depositadas en la fase 1 y retenidas en la fase 2. Este resultado demuestra la influencia de las condiciones electroquímicas en la retención. Sin embargo, la retención de parte de las partículas en la fase tres sostiene la hipótesis de que la heterogeneidad física y la geometría espacial de los poros puede contribuir a la retención (Torkzaban et al., 2008).

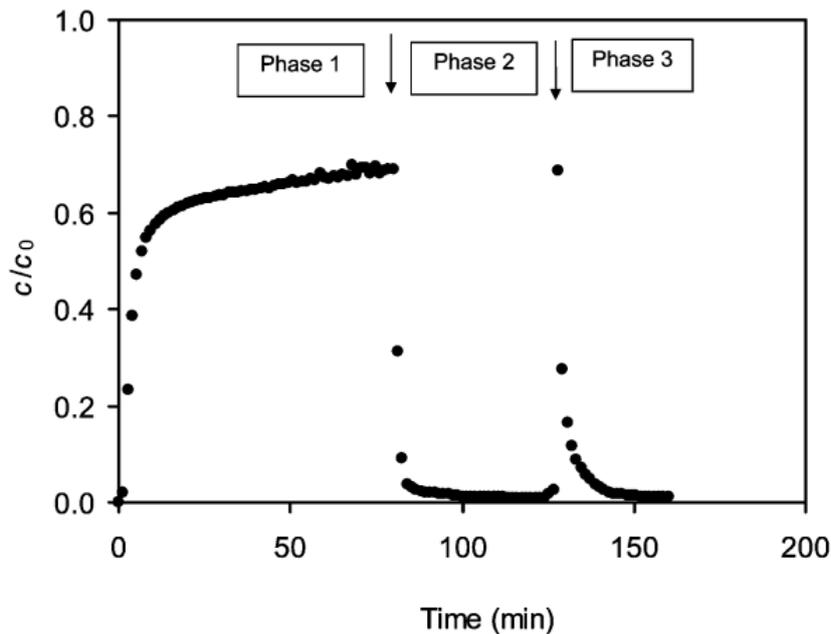


Figura 5. Curva de avance de partículas de COF para un experimento en tres fases. Una suspensión de fungicida fue depositada a $I = 0,1 \text{ M NaNO}_3$ en la fase 1 (de 0 a 80 min), eluida con NaNO_3 $0,1 \text{ M}$ en la fase 2 (de 80 a 120 min) y una posterior elución con agua destilada en la fase 3 (de 120 a 160 min). Condiciones experimentales. Velocidad del agua $U = 2,83 \text{ cm min}^{-1}$; diámetro del colector $0,032 \text{ cm}$; diámetro de la columna $1,5 \text{ cm}$; longitud de la columna 5 cm .

Efectos hidrodinámicos. Como podemos observar en las curvas obtenidas para distintos flujos (Figura 6), la máxima concentración en la salida decrece a la mitad cuando el flujo es 5 veces menor. Los parámetros ajustados al modelo de dos sitios se muestran en la Tabla 5. Se observa un aumento de $s_{\text{max}1}$ cuando el flujo es más bajo. El descenso en la cinética de adhesión para ambos sitios ocurre cuando la tasa de entrada de partículas en la columna es limitante para la retención.

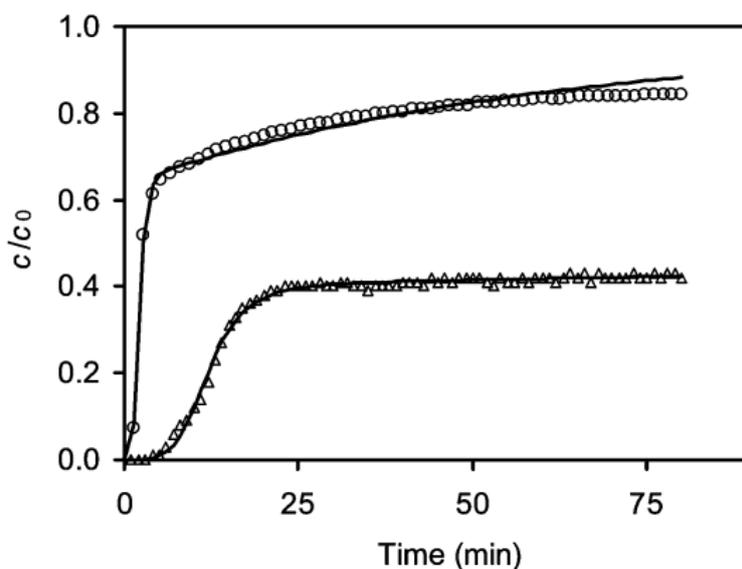


Figura 6. Curvas de salida de partículas de COF que muestran la influencia de de la velocidad del agua en la retención de partículas. Condiciones experimentales: diametro de colector 0,032 cm; diametro de la columna 1,5 cm; longitud de la columna 5 cm; temperatura 25 °C. los símbolos representan los datos experimentales obtenidos para diferentes velocidades: $U = 2,83 \text{ cm min}^{-1}$ (círculos) y $0,566 \text{ cm min}^{-1}$ (triángulos). Las líneas representan el modelo RSA con 2 sitios.

La existencia de estos efectos hidrodinámicos implica que las fuerzas que mantienen los coloides adheridos en el sitio 2 son débiles. La asunción de la influencia hidrodinámica en adhesión es compatible con las fuerzas de atracción débiles en el mínimo secundario, ya que un aumento en el esfuerzo cortante tendería a desprender las partículas depositadas (Torkzaban et al., 2007). Además, este comportamiento también sugiere que aumentando el flujo se reducen las zonas de estancamiento, en las que quedan retenidos los coloides.

Tabla 5. Parámetros estimados para el modelo de dos sitios de deposición RSA a dos velocidades de flujo distintas para el transporte de COF en columnas de arena.

^a U	^b $s_{\max 2}$	^d $k_{\text{att}2}$	^c $s_{\max 1}$	^e $k_{\text{att}1}$	^f SSQ	^g r^2
2,83	60,2 (1,9)	6,89 (0,57)	1454 (49,2)	0,61 (0,01)	$1,18 \times 10^{-2}$	0,985
0,57	55,3 (0,86)	1,56 (0,07)	9815 (1862)	0,26 (0,00)	$4,36 \times 10^{-3}$	0,999

^a velocidad de agua (cm min^{-1}). ^{b,c} capacidad máxima de retención (mg Cu kg^{-1} de arena). ^{d, e} coeficiente cinético de adhesión (min^{-1}). ^f suma de cuadrados de los residuos. ^g coeficiente de correlación de Pearson.

Conclusiones

Los resultados de los experimentos de deposición de partículas de fungicida basado en oxiclورو de cobre en columnas de arena a saturación de agua sugieren la influencia de la fuerza iónica y del esfuerzo hidrodinámico en la tasa de deposición. La deposición puede ocurrir, de forma débil, en el mínimo secundario para concentraciones de electrolito entre 10^{-3} y 10^{-5} M de NaNO_3 . Sin embargo, la retención en ausencia de mínimo secundario indica que los factores físicos pueden contribuir a la retención. La rugosidad de la superficie del colector puede crear zonas de relativo estancamiento, en el que la geometría espacial del poro y las propiedades químicas de la disolución influyen significativamente en la retención de coloides durante el transporte (Torkzaban et al., 2008). Esto muestra la importancia de la estructura de los poros en la retención de coloides. Aunque las fuerzas de adhesión son débiles, la retención de partículas de COF en lechos de arena es mayor que la capacidad máxima de adsorción de cobre en disolución en algunos suelos ácidos (López-Periago et al., 2008). Las implicaciones ambientales de estos resultados residen en el hecho de que la movilidad de las partículas coloidales de oxiclورو de cobre esta determinada por las características de la capa difusa, las fuerzas hidrodinámicas y la heterogeneidad físico-química del medio poroso.

Referencias

- Adamczyk, Z., Siwek, B., Zembala, M. y Belouschek, P. 1994. "Kinetics of localized adsorption of colloid particles". *Adv. Colloid Interface Sci.* 48:151-280.
- Blake, G.R. y Hartge, K.H. 1986. "Methods of soil analysis. part 1: Physical and mineralogical methods". p. 377-382. *In* 2nd ed. SAS, CSSA, SSSA, Madison.
- Bradford, S.A., Simunek, J., Bettahar, M., Van Genuchten, M.T. y Yates, S.R. 2003. "Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media". *Environmental Science and Technology* 37:2242-2250.

- Elimelech, M., J. Gregory, X. Jia y R.A. Williams. 1995. Particle deposition and aggregation: Measurement, modelling, and simulation. Butterworth-Heinemann, Oxford,UK.
- Fernández-Calviño, D., Nóvoa-Muñoz, J.C., López-Periago, E. y Arias-Estévez, M. 2008. "Changes in copper content and distribution in young, old and abandoned vineyard acid soils due to land use changes". *Land Degrad. Dev.* 19:165-177.
- Folkersma, R., van Diemen, A.J.G. y Stein, H.N. 1998. "Electrophoretic properties of polystyrene spheres". *Langmuir* 14:5973-5976.
- Hahn, M.W. y O'Melia, C.R. 2004. "Deposition and reentrainment of brownian particles in porous media under unfavorable chemical conditions: Some concepts and applications". *Environ. Sci. Technol.* 38:210-220.
- Hinrichsen, E.L., Feder, J. y Jøssang, T. 1986. "Geometry of random sequential adsorption". *Journal of Statistical Physics* 44:793-827.
- Hossner, L.R. 1996. "Dissolution for total elemental analysis". *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods* 49-64.
- Johnson, P.R., Sun, N. y Elimelech, M. 1996. "Colloid transport in geochemically heterogeneous porous media: Modeling and measurements". *Environ. Sci. Technol.* 30:3284-3293.
- Johnson, P.R. y Elimelech, M. 1995. "Dynamics of colloid deposition in porous media: Blocking based on random sequential adsorption". *Langmuir* 11:801-812.
- Kobayashi, M. 2008. "Electrophoretic mobility of latex spheres in the presence of divalent ions: Experiments and modeling". *Colloid Polym. Sci.* 286:935-940.
- Komárek, M., Száková, J., Rohošková, M., Javorská, H., Chrástný, V. y Balík, J. 2008. "Copper contamination of vineyard soils from small wine producers: A case study from the czech republic". *Geoderma* 147:16-22.

- Kuhnen, F., Barmettler, K., Bhattacharjee, S., Elimelech, M. y Kretzschmar, R. 2000. "Transport of iron oxide colloids in packed quartz sand media: Monolayer and multilayer deposition". *Journal of Colloid and Interface Science* 231:32-41.
- Lide, D.R. 2006. CRC Handbook of Chemistry and Physics: A ready-reference book of chemical and physical data. CRC Press, Boca Raton (Florida).
- Logan, B.E., Jewett, D.G., Arnold, R.G., Bouwer, E.J. y O'Melia, C.R. 1995. "Clarification of clean-bed filtration models". *Journal of Environmental Engineering* 121:869-873.
- López-Periago, J.E., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J.C., Fernández-Calviño, D., Soto, B., Pèrez-Novo, C. y Simal-Gándara, J. 2008. "Copper retention kinetics in acid soils". *Soil Sci. Soc. Am. J.* 72:63-72.
- McBride, M.B. y Baveye, P. 2002. "Diffuse double-layer models, long-range forces, and ordering in clay colloids". *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:1207-1217.
- Moolenaar, S.W. y Beltrami, P. 1998. "Heavy metal balances of an italian soil as affected by sewage sludge and bordeaux mixture applications". *Journal of Environmental Quality* 27:828-835.
- O'Brien, R.W. y White, L.R. 1978. "Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 74:1607-1626.
- Paradelo, M., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J.C., Pérez-Rodríguez, P., Torrado-Agrasar, A. y López-Periago, J.E. 2008. "Simulating washoff of cu-based fungicide sprays by using a rotating shear device". *J. Agric. Food Chem.* 56:5795-5800.
- Pietrzak, U. y McPhail, D.C. 2004. "Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia". *Geoderma* 122:151-166.
- Quesada-Pérez, M., Martín-Molina, A. y Hidalgo-Álvarez, R. 2005. "Simulation of electric double layers undergoing charge inversion: Mixtures of mono- and multivalent ions". *Langmuir* 21:9231-9237.

Quesada-Pérez, M., González-Tovar, E., Martín-Molina, A., Lozada-Cassou, M. y Hidalgo-Álvarez, R. 2003. "Overcharging in colloids: Beyond the poisson-boltzmann approach". *ChemPhysChem* 4:234-248.

Rajagopalan, R. y Tien, C. 1976. "trajectory analysis of deep-bed filtration with the sphere-in-cell porous media model.". *AIChE Journal* 22:523-533.

Redman, J.A., Walker, S.L. y Elimelech, M. 2004. "Bacterial adhesion and transport in porous media: Role of the secondary energy minimum". *Environmental Science and Technology* 38:1777-1785.

Ribolzi, O., Valles, V., Gomez, L. y Voltz, M. 2002. "Speciation and origin of particulate copper in runoff water from a mediterranean vineyard catchment". *Environmental Pollution* 117:261-271.

Rusjan, D., Strlič, M., Pucko, D. y Korošec-Koruza, Z. 2007. "Copper accumulation regarding the soil characteristics in sub-mediterranean vineyards of slovenia". *Geoderma* 141:111-118.

Shani, C., Weisbrod, N. y Yakirevich, A. 2008. "Colloid transport through saturated sand columns: Influence of physical and chemical surface properties on deposition". *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* 316:142-150.

Simunek, J., M. Sejna, H. Saito, M. Sakai y M.T. Van Genuchten. 2008. *The hydrus-1D software package for simulating the movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media, version 4.0*. Department of Environmental Sciences, University of California Riverside: Riverside, California, USA.

Torkzaban, S., Bradford, S.A. y Walker, S.L. 2007. "Resolving the coupled effects of hydrodynamics and DLVO forces on colloid attachment in porous media". *Langmuir* 23:9652-9660.

Torkzaban, S., Tazehkand, S.S., Walker, S.L. y Bradford, S.A. 2008. "Transport and fate of bacteria in porous media: Coupled effects of chemical conditions and pore space geometry". *Water Resour. Res.* 44:W04403.

Tufenkji, N. y Elimelech, M. 2005. "Breakdown of colloid filtration theory: Role of the secondary energy minimum and surface charge heterogeneities". *Langmuir* 21:841-852.

Capítulo 3

Efecto del tamaño de partícula en el transporte de oxiclورو de cobre a través de columnas de arena en condiciones de saturación de agua

Resumen

Conocer los mecanismos que rigen el transporte de contaminantes particulados en medios porosos es crucial a la hora de evaluar su potencial impacto en el medio. La mayoría del cobre utilizado en la agricultura se aplica como oxiclورو de cobre coloidal, y pese a sus potenciales consecuencias adversas en el medio, el transporte de estas formulaciones de base cúprica está pobremente estudiado. En este capítulo se recoge el estudio de transporte en columnas de arena de una formulación comercial basada en oxiclورو de cobre (ZZ-Cuprocol) en condiciones de saturación. La dinámica de deposición sigue el modelo de 2 sitios propuesto en el capítulo 2. Los mecanismos de retención son altamente sensibles al tamaño de partícula del fungicida. Comparando los resultados obtenidos con este fungicida con los del capítulo anterior observamos que el transporte de oxiclورو de cobre está fuertemente influenciado por el tamaño de partícula. Esto es consistente con la teoría de Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek (DLVO), pero solo si la deposición ocurre en el mínimo secundario, donde la adhesión es menos favorable con partículas pequeñas. La movilidad coloidal de estas formulaciones en condiciones de saturación aumenta al disminuir el tamaño de partícula.

Introducción

Durante los últimos años se ha utilizado una amplia variedad de fungicidas de base cúprica en la lucha contra las enfermedades provocadas por hongos en los cultivos. Este hecho ha provocado la acumulación de cobre en el suelo tanto en superficie como a cierta profundidad (Fernández-Calviño et al., 2008; Komárek et al., 2009; Moolenaar y Beltrami, 1998; Pietrzak y McPhail, 2004; Pose et al., 2009; Ribolzi et al., 2002; Rusjan et al., 2007) excediendo en algunos suelos agrícolas los límites recomendados por la Unión Europea de 14 mg kg^{-1} (86/278/EEC, 1986). Ya que las formulaciones comerciales están diseñadas para facilitar el control de sus características físico-químicas, las propiedades de estas formulaciones pueden influir en el comportamiento de este metal en el medio. Entender cómo las formulaciones comerciales controlan el transporte de cobre en sistemas porosos es importante a la hora de predecir el destino del cobre en ecosistemas agrícolas.

Tanto las deposiciones *off-target* como el pluviolavado de las hojas, que puede ocurrir en forma de partículas (Paradelo et al., 2008; Pose-Juan et al., 2009), facilitan la transferencia de los fungicidas al suelo. Su baja solubilidad a pH 6-7, que es el rango de pH en aguas naturales nos sugiere que su transporte en el suelo puede ocurrir en forma de partículas coloidales. De hecho, se han detectado altas concentraciones de cobre total ($250 \pm 146 \text{ mg Cu kg}^{-1}$) en horizontes profundos de suelos de textura gruesa, bajo el cultivo de viñedos tratados intensivamente con fungicidas de base cúprica (Nóvoa-Muñoz et al., 2007). Estas altas concentraciones sugieren que el transporte de este metal es más pronunciado de lo que cabría esperar a partir de la movilidad de sus formas disueltas (Nóvoa-Muñoz et al., 2008).

Como vimos en el capítulo 2, la retención de partículas coloidales de oxiclورو de cobre ocurre incluso bajo condiciones desfavorables para la deposición (Paradelo et al., 2009). En esta situación, las interacciones entre el coloide y la superficie del colector dependen de las características particulares de la capa difusa. La retención de las partículas bajo estas condiciones está también influenciada por el flujo hidrodinámico, la geometría del poro y la heterogeneidad físico-química de la superficie del medio poroso (Paradelo et al., 2009; Torkzaban et al., 2008).

El oxiclورو de cobre utilizado con fines fitosanitarios se encuentra disponible en el mercado en varias formulaciones. Algunas características de estas formulaciones, especialmente el tamaño de partícula, puede influir en su transporte como coloides en medios porosos.

El propósito de este trabajo es estudiar el transporte de un fungicida comercial que tiene como base una suspensión coloidal de oxiclورو de cobre, modelando la retención de las partículas coloidales en columnas de arena en condiciones de saturación y examinando la influencia de las condiciones electroquímicas e hidrodinámicas. Los resultados obtenidos se comparan con los del capítulo anterior en el que se utiliza una formulación con tamaño de partícula mayor (Paradelo et al., 2009).

Material y Métodos

Fungicida. El fungicida comercial de base cúprica ZZ-Cuprocol (CO-PG, comercializado por Syngenta Agro S.A., Pontevedra, España) es una suspensión acuosa concentrada de oxiclورو de cobre que contiene 64 g de cobre y 2 mL de propilenglicol por 100 mL. Este fungicida se utiliza a nivel mundial para prevenir la infección de mildew en distintos cultivos. En la Tabla 1 se recogen las propiedades del producto comercial. La composición mineral fue determinada por difracción de rayos X del polvo cristalino, identificando como fase más abundante la atacamita, acompañada por trazas de paratacamita. El tamaño medio de partícula y el potencial zeta (ζ) se midieron por DLS en un Zetasizer Nano de Malvern Instruments, Ltd. (Malvern, Reino Unido), y la densidad de partícula por picnometría (Blake y Hartge, 1986).

Se determinó el contenido total de cobre por digestión ácida (Hossner, 1996) y la relación entre cobre soluble y cobre particulado siguiendo el método que se explica en el capítulo 2. Se calculó el número de partículas en suspensión a partir del diámetro nominal y de la densidad de la partícula.

Tabla 1. Propiedades experimentales de las partículas de Oxiclورو de cobre del ZZ-Cuprocol.

Contenido en cobre (g g^{-1})	0,464
Tamaño medio de partícula (μm)	0,315
Distribución del tamaño de partícula	0,122
Densidad de partícula	3.205

Arena de cuarzo. Como material de relleno para las columnas se utilizó arena de cuarzo suministrada por Aldrich Chemical (Milwaukee, WI, EE.UU.) con un diámetro de 0,32 mm ζ se midió en una fracción de aproximadamente 1 μm , seleccionada por sedimentación a partir de una muestra de arena molida.

Experimentos de transporte. Las propiedades de las columnas de arena utilizadas en los experimentos de transporte se recogen en la Tabla 2. Tras el empaquetado en húmedo se hizo pasar una disolución libre de fungicida con las mismas características químicas (pH y fuerza iónica) que las suspensiones de CO-PG para equilibrar la columna. Seguidamente se aplicó un pulso de 80 min de una suspensión de CO-PG con una riqueza en cobre de $\sim 80 \text{ mg L}^{-1}$ con distintas concentraciones de electrolito (agua destilada. 0,01 a 100 mM de NaNO_3) (Tabla 3). La concentración de fungicida a la salida se midió por absorción de luz a 800 nm en intervalos de 80 s.

Tabla 2. Parámetros de las columnas de arena utilizadas en los experimentos de transporte.

Diámetro el colector (d_c)	cm	0.032
Densidad del fluido (ρ_f)	kg m^{-3}	103
Viscosidad del fluido (μ)	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$	$8.9 \cdot 10^{-4}$
Temperatura (T)	K	298
Constante de Hamaker (A)	J	10^{-20}
Porosidad (f)	–	0.41
Longitud de la columna (L)	cm	5
Parámetro del modelo de Happel (A_s)	–	35.72

Tabla 3. Propiedades de las suspensiones de cobre coloidal utilizadas en los experimentos de transporte.

Concentración NaNO ₃ (mM)	pH	Fuerza iónica (mM)	Potencial ζ (mV)	Cobre en suspensión (mg L ⁻¹)	Concentración de fungicida (mg L ⁻¹)	Concentración de partículas (partículas L ⁻¹)
D. W.	6,09	<10 ⁻⁴	-40	72,87	157,74	3,01 x 10 ¹²
0.01	6,12	0,01	-57	83,02	179,7	3,43 x 10 ¹²
10	6,29	10	-71	73,44	158,96	3,03 x 10 ¹²
100	6,11	100	-50	79,81	172,75	3,29 x 10 ¹²

Experimentos de reparto. La retención electroquímica de las partículas de fungicida en la superficie de la arena fue estudiada con la realización de experimentos batch para explicar el modo en el que las partículas se distribuyen entre la suspensión y la superficie del colector. Se mezclaron suspensiones de concentración conocida de fungicida con 2 g de arena y se mantuvo en agitación durante 60 min. Seguidamente se dejó sedimentar la arena 5 s y se midió la concentración de partículas de fungicida en la suspensión como se explica arriba.

Diseño Experimental. Se estudió la influencia de la fuerza iónica en la tasa de deposición de las partículas de fungicida en experimentos de transporte en columna con suspensiones de CO-PG a distintas fuerzas iónicas (agua destilada o 0,01 a 100 mM) para cada experimento se midió la fuerza iónica, pH y potencial ζ (Tabla 4). Se evaluó el efecto del cambio de las condiciones electroquímicas realizando un experimento en tres fases (deposición, elución con la misma fuerza iónica, elución reduciendo la fuerza iónica).

El efecto de las fuerzas hidrodinámicas se estudió realizando experimentos a dos velocidades distintas (0,57 y 2,86 cm min⁻¹).

Resultados y discusión

Medidas electrocinéticas. La Figura 1 muestra el potencial ζ para el CO-PG y la arena de tamaño en función de la fuerza iónica coloidal en un rango entre 0,01 y 100 mM. Como podemos ver el potencial decrece hacia un valor más negativo a medida que aumenta la concentración de electrolito hasta aproximadamente 10 mM y a

concentraciones mayores se hace menos negativos. El fenómeno conocido como “*overcharging*” (Quesada-Pérez et al., 2003), que se puede adscribir a la presencia de contraiones divalentes (Quesada-Pérez et al., 2005), se ha observado que afecta a la movilidad electroforética. Este efecto debe venir dado por la competición entre el Cu^{2+} disuelto del oxiclورو de cobre y el Na^+ añadido como electrolito por la superficie de las partículas.

El propilenglicol presente en el CO-PG no tuvo efecto en la movilidad electroforética. De hecho, se realizaron medidas de ζ en suspensiones de CO-PG previamente lavado con agua destilada para eliminar el propilenglicol obteniendo los mismos valores.

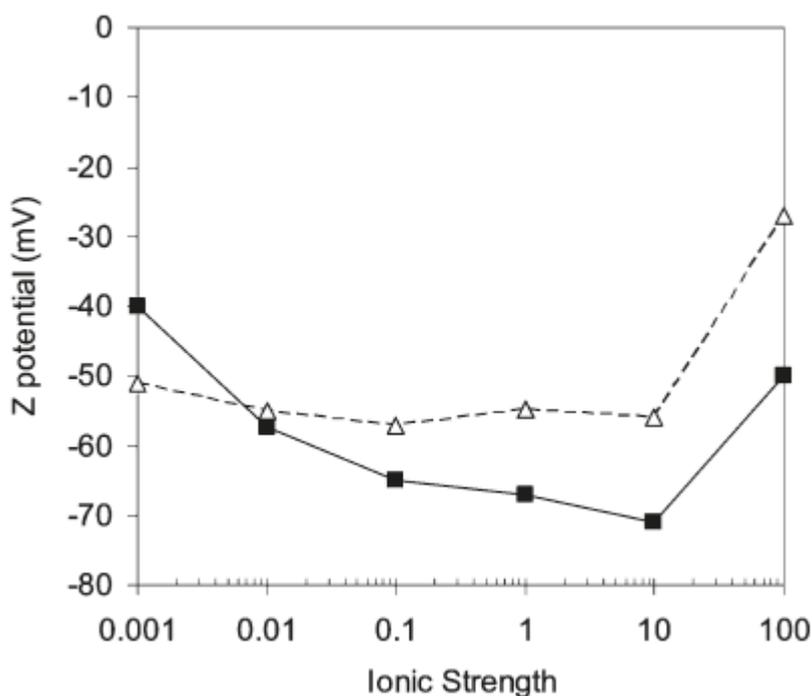


Figura 1. Influencia de la fuerza iónica en el potencial ζ de las partículas coloidales de CO-PG (cuadrados negros) y de la arena (triángulos blancos).

El potencial zeta (ζ) de la arena se alrededor de -55 mV hasta 10 mM subiendo hasta -27 mV para $I = 100$ mM. Bajo estas condiciones electroquímicas el transporte de CO-PG debería estar sujeto a la repulsión electrostática entre las superficies de los coloides y el colector. Para concentraciones altas de electrolito se pueden formar fuerzas atractivas

débiles en el mínimo secundario por la acumulación de contraiones en la capa difusa, como describe la teoría DLVO.

Efecto del electrolito en el transporte coloidal de CO-PG. Los experimentos de transporte realizados a distintas fuerzas iónicas (Figura 2) reflejaron un aumento de la tasa de deposición del CO-PG aumenta con el aumento de la fuerza iónica. Esto es resultado de la disminución de la magnitud y del rango de las interacciones repulsivas de la doble capa (Elimelech, M. 1995). Las condiciones electroquímicas también influyen en la forma de la curva, especialmente en los primeros momentos, cuando el colector está todavía limpio. Las curvas experimentales se ajustaron al modelo propuesto en el capítulo 2 (Paradelo et al., 2009) utilizando el software informático HYDRUS-1D (Simunek et al., 2008). Se utilizó un modelo con función de bloque RSA para estimar la capacidad máxima de retención, s_{max} , y el coeficiente cinético de adhesión. Aunque el modelo de transporte basado en un sitio de adhesión reproduce con bastante precisión los resultados experimentales, el modelo RSA con 2 sitios mejora de forma considerable la predicción (Figura 2). En la Tabla 4 se muestran los parámetros estimados para este modelo y que se discuten a continuación.

Se detectaron dos sitios de deposición en todos los experimentos. El sitio 2 presenta una menor capacidad de retención (como resultado de la baja concentración de sitios disponibles para el adhesión en la superficie del colector “limpio”) que aumenta de 35 a 140 mg de Cu kg⁻¹ de arena con el incremento de la fuerza iónica, y un alto coeficiente de attachment k_{att} con valores que inversamente relacionados con la fuerza iónica (de 6,67 a 2,44 min⁻¹). Por otro lado el sitio 1 muestra una mayor capacidad de retención (de 33 a 338 mg de Cu kg⁻¹ de arena) además de una cinética lenta (0,07 a 0,17 min⁻¹). La relación inversa entre k_{att2} y la fuerza iónica es consistente con la repulsión electrostática entre las partículas de fungicida y la superficie de la arena (Figura 1).

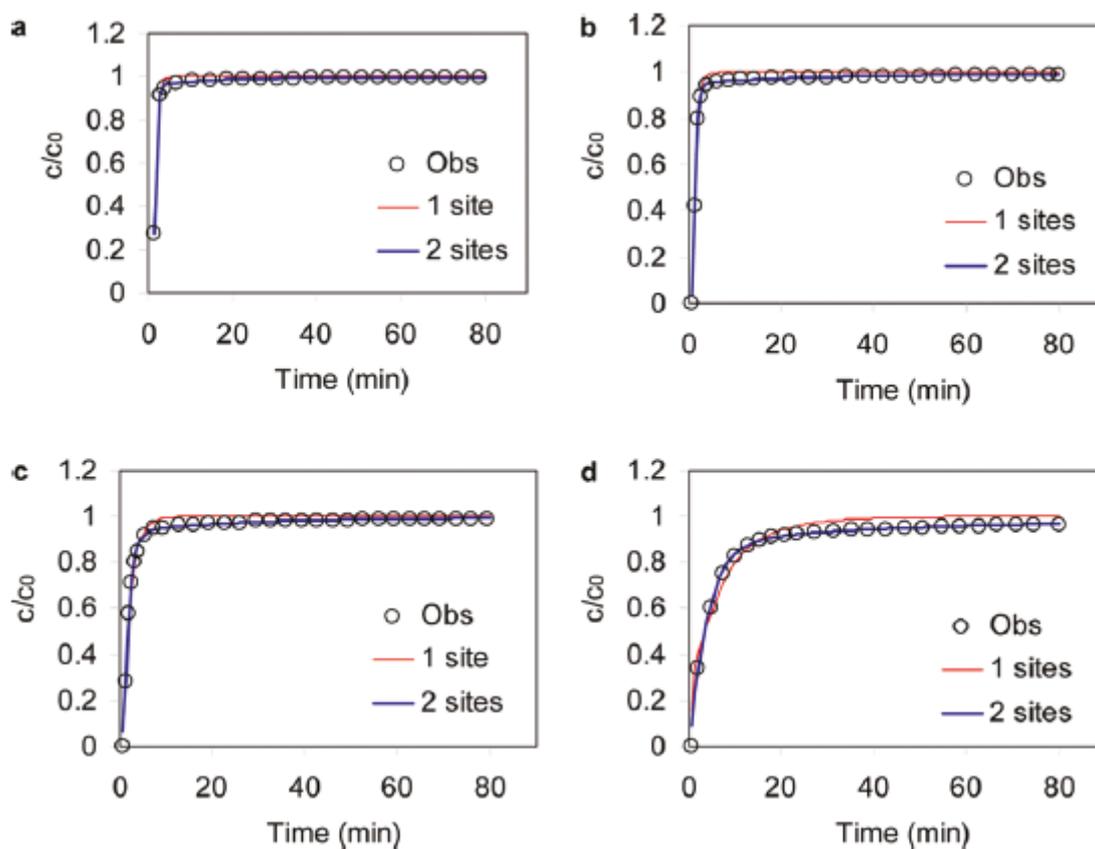


Figura 2. Curvas experimentales y estimadas para el transporte de las partículas coloidales de CO-PG a distintas fuerzas iónicas: (a) agua destilada, (b) 0,01 mM, (c) 10 mM y (d) 100 mM. Las curvas estimadas fueron obtenidas utilizando un modelo RSA de 1 (líneas rojas) o 2 sitios de deposición (líneas azules)

Estos resultados se compararon con los del capítulo anterior, llevados a cabo con otro oxiclورو de cobre comercial, Oxicol-50 (COF) que tiene un tamaño de partícula mayor ($0,979 \mu\text{m}$) (Paradelo et al., 2009). Encontramos diferencias substanciales entre los dos fungicidas, especialmente en los sitios con cinética de deposición lenta. Así, $s_{\text{max}1}$ y $k_{\text{att}1}$ para el COF fue 20 y 10 veces mayor, respectivamente. Con concentraciones en un rango de 1452 a 5760 mg de Cu kg^{-1} de arena.

Tabla 4. Parámetros estimados para el modelo RSA con 2 sitios de adhesión a partir de las curvas experimentales obtenidas en los tests de transporte a distintas fuerzas iónicas (el error estándar de los parámetros ajustados se muestra entre paréntesis).

$^a I$	$^b s_{max2}$	$^c k_{att2}$	$^d s_{max1}$	$^e k_{att1}$	$^f SSQ$	$^g r^2$
AD	35 (0.65)	6.67 (0.259)	33 (2.2)	0.07 (0.007)	0.001	1.000
0.01mM	35 (0.62)	4.69 (0.238)	100 (7.7)	0.07 (0.005)	0.004	0.999
10mM	51 (1.71)	3.45 (0.206)	92 (8.9)	0.10 (0.013)	0.028	0.996
100mM	140 (7,32)	2.44 (0.128)	338 (33.9)	0.16 (0.023)	0.016	0.994

a Fuerza iónica (mmol L^{-1}); $^b, ^d$ capacidad máxima de retención (mg Cu kg^{-1} sand); c constante cinética de adhesión (min^{-1}); f suma de cuadrados de los residuos; g coeficiente de correlación de Pearson.

Las diferencias entre los parámetros de deposición entre el CO-PG y el COF fueron analizadas basándonos en las energías de interacción de las partículas calculadas según la teoría de DLVO (Derjaguin y Landau, 1941; Verwey y Overbeek, 1948), que usa una combinación de las fuerzas atractivas de London-van der Waals y las fuerzas de repulsión electrostática de la doble capa. Los perfiles del potencial de interacción electrostática en la doble capa se calcularon mediante la expresión de Hogg et al (Hogg et al., 1966). El potencial ζ se utilizó en lugar del potencial de superficie. Se utilizó la constante dieléctrica del agua para ambos fungicidas ya que la baja concentración de propilenglicol empleada (menos de 40 mg L^{-1}) no afecta a esta propiedad para las suspensiones de CO-PG. Así pues, solo variaron el tamaño de partícula y el potencial ζ para cada fungicida. Las interacciones DLVO para las cuatro fuerzas iónicas empleadas (Figura 3a) muestran la presencia de una barrera energética que varía entre 143 y $2795 k_B T$ para el COF y entre 146 y $1546 k_B T$ para el CO-PG. La Figura 3b muestra estos mismos datos a diferente escala para poder apreciar la aparición del mínimo secundario a concentraciones de electrolito mayores de 10 mM. La profundidad del mínimo secundario para el CO-PG fue de $-20,9$ a $I = 100 \text{ mM}$ y $-4,5 k_B T$ a $I = 10 \text{ mM}$, mientras que para el COF fue 3,5 veces mayor ($-72,8$ a $I = 100 \text{ mM}$ y $-14,6 k_B T$ a $I = 10 \text{ mM}$). Así pues, tanto la altura de la barrera repulsiva como la profundidad del mínimo secundario aumentaron para un tamaño de partícula mayor.

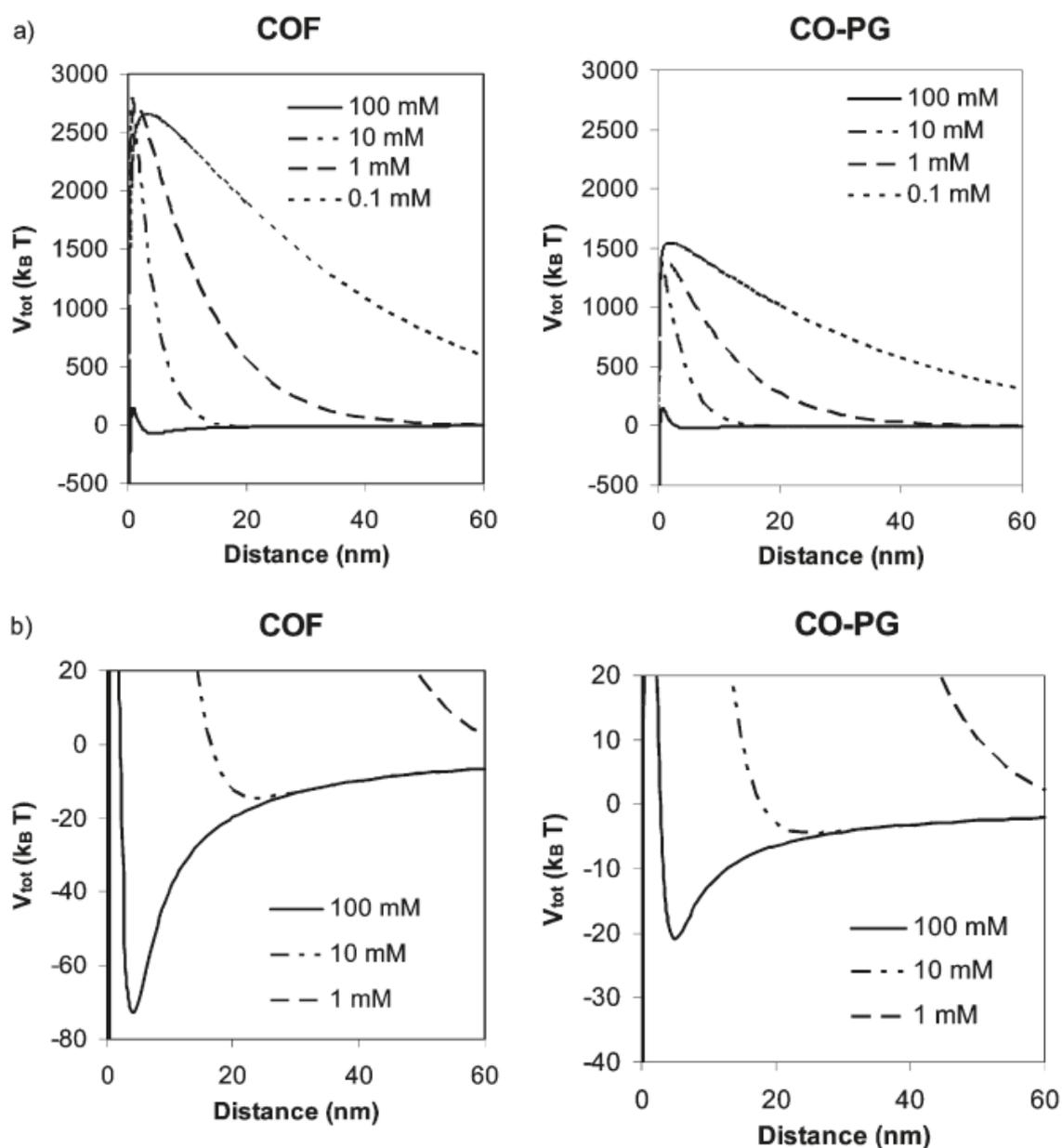


Figura 3. (a) representación de de la energía de interacción DLVO en función de la distancia de separación para COF y CO-PG para distintas fuerzas iónicas. (b) ampliación de los perfiles para facilitar la identificación del mínimo secundario.

En base a la teoría DLVO, el tamaño de partícula está relacionado con la sensibilidad de las interacciones partícula-colector a los cambios de fuerza iónica, y que es consistente con los resultados de nuestros experimentos de transporte. De hecho, el tamaño de partícula menor del CO-PG explica la menor retención de éste respecto al COF. Aún así, la teoría DLVO no puede explicar por si sola los resultados obtenidos (los del COF a bajas fuerzas iónicas en particular) aunque sigue siendo un tema controvertido, (Johnson et

al., 1996; Torkzaban et al., 2008; Tufenkji y Elimelech, 2005), la deposición de partículas bajo condiciones desfavorables se atribuye generalmente a la heterogeneidad fisicoquímica, tanto de las partículas como de la superficie del colector. Por otra parte, se observó que la estructura del poro afecta a los experimentos de reparto sólido-líquido, donde las partículas de fungicida no fueron adsorbidas por la arena, mientras que se observa una gran sensibilidad a las condiciones electroquímicas en los experimentos de transporte (en columna de arena) que en los experimentos batch (donde la fuerza iónica no tuvo efecto).

Experimento en tres fases. Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se asume que la retención de los coloides del fungicida depende de la concentración de electrolito. Para confirmar este llevó a cabo un experimento variando la concentración del electrolito en una única curva de avance (Hahn y O'Melia, 2004). La Figura 4 muestra la curva de avance obtenida en el experimento de tres fases. Se aplicó una suspensión de CO-PG (100 mg L⁻¹ de cobre) con una concentración de electrolito 100 mM de NaNO₃ durante 80 min, quedando retenido en la columna el 8 % del fungicida. Lavando la columna con una disolución de 100 mM de NaNO₃ no se observó la salida de las partículas retenidas en la fase anterior. Cambiando la disolución de NaNO₃ por agua destilada en la tercera fase se produjo una liberación de parte de las partículas retenidas en la columna. Esto confirma que las condiciones electroquímicas influyen en la retención del fungicida.

Sin embargo, la retención de parte de las partículas en la fase 3 donde no hay presencia de mínimo secundario para la deposición, sugiere la influencia adicional de de otros factores como la heterogeneidad física y la estructura del poro (Paradelo et al., 2009). Deshaciendo la columna y resuspendiendo con agua destilada observamos la liberación de las partículas de fungicida retenidas.

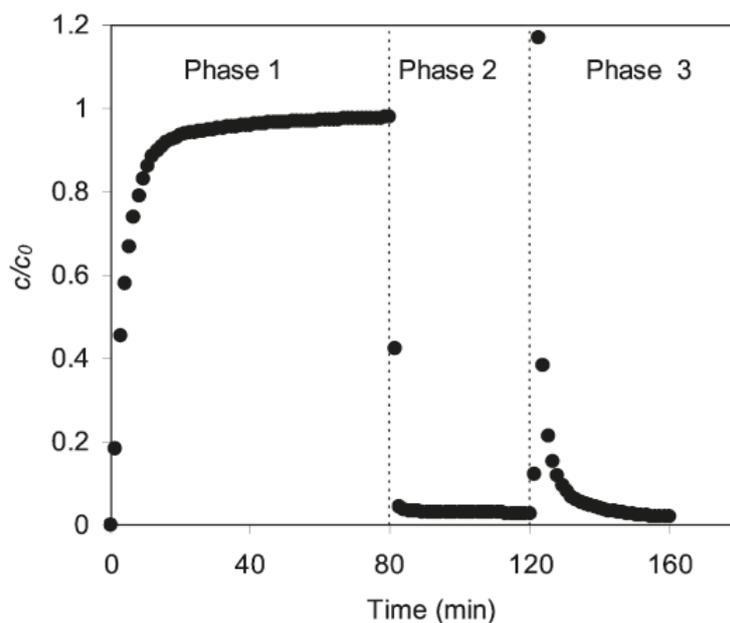


Figura 4. Curva de avance de partículas de CO-PG para un experimento en tres fases. Una suspensión de fungicida fue depositada a $I = 0,1$ M NaNO_3 en la fase 1 (de 0 a 80 min), eluída con NaNO_3 0,1 M en la fase 2 (de 80 a 120 min) y una posterior elución con agua destilada en la fase 3 (de 120 a 160 min). Condiciones experimentales. Velocidad del agua $U = 2,83$ cm min^{-1} ; diámetro del colector 0,032 cm; diámetro de la columna 1,5 cm; longitud de la columna 5 cm.

Efectos hidrodinámicos. Como se puede observar en las curvas de avance obtenidas a distintos flujos de agua (Figura 5), al reducir la velocidad cinco veces se reduce la concentración máxima a la salida de la columna en un 20 %. Atendiendo a los parámetros ajustados al modelo RSA 2 sitios (Tabla 5), un flujo menor provoca un aumento de $s_{\text{max}2}$. También se observa un descenso de k_{att} en ambos sitios indicando que la tara de entrada es un factor limitante en la deposición de las partículas. La sensibilidad a la velocidad de flujo fue menor que en el caso del COF poniendo otra vez de manifiesto la importancia del tamaño de partícula en el transporte del oxiclورو de cobre en medios porosos.

Los efectos hidrodinámicos provocan una disminución en la magnitud de las fuerzas que mantienen retenidos los coloides. La deposición solo es posible en las regiones en las que el torque del esfuerzo hidrodinámico es menor que el torque de las fuerzas de adhesión ((Torkzaban et al., 2007).

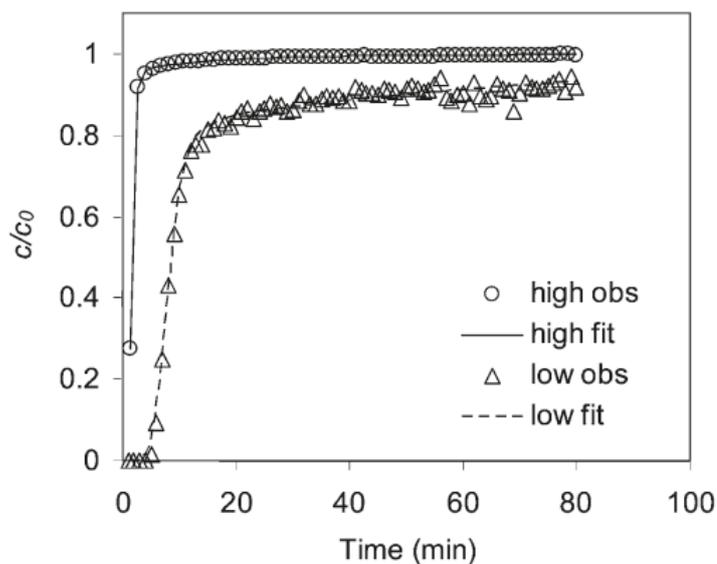


Figura 5. Curvas de avance de las partículas de CO-PG mostrando el efecto del flujo de agua en la deposición. Condiciones experimentales: diámetro del colector 0,032 cm; diámetro de la columna 1,5 cm longitud 5 cm; temperatura 25 °C. Los símbolos representan los resultados obtenidos para $U = 2,83 \text{ cm min}^{-1}$ y $0,57 \text{ cm min}^{-1}$. Las líneas representan los ajustes al modelo RSA con dos sitios de deposición.

Tabla 5. Ajuste de los parámetros del modelo RSA con dos sitios, estimados a partir de las curvas experimentales obtenidas a dos velocidades distintas (el error estándar de los parámetros ajustados se muestra entre paréntesis).

^a U	^b S_{max2}	^c k_{a2}	^d S_{max1}	^e k_{a1}	^f SSQ	^g r^2
2.83	35 (0.6)	6.67 (0.259)	33 (2.2)	0.07 (0.007)	0.001	1.000
0.56	42 (1.7)	4.69 (0.238)	185 (22.3)	0.07 (0.005)	0.004	0.999

^aVelocidad de Darcy (cm min^{-1}); ^{b, d}capacidad máxima de retención ($\text{mg Cu kg}^{-1} \text{ sand}$); ^{c, e}constante cinética de adhesión (min^{-1}); ^fsuma de cuadrados de los residuales; ^gcoeficiente de correlación de Pearson.

Teniendo en cuenta lo anterior el transporte de cobre en forma de partículas coloidales en medio poroso saturado está influenciado por el tamaño de partícula. La influencia del tamaño de partícula en la dinámica de deposición es consistente con la teoría DLVO siempre que se ocurra en el mínimo secundario favorable a la deposición. Además, estos resultados son consistentes con los estudios previos donde la retención se atribuye a la deposición en el mínimo secundario, que es más favorable para partículas más grandes.

El transporte de cobre coloidal debería ser incorporado a las evaluaciones de impacto del cobre utilizado con fines agrícolas. El conocimiento de los mecanismos que gobiernan el transporte de las formulaciones de cobre coloidal nos ayuda a diseñar formulaciones más efectivas a la hora de reducir su impacto en suelos agrícolas y aguas subterráneas.

Referencias

Directiva 86/278/EEC DEL Consejo Europeo relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura Diario Oficial de la Unión Europea nº L 181 de 04/07/1986 p. 0006 – 0012.

Blake, G.R. y Hartge, K.H. 1986. "Methods of soil analysis. part 1: Physical and mineralogical methods". p. 377-382. *In* 2nd ed. SAS, CSSA, SSSA, Madison.

Derjaguin, B.V. y Landau, L. 1941. "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes". *Acta Physicochim. URSS* 14:633-662.

Fernández-Calviño, D., Nóvoa-Muñoz, J.C., López-Periago, E. y Arias-Estévez, M. 2008. "Changes in copper content and distribution in young, old and abandoned vineyard acid soils due to land use changes". *Land Degrad. Dev.* 19:165-177.

Hahn, M.W. y O'Melia, C.R. 2004. "Deposition and reentrainment of brownian particles in porous media under unfavorable chemical conditions: Some concepts and applications". *Environ. Sci. Technol.* 38:210-220.

Hogg, R., Healy, T.W. y Fuerstenau, D.W. 1966. "Mutual coagulation of colloidal dispersions". *Transactions of the Faraday Society* 62:1638-1651.

Hossner, L.R. 1996. "Dissolution for total elemental analysis". *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods* 49-64.

- Johnson, P.R., Sun, N. y Elimelech, M. 1996. "Colloid transport in geochemically heterogeneous porous media: Modeling and measurements". *Environ. Sci. Technol.* 30:3284-3293.
- Komárek, M., Vaněk, A., Chrástný, V., Száková, J., Kubová, K., Drahot, P. y Balík, J. 2009. "Retention of copper originating from different fungicides in contrasting soil types". *J. Hazard. Mater.* 166:1395-1402.
- Moolenaar, S.W. y Beltrami, P. 1998. "Heavy metal balances of an italian soil as affected by sewage sludge and bordeaux mixture applications". *Journal of Environmental Quality* 27:828-835.
- Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., Pérez-Novo, C. y López-Periago, J.E. 2008. "Diffusion-induced changes on exchangeable and organic bound copper fractions in acid soil samples enriched with copper". *Geoderma* 148:85-90.
- Nóvoa-Muñoz, J.C., Queijeiro, J.M.G., Blanco-Ward, D., Álvarez-Olleros, C., Martínez-Cortizas, A. y García-Rodeja, E. 2007. "Total copper content and its distribution in acid vineyards soils developed from granitic rocks". *Sci. Total Environ.* 378:23-27.
- Paradelo, M., Šimůnek, J., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M. y López-Periago, J.E. 2009. "Transport of copper oxychloride-based fungicide particles in saturated quartz sand". *Environ. Sci. Technol.* 43:8860-8866.
- Paradelo, M., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J.C., Pérez-Rodríguez, P., Torrado-Agrasar, A. y López-Periago, J.E. 2008. "Simulating washoff of cu-based fungicide sprays by using a rotating shear device". *J. Agric. Food Chem.* 56:5795-5800.
- Pietrzak, U. y McPhail, D.C. 2004. "Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of victoria, australia". *Geoderma* 122:151-166.
- Pose, E., Rial-Otero, R., Paradelo, M. y López-Periago, J.E. 2009. "Influence of soil characteristics on copper sorption from a copper oxychloride fungicide". *J. Agric. Food Chem.* 57:2843-2848.

Pose-Juan, E., Paradelo-Pérez, M., Rial-Otero, R., Simal-Gándara, J. y López-Periago, J.E. 2009. "Detachment of sprayed colloidal copper oxychloride-metalaxyl fungicides by a shallow water flow". *Pest Manag. Sci.* 65:615-623.

Quesada-Pérez, M., Martín-Molina, A. y Hidalgo-Álvarez, R. 2005. "Simulation of electric double layers undergoing charge inversion: Mixtures of mono- and multivalent ions". *Langmuir* 21:9231-9237.

Quesada-Pérez, M., González-Tovar, E., Martín-Molina, A., Lozada-Cassou, M. y Hidalgo-Álvarez, R. 2003. "Overcharging in colloids: Beyond the poisson-boltzmann approach". *ChemPhysChem* 4:234-248.

Ribolzi, O., Valles, V., Gomez, L. y Voltz, M. 2002. "Speciation and origin of particulate copper in runoff water from a mediterranean vineyard catchment". *Environmental Pollution* 117:261-271.

Rusjan, D., Strlič, M., Pucko, D. y Korošec-Koruza, Z. 2007. "Copper accumulation regarding the soil characteristics in sub-mediterranean vineyards of slovenia". *Geoderma* 141:111-118.

Simunek, J., M. Sejna, H. Saito, M. Sakai y M.T. Van Genuchten. 2008. *The hydrus-1D software package for simulating the movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media, version 4.0*. Department of Environmental Sciences, University of California Riverside: Riverside, California, USA.

Torkzaban, S., Bradford, S.A. y Walker, S.L. 2007. "Resolving the coupled effects of hydrodynamics and DLVO forces on colloid attachment in porous media". *Langmuir* 23:9652-9660.

Torkzaban, S., Tazehkand, S.S., Walker, S.L. y Bradford, S.A. 2008. "Transport and fate of bacteria in porous media: Coupled effects of chemical conditions and pore space geometry". *Water Resour. Res.* 44:W04403.

Tufenkji, N. y Elimelech, M. 2005. "Breakdown of colloid filtration theory: Role of the secondary energy minimum and surface charge heterogeneities". *Langmuir* 21:841-852.

Verwey, E.J.W. y Overbeek, J.T.G. 1948. "Theory of the stability of lyophobic colloids". *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*.

Capítulo 4

Influencia del cobre soluble en las propiedades electrocinéticas y en el transporte de partículas de fungicida basado en oxiclорuro de cobre

Resumen

Este capítulo describe el efecto del cobre disuelto en las propiedades electrocinéticas y en el transporte de un fungicida basado en oxiclорuro de cobre (COF) en medios porosos. El potencial zeta (ζ) de las partículas de COF aumenta (se hace menos negativo) con el aumento de la concentración de Cu^{2+} en la disolución. ζ desciende cuando la concentración de electrolito sube de 1 a 10 mM. Esto se puede achacar a la correlación iónica del Cu^{2+} en la doble capa eléctrica (EDL). Los experimentos de transporte de COF en columnas de arena mostraron que un aumento del Cu^{2+} en la disolución provocó una mayor retención de las partículas de fungicida. El modelado de la dinámica de deposición de las partículas proporcionó resultados consistentes con una cinética de adhesión. Teniendo en cuenta el efecto del cobre soluble en la movilidad de las partículas coloidales, el transporte de las formas particuladas y solubles de cobre está asociado mediante la química del agua de los poros y las interacciones coloidales. Los efectos mutuos entre los cationes y los coloides deberían ser considerados a la hora de determinar el destino ambiental de las formas particuladas y solubles de cobre en el suelo y en las aguas subterráneas, especialmente en zonas contaminadas con cobre.

Introducción

El transporte coloidal en medios porosos juega un papel fundamental en el destino ambiental de los contaminantes. De hecho, el transporte coloidal de contaminantes es uno de los grandes motivos de preocupación en suelos agrícolas contaminados por fuentes no puntuales. Varios estudios han examinado el transporte a largas distancias de bacterias y virus en relación a transporte coloidal facilitado pero existen menos estudios en los que contaminantes intrínsecos tales como metales en forma coloidal. Una de las preocupaciones especialmente importante aquí es la gran cantidad de fungicidas de base cúprica aplicados en formas particuladas, incluso en la agricultura biológica (Directiva EU CE 889/2008). Esto provoca una acumulación gradual de cobre en los suelos (Fernández-Calviño et al., 2008; Komárek et al., 2009; Pietrzak y McPhail, 2004; Rusjan et al., 2007), parte del cual se puede encontrar en forma particulada (Paradelo et al., 2008; Pose-Juan et al., 2009).

Las especies acuosas de cobre son fácilmente transportadas en el suelo y la reactividad de este último juega un papel crucial en el proceso. Normalmente, los mecanismos de retención provocan la acumulación de cobre en unos pocos centímetros de la superficie del suelo. Pero por otra parte, las partículas transportadas en flujos preferenciales a través de macroporos durante episodios tormentosos, pueden recorrer largas distancias. En este caso una importante cantidad de cobre particulado puede dispersarse en un gran volumen de suelo y alcanzar los cursos de agua subsuperficiales, y los posteriores procesos biogeoquímicos pueden tener consecuencias ambientales a largo plazo. Se han llegado a documentar concentraciones de cobre de hasta 600 mg kg^{-1} a profundidades mayores de 30 cm en suelos de viñedo (Nóvoa-Muñoz et al., 2007).

En los capítulos anteriores se demostró que el transporte de COF en columnas de arena a saturación de agua está controlado por la adhesión coloidal en la matriz porosa (Paradelo et al., 2009). La eficiencia como fungicida del COF es el resultado de su capacidad de liberar cobre a la disolución en concentraciones suficientemente altas para el control de los hongos. El cobre es adsorbido fácilmente por los suelos (específicamente por la materia orgánica). No obstante, los experimentos cinéticos en reactores de flujo agitado

han mostrado que las velocidades de adsorción permiten la presencia de cobre en la disolución del suelo durante varios minutos antes de ser inmovilizado; así, para concentraciones iniciales de 0,0787 a 0,157 mmol Cu L^{-1} , las vidas medias en disolución en la cámara del reactor son de 1 a 8,7 min (López-Periago et al., 2008).

La presencia de metales como el cobre e la disolución del suelo puede cambiar substancialmente las propiedades electroquímicas tanto de las partículas coloides en suspensión como de las superficies adsorbentes de la matriz porosa (Alkan et al., 2005; Das et al., 1997; Erdemoğlu y Sarıkaya, 2006). Como resultado, la actividad de cationes en medio acuoso (especialmente los multivalentes como el Cu^{2+}) puede tener una influencia significativa en el transporte de partículas y su retención en medios porosos (Abramson y Brown, 2007; Akbour et al., 2002; Elimelech et al., 1995; Kretzschmar y Sticher, 1997).

Se ha considerado la hipótesis de que el Cu soluble resultante de la disolución en equilibrio de oxiclورو de cobre en agua influye en la movilidad de las partículas coloidales de oxiclورو de cobre. Y por lo tanto, un incremento en la concentración de cobre en el suelo debido a la acumulación de cobre antropogénico en el suelo puede alterar la movilidad de los coloides. Los cambios en las prácticas agrícolas y en el uso del suelo altera la disolución intersticial de suelos y acuíferos. Así, un descenso de pH, y la consecuente solubilización del cobre acumulado, influye en la carga superficial tanto de los coloides como de la matriz porosa. Esto es lo que ocurre con la aplicación de oxiclورو de cobre en los cultivos, donde la deriva de los pesticidas durante la fumigación y el pluvio lavado provocan la acumulación de cobre en los primeros centímetros del suelo. Muchos suelos de viñedo, con textura gruesa, tienen su horizonte C en la superficie debido a su truncamiento de los horizontes durante el arado del terreno. Bajo estas condiciones, con bajos contenidos en arcilla y materia orgánica, y bajo pH, se incrementa la presencia de cobre disuelto, junto con las partículas coloidales de oxiclورو de cobre, en el suelo.

La presencia cada vez mayor de suelos contaminados con cobre y la influencia del cobre en el transporte coloidal en sistemas porosos hace que el estudio de la influencia del cobre disuelto en la movilidad de pesticidas particulados sea de gran interés. El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia del cobre disuelto e el transporte de un fungicida comercial basado en oxiclورو de cobre a través de columnas de arena en condiciones de

saturación de agua. El capítulo se divide en tres partes. En la primera se discute la influencia de la fuerza iónica, el pH y la concentración de cobre en el potencial ζ del COF y de la arena de cuarzo; en la segunda se analiza el efecto del Cu en el transporte de coloides a partir del potencial ζ y de las curvas obtenidas en experimentos en columna a condiciones de saturación; por último, se examina el efecto del cobre disuelto en los parámetros del modelo de retención de coloidal propuesto por modelado inverso de las curvas de avance para el transporte de COF.

Material y Métodos.

Oxicloruro de cobre comercial. Para la realización de este trabajo se utilizó una formulación comercial de oxicloruro de cobre Oxcol-50 (COF), con una riqueza del 50% en cobre, suministrada por Industrias Químicas de Vallés S.A. (Barcelona, España) y que ya fue utilizado en el capítulo 1. Las propiedades experimentales del COF se recogen en la Tabla 1. Los métodos de análisis se recogen en el capítulo 1. Las partículas de COF mayores de 2,5 μm se eliminaron por sedimentación antes de cada experimento.

Tabla 1. Propiedades experimentales del Oxicol-50

Composición mineral	Atacamita y trazas de botallaquita Wroewolfeita y cuarzo	
Contenido en cobre	g g^{-1}	0.535
Tamaño medio de partícula	μm	0.979
Distribución del tamaño de partícula	μm	0.272
Densidad de partícula	g cm^{-3}	2.889

Arena de cuarzo. Se utilizó arena de cuarzo suministrada por Aldrich Chemical (Milwaukee, WI, EEUU) como material de relleno de las columnas. La arena fue minuciosamente lavada antes de ser usada siguiendo el protocolo propuesto por (Johnson et al., 1996). Se ultrasonizó durante 30 minutos en agua destilada, seguido por una inmersión en Ditionito de Sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 0,1 M) dos horas para eliminar compuestos

metálicos como óxidos de hierro y manganeso. Las impurezas orgánicas se eliminaron sumergiendo la arena en una disolución de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2 , 5%) durante tres horas, a continuación se lavó con agua destilada y se dejó toda una noche en ácido clorhídrico 12 N. Finalmente, se lavó otra vez con agua destilada seguido de una ultrasonicación adicional de 30 minutos hasta la eliminación total del ácido y las partículas en suspensión. El potencial ζ se midió en arena con un tamaño de $1 \mu\text{m}$ aproximadamente.

Medidas electrocinéticas. Se prepararon suspensiones de COF de 100 mg L^{-1} de Cu a las que se le añadieron distintas concentraciones de cobre comprendidas entre 0 y 20 mg L^{-1} Cu como $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. La contribución de estas cantidades de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a la fuerza iónica (en ausencia de adsorción específica de cobre) se situaron entre 0 y $0,9 \text{ mM}$. Además, se ajustó la fuerza iónica a 1, 10 y 100 mM con NaNO_3 y a pH 6,4 añadiendo pequeñas alícuotas de HNO_3 o NaOH . Las medidas de potencial ζ se suelen emplear para evaluar la estabilidad de las suspensiones coloidales y la adsorción de partículas coloidales en superficies cargadas. El potencial ζ se determinó por triplicado en un Zetasizer Nano de Malvern Instruments (Malvern, Reino Unido), que calcula el potencial ζ determinando la movilidad electroforética, mediante análisis de cambio de interferencia de fase (PALS) y aplica un procedimiento de inversión de polaridad para disminuir el efecto electroosmótico (M3). Se utilizó la aproximación de Smoluchowski, para estimar el potencial ζ a partir de la movilidad electroforética. La influencia de la acidificación en las propiedades electrocinéticas del COF se estudió en un variando el pH de suspensiones de oxocloruro de 9 a 2 para tres fuerzas iónicas distintas ($0,1$, 10 y 100 mM). Se utilizó un autotitulador MPT-2 de Malvern Instruments conectado al Zetasizer Nano para realizar la medida de potencial ζ .

Una alícuota de cada muestra se filtró a través de una membrana de $0,45 \mu\text{m}$ para determinar el cobre disuelto. En una segunda alícuota se cuantificó el cobre total tras la adición de HNO_3 concentrado. El cobre particulado se calculó como la diferencia entre el cobre total y el cobre en disolución, medidos por espectrometría de absorción atómica. La actividad de cobre se determinó potenciométricamente, utilizando un electrodo de ión selectivo de cobre Jenway 924–507 y un electrodo de referencia Jenway 924–036

Ag/Agul, ambos ensamblados en un ionómetro Jenway 3345 de Bibby Scientific (Staffordshire, Reino Unido).

Experimentos de Transporte. Para los experimentos de transporte se empaquetó la arena en húmedo en una columna cromatográfica Omnifit de Sigma Aldrich de 50 mm de largo por 15 mm de diámetro, cubriendo los extremos con una malla de nylon de 0,1mm de luz. La porosidad se determinó por gravimetría.

En la Tabla 2 se muestran las propiedades de las columnas. La dispersividad longitudinal fue estimada en experimentos de transporte utilizando bromuro como trazador. A las suspensiones de COF, con una concentración de 100 mg L^{-1} , se le añadieron cuatro concentraciones de cobre (0, 5, 10, 20 mg L^{-1}) como $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Las suspensiones resultantes se ajustaron a una fuerza iónica a 1mM con NaNO_3 y a un pH de 6,4.

Tras la estabilizaron de la columna haciendo pasar una disolución libre de fungicida de pH 6,4 y $I = 1 \text{ mM}$ se aplicó un pulso de 80 min de la suspensión de fungicida en la parte superior de la columna. La concentración de partículas a la salida de la columna se midió por absorción de luz a 800 nm en intervalos de 80 s. Se recogieron fracciones del efluente en las que se midió el cobre particulado y en disolución como se explicó anteriormente. Cada experimento se realizó por duplicado.

Tabla 2. Propiedades y parámetros de las columnas de arena utilizadas en los experimentos de transporte particulado de fungicida.

Diámetro colector (d_c)	cm	0,032
Densidad fluido (ρ_f)	kg m^{-3}	10^3
Viscosidad (μ)	$\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$8.9 \cdot 10^{-4}$
Temperatura (T)	K	298
Velocidad de Darcy	cm min^{-1}	1.7
Porosidad(f)	–	0.41
Longitud de la columna (L)	cm	5

Resultados y Discusión

Efecto del cobre disuelto y del pH en las propiedades electrocinéticas. La Figura 1 ilustra la influencia del cobre disuelto y de en el potencial ζ en las suspensiones de COF con distintas concentraciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a tres fuerzas iónicas distintas (1, 10 y 100 mM NaNO_3) a pH 6,4. La influencia del cobre en ζ es prácticamente despreciable a concentraciones de electrolito altas ($I = 100$ mM) (variando entre -32 y -33 mV). Con una fuerza iónica intermedia ($I = 10$ mM), el potencial ζ desciende en términos absolutos de -50 mV sin adición de Cu a -40 mV con 20 mg L^{-1} de Cu añadido, y de -44 mV a -28 mV cuando $I = 1$ mM. El efecto del cobre sobre ζ fue consistente con la teoría estándar de la Doble Capa Eléctrica. El cobre actúa como contracción comprimiendo la doble capa de la superficie de las partículas de COF con la consiguiente disminución de ζ .

Se observó un mínimo de potencial ζ a $I = 10$ mM para cada concentración de Cu añadida. Esto se desvía de la teoría de la doble capa eléctrica, donde se espera un incremento monótono de ζ con el aumento de la fuerza iónica.

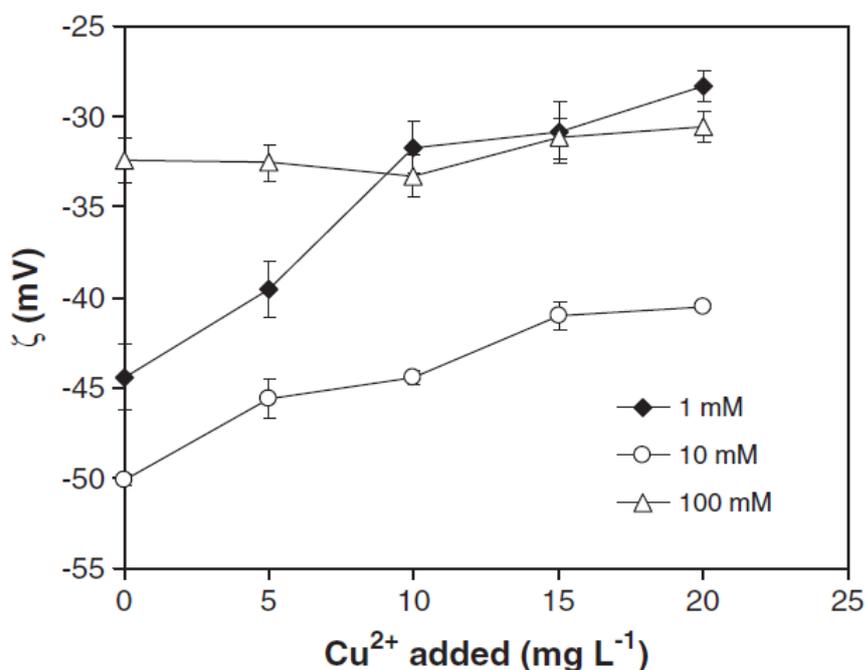


Figura 1. Dependencia del ζ de las partículas de COF en función de la cantidad de Cu^{2+} añadida para tres concentraciones de electrolito distintas (1, 10 y 100 mM NaNO_3). Cada punto y las barras de error representan el valor medio y la desviación estándar, respectivamente.

La influencia del pH (Figura 2) fue similar a la del cobre. Así, el pH tiene un efecto inapreciable a $I = 100$ mM. Para fuerzas iónicas menores (1 y 10 mM) el potencial ζ se hace menos negativo a medida que aumenta la actividad de H^+ . Se observa un mínimo de potencial ζ cercano a pH 6,5 para fuerzas iónicas de 10 y 100 mM. Para el valor más bajo de I el potencial ζ se incrementó substancialmente entre pH 4,5 y 6,5.

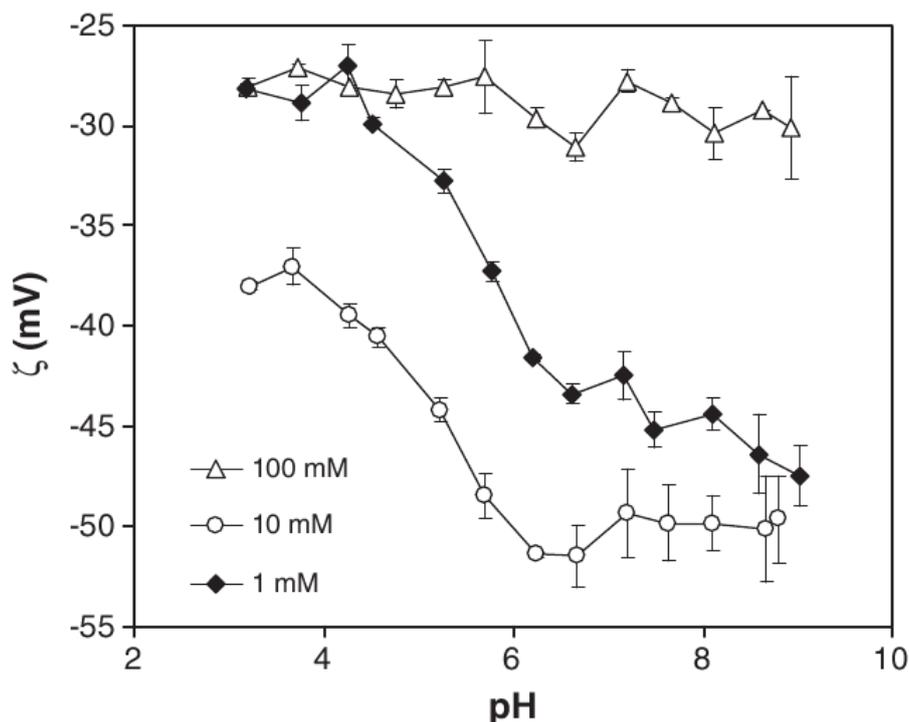


Figura 2. Influencia del pH en el potencial ζ de las suspensiones oxiclورو de cobre a tres fuerzas iónicas diferentes (1, 10 y 100 mM $NaNO_3$) cada punto y las barras de error representan el valor medio y la desviación estándar respectivamente.

La acidificación de la suspensión facilita la disolución de Cu^{2+} procedente del COF. La Figura 3 ilustra la influencia del pH en la actividad de Cu^{2+} medida por la adición de HNO_3 a una suspensión de COF de 100 mg L^{-1} de cobre en 10 mM $NaNO_3$; por lo que no se puede discernir la contribución individual de H^+ o Cu^{2+} al cambio de ζ .

Al igual que el H^+ , se sabe que el Cu^{2+} es un ión determinante del potencial tanto en superficies minerales como en la materia orgánica del suelo gracias a su habilidad para formar enlaces específicos con grupos funcionales de carga negativa (Arias et al., 2004). No obstante, el cobre disuelto del COF y los protones no consiguen que el potencial ζ

supere los -28 mV, por lo que no son capaces de invertir la carga de la superficie. Esto sugiere que pueden no comportarse como iones determinantes de potencial en la superficie del oxiclورو de cobre.

La razón por la que a elevadas fuerzas iónicas (100 mM NaNO_3) se reduce el efecto del Cu^{2+} y del pH en el potencial ζ no está clara. La influencia de los cloruros (procedentes del COF) presentes en la disolución no es probable ya que titulaciones ζ -pH con 100 mM de NaCl proporcionan los mismos resultados que 100 mM de NaNO_3 . Aparentemente, a $I = 100$ mM el efecto de la sal alcanza un máximo en el que los cambios en concentración de Cu^{2+} o pH no afectan a ζ , lo que sostiene la hipótesis de que H^+ y Cu^{2+} no actúan como iones determinantes del potencial de superficie en el COF.

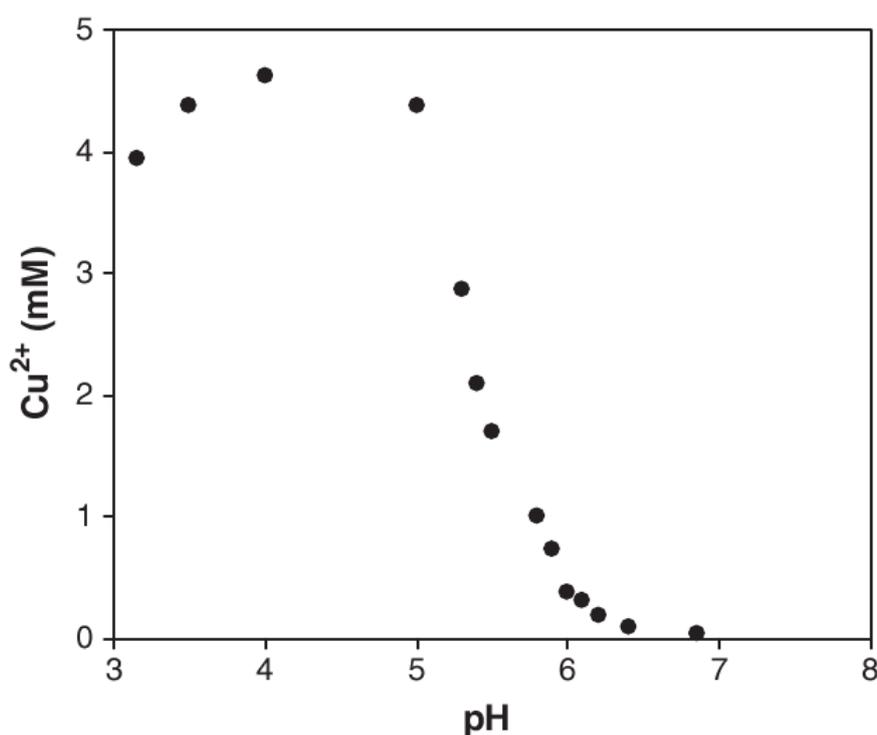


Figura 3. actividad de Cu^{2+} en el equilibrio medido con un electrodo de ion selectivo en función del pH en una suspensión de COF (100mg L^{-1} de Cu) en 10mM de NaNO_3 tras adiciones sucesivas de HNO_3 .

El mínimo de ζ para el COF a fuerzas iónicas de 10 mM tanto en los experimentos de variación de pH como de concentración de cobre (Figuras 1 y 2) confirma los resultados descritos en los capítulos anteriores (Paradelo et al., 2009; Paradelo et al., 2010). Donde la

teoría clásica de la doble capa eléctrica no es capaz de explicar este mínimo en el potencial ζ del COF a esta fuerza iónica. Consideramos la hipótesis de que los iones de Cu^{2+} resultantes de la disolución en equilibrio del COF se acumulan como contraiones en la superficie de las partículas de COF influyendo en el grosor de la doble capa. Para la fuerza iónica más baja, ($I < 1$ mM), el Cu^{2+} prevalece como contraión y es más efectivo en la disminución del potencial que el Na^+ . Sin embargo, cuando las concentraciones de electrolito se aproximan a 10 mM, el Na^+ desplaza al Cu^{2+} de la doble capa difusa, con el consecuente aumento de ζ . Para concentraciones de electrolito mayores, ($I = 100$ mM) la doble capa se comprime al aumentar la concentración de electrolito. Así, el sistema regresa al comportamiento esperado y se observa un descenso en valor absoluto de ζ .

Los contraiones divalentes como el Cu^{2+} contribuyen significativamente a la conocida como “*overcharging*” (sobrecompensación de la carga de superficie por interacciones fuertes entre los contraiones y la propia superficie). Incluso para concentraciones bajas de Cu^{2+} (como las resultantes de la disolución en equilibrio del COF), el *overcharging* aumenta la contracción de la doble capa y por tanto se produce un descenso de potencial mayor que el que cabría esperar en base al modelo clásico de EDL. El efecto de *overcharging* se desvanece a fuerzas iónicas mayores de 10 mM cuando el Na^+ desplaza al Cu^{2+} de la doble capa.

Esta hipótesis podría ser probada cuantificando la efectividad del Cu^{2+} respecto al Na^+ por el cálculo de las interacciones iónicas incorporando los efectos de tamaño del ión y la correlación iónica (Quesada-Pérez et al., 2005; Quesada-Pérez et al., 2003). Esto, no obstante, se escapa del objetivo de este trabajo.

La Figura 4 muestra el efecto del Cu^{2+} en el potencial ζ de la arena. Como se puede observar, un aumento de la concentración de cobre provoca un aumento importante de potencial ζ , e incluso una inversión de carga, incluso para concentraciones de Cu^{2+} de 10 mg L⁻¹. Así, la presencia de Cu^{2+} en la disolución y los bajos pHs favorecerían la adhesión de las partículas de COF en la arena, reduciendo su movilidad.

La consecuencia práctica del comportamiento del COF y la arena es que en medios ácidos se incrementa la presencia de Cu^{2+} y de H^+ , promoviendo la agregación de las

partículas de COF y su deposición en las superficies de la arena. Por otra banda, los pHs bajos aumentan la solubilidad de Cu^{2+} y su movilidad en formas solubles. El Cu^{2+} es menos móvil en medios neutros o alcalinos, aunque la repulsión electrostática aumenta la movilidad de las partículas de COF. En la siguiente sección se discute de forma cuantitativa el efecto del Cu^{2+} en el transporte y la deposición de las partículas de COF.

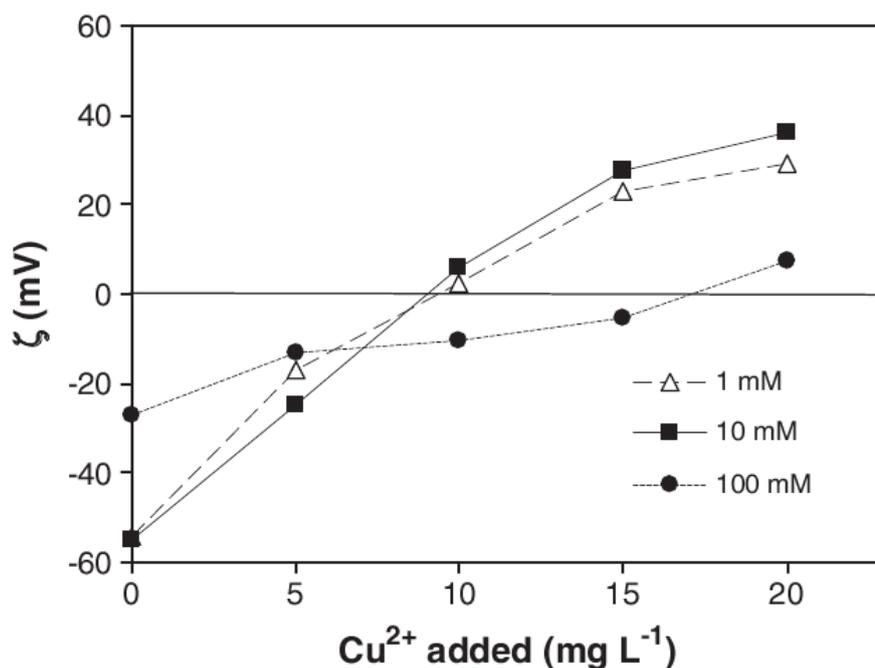


Figura 4. Influencia del cobre soluble tras la adición de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en el potencial ζ de partículas de tamaño coloidal de la arena a tres fuerzas iónicas distintas y pH 6,4.

Experimentos de transporte. Las curvas de avance de la Figura 5 muestra el efecto de la adición de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en el transporte de partículas de COF para una fuerza iónica constante $I = 1 \text{ mM}$ y pH 6,4. En la Tabla 3 se recogen las concentraciones añadidas y las actividades de Cu^{2+} medidas con el electrodo de ión selectivo para cada suspensión. Los coeficientes de variación entre réplicas fueron menores del 4 % en todos los casos. La retención de partículas de COF aumentó con el incremento de adición de cobre del 41% para el COF sin cobre añadido al 62% con 20 mg L^{-1} de Cu^{2+} . Esto es consistente con el efecto que tiene el cobre soluble reduciendo la repulsión electrostática entre la arena y el COF y aumentando la retención del fungicida. La Figura 6 muestra la concentración de

cobre particulado y soluble en fracciones recogidas a la salida de la columna. La relación entre cobre soluble y particulado solo es alta para las concentraciones de Cu^{2+} más elevadas (20 mg L^{-1} que excede significativamente los valores normales en medios naturales), Así pues, se puede considerar que el Cu particulado es más móvil que el Cu soluble en la mayoría de los escenarios naturales.

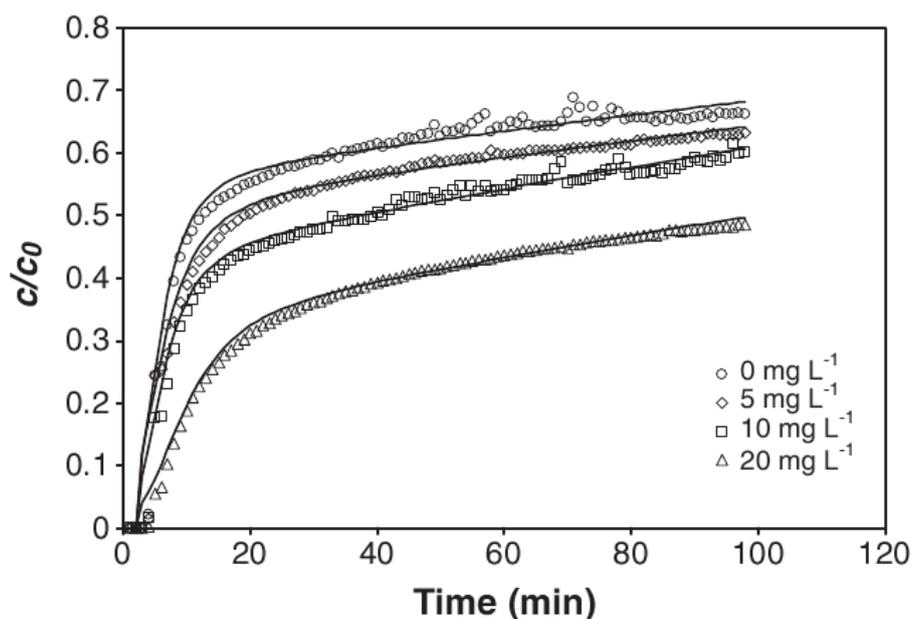


Figura 5. BTCs para el COF en presencia de cantidadde variables de cobre añadido como $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: círculos 0 mg L^{-1} , diamantes 5 mg L^{-1} , cuadrados 10 mg L^{-1} , triangulos 20 mg L^{-1} . Condiciones experimentales: velocidad de Darcy (U) $1,7 \text{ cm min}^{-1}$, diámetro del colector $0,032 \text{ cm}$, diámetro de la columna $1,5 \text{ cm}$, longitud de la columna 5 cm , pH $6,4$, $I=1 \text{ mM}$, temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

El efecto del cobre soluble en el transporte del COF se determinó por modelado inverso de las curvas de avance. Se utilizó el modelo de transporte coloidal con dos sitios de deposición y función de bloqueo RSA (*Random Sequential Adsorption*) (Johnson y Elimelech, 1995), utilizado en los estudios anteriores (Paradelo et al., 2009).la Figura 5 muestra las curvas ajustadas.

El modelo RSA se utilizó para estimar la capacidad máxima de retención, s_{max} , y el coeficiente cinético de adhesión, k_{att} . El modelo de dos sitios refleja el efecto de la heterogeneidad en la retención que ocurre en la mayoría de los escenarios (Gargiulo et al., 2007; Schijven et al., 2002). La heterogeneidad en los sitios de adsorción puede explicarse en términos de heterogeneidad física y química de la superficie del colector. De acuerdo

con (Torkzaban et al., 2008) la geometría irregular de los granos de arena provoca la aparición de zonas donde el agua es relativamente inmóvil respecto al agua de poros. Las interacciones electrostáticas entre la arena y el COF en estos sitios difieren de la media de la columna.

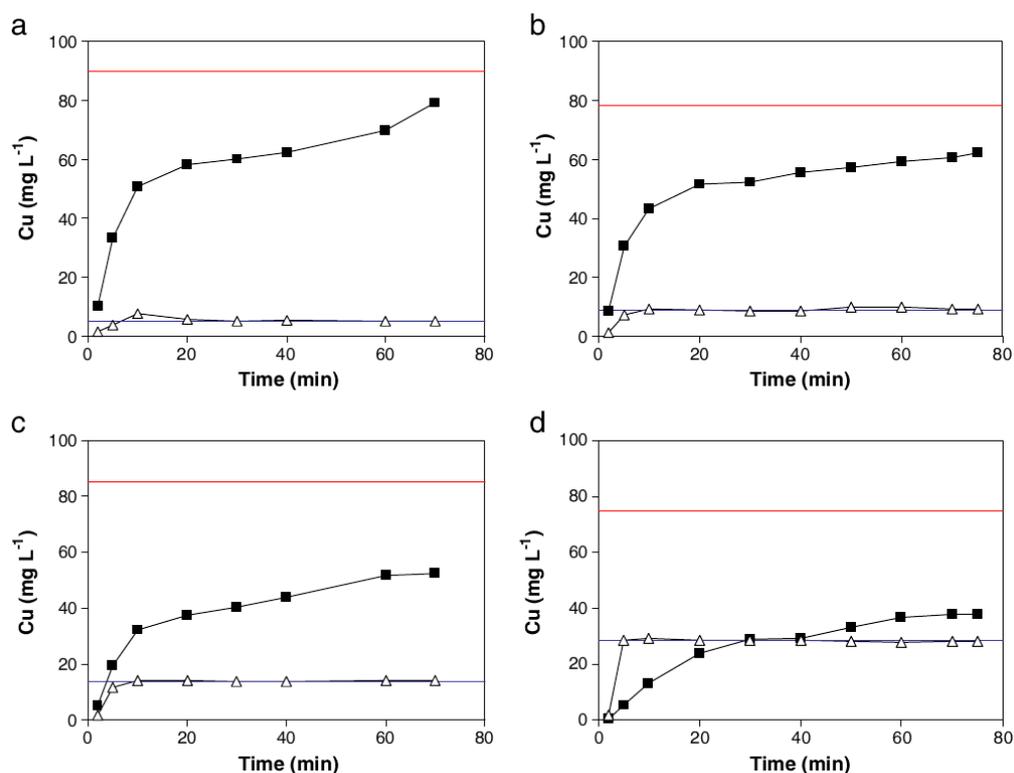


Figura 6. BTCs para el cobre particulado y disuelto. Condiciones experimentales: velocidad de Darcy (U) $1,7 \text{ cm min}^{-1}$, diámetro del colector $0,032 \text{ cm}$, diámetro de la columna $1,5 \text{ cm}$, longitud de la columna 5 cm , pH 6.4 , $I=1 \text{ mM}$, temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$. cuadrado negros, cobre particulado a la salida; triángulos blancos cobre en disolución; líneas rojas, cobre particulado en la entrada; líneas azules, cobre disuelto en la entrada. Cobre añadido como $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: (a) 0 mg L^{-1} , (b) 5 mg L^{-1} , (c) 10 mg L^{-1} y (d) 20 mg L^{-1} .

En la Tabla 3 se muestran los valores de los parámetros ajustados al modelo RSA. El sitio 1 tiene cinética de adhesión tiene una cinética $k_{\text{att}1}$ rápida (de $1,72$ a $2,23 \text{ min}^{-1}$) y una capacidad máxima de retención $s_{\text{max}1}$ baja (de $78,1$ a $135,8 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ arena). El sitio 2 muestra una adhesión más lenta ($k_{\text{att}2}$ $0,5$ a $0,93 \text{ min}^{-1}$) y una mayor capacidad de retención ($s_{\text{max}2}$ de $3,69$ a $5,80 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ arena). Al aumentar la cantidad de cobre soluble añadido se incrementó la velocidad y la capacidad máxima de retención debido al descenso de la repulsión electrostática entre los coloides y la superficie de la arena.

Puesto que el oxiclорuro de cobre se disocia, el transporte de COF en medio poroso requiere el transporte tanto de las formas particuladas como de las solubles de cobre. La Figura 6 muestra por separado la contribución de las dos formas de cobre al transporte conjunto bajo la presencia de distintas concentraciones de cobre añadido como $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. También se representa la concentración de entrada de cada forma. El cobre disuelto apenas fue retenido en las columnas debido a la baja superficie específica de la arena. Además la cinética de adsorción del cobre soluble fue mayor que la velocidad de adhesión de las partículas. Pequeñas cantidades del Cu^{2+} que pasó a través de la columna hasta la capacidad máxima de adsorción de la columna, alcanzando una concentración a la salida igual que la de la entrada en unos pocos minutos. La cinética de adsorción para el cobre soluble en los experimentos de transporte utilizando menos de 10 mg Cu L^{-1} añadidos como $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ fue mayor que para las partículas. En los experimentos con 20 mg L^{-1} de Cu soluble, el cobre soluble excedió la salida de cobre particulado en los primeros 30 min por efecto del incremento de la velocidad de adhesión provocado por el aumento de la concentración de cobre soluble.

El transporte de formas poco solubles de cobre, incluso en medios con alta concentración de cobre en disolución, ocurre principalmente en forma particulada. Un aumento de la concentración de cobre en disolución provoca un descenso en el ζ (en valor absoluto) tanto de las partículas de COF como de la superficie de la arena. El descenso del pH o el aumento de la concentración de cobre tienen el mismo efecto sobre el ζ . H^+ y Cu^{2+} no se comportan como iones determinantes del potencial en la superficie de del COF. Como mostramos aquí, un descenso de la fuerza iónica por debajo de 1 mM provoca un descenso en la repulsión electrostática, atribuido los efectos de correlación iónica del Cu^{2+} en la superficie del COF, resultante de la disolución de cobre desde fungicida. El efecto anómalo de una baja concentración de NaNO_3 en el ζ hace que el modelo clásico de EDL inadecuado para predecir la movilidad electroforética del COF a concentraciones bajas de electrolito monovalente ($< 10 \text{ mM}$). Además, el cobre provoca una inversión de cargador efecto de Cu^{2+} que actúa como ión determinante del potencial.

La retención de las partículas coloidales fue modelada satisfactoriamente con un modelo de dos sitios con una función de retención RSA (*Random Sequential Adsorption*),

que sugiere que los coloides son retenidos en sitios con afinidades diferentes. El aumento de la retención es provocado por la atenuación de las fuerzas repulsivas entre las partículas y el colector por parte del cobre soluble. Esto se refleja en las constantes cinéticas de adhesión y también en la capacidad máxima de retención determinada con el modelo RSA. Estos resultados son importantes con el propósito de identificar fuentes de contaminación agrícola difusa, donde el transporte de coloides juega un papel fundamental en el destino final de los contaminantes en el medio. Los cambios de prácticas agrícolas pueden alterar la química de la disolución intersticial y provocar, por ejemplo, un descenso en el pH y la consiguiente solubilización de cobre acumulado que influye en la carga de los coloides y de la matriz porosa.

Referencias

- Abramson, A. y Brown, D.G. 2007. "Influence of solution ionic strength on the collision efficiency distribution and predicted transport distance of a *Sphingomonas* sp. flowing through porous media". *Water Res.* 41:4435-4445.
- Akbour, R.A., Douch, J., Hamdani, M. y Schmitz, P. 2002. "Transport of kaolinite colloids through quartz sand: Influence of humic acid, Ca^{2+} , and trace metals". *J. Colloid Interface Sci.* 253:1-8.
- Alkan, M., Demirbaş, Ö. y Doğan, M. 2005. "Electrokinetic properties of sepiolite suspensions in different electrolyte media". *J. Colloid Interface Sci.* 281:240-248.
- Arias, M., López, E., Fernández, D., Soto, B. y Estévez. 2004. "Copper distribution and dynamics in acid vineyard soils treated with copper-based fungicides". *Soil Sci.* 169:796-805.
- Das, K.K., Pradip y Natarajan, K.A. 1997. "The effect of constituent metal ions on the electrokinetics of chalcopyrite". *J. Colloid Interface Sci.* 196:1-11.

Elimelech, M., J. Gregory, X. Jia y R.A. Williams. 1995. Particle deposition and aggregation: Measurement, modelling, and simulation. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK.

Erdemoğlu, M. y Sarıkaya, M. 2006. "Effects of heavy metals and oxalate on the zeta potential of magnetite". *J. Colloid Interface Sci.* 300:795-804.

Fernández-Calviño, D., Nóvoa-Muñoz, J.C., López-Periago, E. y Arias-Estévez, M. 2008. "Changes in copper content and distribution in young, old and abandoned vineyard acid soils due to land use changes". *Land Degrad. Dev.* 19:165-177.

Gargiulo, G., Bradford, S., Šimůnek, J., Ustohal, P., Vereecken, H. y Klumpp, E. 2007. "Bacteria transport and deposition under unsaturated conditions: The role of the matrix grain size and the bacteria surface protein". *J. Contam. Hydrol.* 92:255-273.

Johnson, P.R., Sun, N. y Elimelech, M. 1996. "Colloid transport in geochemically heterogeneous porous media: Modeling and measurements". *Environ. Sci. Technol.* 30:3284-3293.

Johnson, P.R. y Elimelech, M. 1995. "Dynamics of colloid deposition in porous media: Blocking based on random sequential adsorption". *Langmuir* 11:801-812.

Komárek, M., Vaněk, A., Chrástný, V., Száková, J., Kubová, K., Drahot, P. y Balík, J. 2009. "Retention of copper originating from different fungicides in contrasting soil types". *J. Hazard. Mater.* 166:1395-1402.

Kretzschmar, R. y Sticher, H. 1997. "Transport of humic-coated iron oxide colloids in a sandy soil: Influence of Ca²⁺ and trace metals". *Environmental Science and Technology* 31:3497-3504.

López-Periago, J.E., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J.C., Fernández-Calviño, D., Soto, B., Pérez-Novo, C. y Simal-Gándara, J. 2008. "Copper retention kinetics in acid soils". *Soil Sci. Soc. Am. J.* 72:63-72.

- Nóvoa-Muñoz, J.C., Queijeiro, J.M.G., Blanco-Ward, D., Álvarez-Olleros, C., Martínez-Cortizas, A. y García-Rodeja, E. 2007. "Total copper content and its distribution in acid vineyards soils developed from granitic rocks". *Sci. Total Environ.* 378:23-27.
- Paradelo, M., Šimůnek, J., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M. y López-Periago, J.E. 2009. "Transport of copper oxychloride-based fungicide particles in saturated quartz sand". *Environ. Sci. Technol.* 43:8860-8866.
- Paradelo, M., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J.C., Pérez-Rodríguez, P., Torrado-Agrasar, A. y López-Periago, J.E. 2008. "Simulating washoff of cu-based fungicide sprays by using a rotating shear device". *J. Agric. Food Chem.* 56:5795-5800.
- Paradelo, M., Pérez-Rodríguez, P., Arias-Estévez, M. y López-Periago, J.E. 2010. "Effect of particle size on copper oxychloride transport through saturated sand columns". *J. Agric. Food Chem.* 58 (11):6870-6875.
- Pietrzak, U. y McPhail, D.C. 2004. "Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of victoria, australia". *Geoderma* 122:151-166.
- Pose-Juan, E., Paradelo-Pérez, M., Rial-Otero, R., Simal-Gándara, J. y López-Periago, J.E. 2009. "Detachment of sprayed colloidal copper oxychloride-metalaxyl fungicides by a shallow water flow". *Pest Manag. Sci.* 65:615-623.
- Quesada-Pérez, M., Martín-Molina, A. y Hidalgo-Álvarez, R. 2005. "Simulation of electric double layers undergoing charge inversion: Mixtures of mono- and multivalent ions". *Langmuir* 21:9231-9237.
- Quesada-Pérez, M., González-Tovar, E., Martín-Molina, A., Lozada-Cassou, M. y Hidalgo-Álvarez, R. 2003. "Overcharging in colloids: Beyond the poisson-boltzmann approach". *ChemPhysChem* 4:234-248.
- Rusjan, D., Strlič, M., Pucko, D. y Korošec-Koruza, Z. 2007. "Copper accumulation regarding the soil characteristics in sub-mediterranean vineyards of slovenia". *Geoderma* 141:111-118.

Schijven, J.F., Hassanizadeh, S.M. y de Bruin, R.H.A.M. 2002. "Two-site kinetic modeling of bacteriophages transport through columns of saturated dune sand". *J. Contam. Hydrol.* 57:259-279.

Torkzaban, S., Tazehkand, S.S., Walker, S.L. y Bradford, S.A. 2008. "Transport and fate of bacteria in porous media: Coupled effects of chemical conditions and pore space geometry". *Water Resour. Res.* 44:W04403.

Capítulo 4

Influencia de la velocidad de agua intersticial en la liberación de carbofurano y fenamifos desde granulados comerciales integrados en una matriz porosa

Resumen

Se ha estudiado la liberación de los pesticidas carbofurano y fenamifos de formulaciones comerciales de liberación controlada (CRFs), comparando experimentos de liberación en un volumen finito de agua con la liberación en un flujo de agua a diferentes velocidades de infiltración. Respecto a las cinéticas de liberación, el tiempo necesario para que se libere el 50% del pesticida (T_{50}) fue de 0,64 horas para el carbofurano y de 1,97 horas para el fenamifos. En general la velocidad de liberación fue menor en la matriz porosa que en los experimentos en agua libre. La liberación más rápida de carbofurano a su alta difusividad en agua. La velocidad de infiltración tuvo una gran influencia en la tasa de liberación del pesticida. El mecanismo de liberación predominante depende de la cantidad de pesticida ya liberado. La evolución de estos mecanismos se discute en base a las sucesivas etapas que conlleva el movimiento del frente de liberación de pesticida dentro del gránulo, el gradiente de concentración dentro del gránulo y la resistencia de la capa límite que se forma alrededor del gránulo. La velocidad de infiltración debe ser considerada al evaluar la lixiviación de pesticidas, especialmente en escenarios con altas velocidades de infiltración, flujos preferenciales y flujos de agua transitorios, condiciones en las que se producen cambios en la velocidad de infiltración.

Introducción

El transporte de pesticidas agrícolas dentro de los acuíferos y de los cursos de agua puede conducir a la contaminación de los suelos y de las aguas subterráneas (Arias-Estévez et al., 2008; Fernández-Pérez et al., 2011; Köhne et al., 2009), con el consiguiente riesgo para el medio y para la salud humana. El control de plagas presentes en los suelos suele realizarse con la aplicación de pesticidas en formas granuladas, mezclados con el suelo a una profundidad determinada (Ali y Wilkins, 1992; López-Pérez et al., 2006).

Algunos de los ingredientes activos más utilizados son el insecticida carbofurano y el nematocida fenamifos. El carbofurano (2,2-dimethyl-3H-benzofuran-7-yl) es un carbamato que actúa como insecticida y nematocida en el control de varios organismos comedores de hojas y raíces que se alimentan de frutos y cultivos vegetales. En suelos, el carbofurano tiene una vida media de 30 a 120 días (Tomlin C.D.S., 2009). Por lo tanto existe un riesgo de contaminación de acuíferos y suelos con este compuesto. El fenamifos (ethyl 3-methyl-4-(methylthio)phenyl (1-methylethyl) phosphoramidate) es un nematocida sistémico con una movilidad moderada en suelos. Es fácilmente degradado por la luz solar (vida media 3,23 horas) y por microorganismos (vida media de 15,7 días). En agua, una pequeña parte de fenamifos puede ser adsorbida por sólidos en suspensión y sedimentos. Este compuesto no se ve afectado por hidrólisis a pHs ácidos o neutros.

Las formulaciones de liberación controlada (CRFs) influyen en el destino de sus ingredientes activos en el medio. El diseño de CRFs debería optimizar la transferencia de los ingredientes activos de las formulaciones a los organismos diana bajo distintas condiciones ambientales. También es deseable que estas formulaciones minimicen la liberación *off-target* del ingrediente activo. Este tipo de formulaciones aumenta la eficiencia de los tratamientos y disminuye el lixiviado y la contaminación de las aguas subterráneas.

Las relaciones entre los mecanismos de liberación en los CRFs y el transporte en medios porosos deben ser estudiadas para entender el papel que juegan los CRFs en el destino final de los ingredientes activos cuando estas formulaciones son aplicadas en los suelos.

Existe una amplia variedad de CRFs que son utilizados en la agricultura (Ali y Wilkins, 1992; Fernández-Pérez et al., 2005; Nasser et al., 2008; Singh et al., 2008). Estos CRFs incluyen gránulos porosos compuestos por un soporte mineral, como una arcilla, y un agente cohesivo conteniendo el ingrediente activo. Otros autores han indicado que formulaciones que tienen como base la lignina pueden controlar la liberación de pesticidas, disminuyendo el riesgo de contaminación (Garrido-Herrera et al., 2009).

El contenido en agua y el flujo de agua deben ser considerados a la hora de evaluar nuevos CRFs y determinar las mejores condiciones para su uso, que son una máxima efectividad y un impacto mínimo en el medio.

Normalmente, los estudios de liberación de estas formulaciones consisten en colocar los gránulos en agua y dejar que el pesticida se difunda libremente en el agua. Sin embargo, el mecanismo de liberación puede estar influenciado por la tortuosidad del espacio poroso y la dinámica del flujo de agua en los poros.

Los episodios tormentosos que provocan flujos de agua transitorios en los que el transporte de pesticidas ocurre en flujos preferenciales a través de los macroporos del suelo (Ghodrati y Jury, 1992; Jury, 1988). Durante los flujos transitorios, se puede producir una contaminación de las aguas subterráneas desde la zona no saturada. Para poder estimar la probabilidad de esta contaminación es necesario conocer el comportamiento de las formulaciones de liberación controlada bajo estas condiciones. Así pues, es necesario evaluar el efecto de la velocidad de infiltración en la dinámica de liberación a la hora de determinar la utilidad de los métodos que se utilizan actualmente para describir la liberación desde CFRs.

El objetivo de este trabajo fue determinar la influencia de la matriz porosa y de la velocidad de infiltración en la dinámica de liberación de pesticidas de formulaciones comerciales de liberación controlada ampliamente utilizadas en la agricultura. La mejora del conocimiento de las dinámicas de liberación ayudará al diseño de formulaciones más efectivas con un menor potencial de deterioro del medio.

Material y Métodos

Pesticidas y gránulos. Para los experimentos de liberación, se utilizó un carbofurano comercial granulado, Carbasol-5G de Aragro (España), y un fenamifos comercial, Namacur-10G de Aragonesas (España). Las principales características de ambas formulaciones se presentan en la Tabla 1. El Carbasol-5G es un granulado con una Ticino violácea que tiene una riqueza en carbofurano del 5%. El Namacur-10G está formado por gránulos blanco-grisáceos con un 10% de ingrediente activo. Para la preparación de estandars se utilizaron pesticidas de grado analítico suministrados por Riedel-de Haën (Seelze-Hannover, Alemania), con una pureza superior al 90%.

Tabla 1. Propiedades de los ingredientes activos de las formulaciones.

Ingrediente activo	Solubilidad a 25°C (g L ⁻¹)	¹ difusión en agua (cm ² s ⁻¹)	Granule size (mm)	Contenido de ingrediente activo (%)
Carbofurano	0,35-0,7	6,31 10 ⁻⁶	1	5
Fenamifos	0,7	4,95 10 ⁻⁶	1	10

¹Calculado a partir de la estructura molecular usando Sparc Online v4.5.

Liberación en agua. Se estudió la cinética de liberación del principio activo en un volumen finito de agua para poder obtener las tasas de liberación sin la restricción del medio poroso. Se depositaron 25 g de sustancia activa en la forma comercial en 100 mL de agua destilada, dentro de un matraz Erlenmeyer de 250 mL. La muestra se agitó orbitalmente a 24 rpm dentro de una cámara termostatazada a 25 ± 1 °C. Se recogieron alícuotas de 1 mL a distintos intervalos de tiempo en las que se determinó la concentración de pesticida por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Liberación en flujo de agua. Los gránulos comerciales, en una cantidad equivalente a 1 mg de sustancia activa, se empaquetaron en una columna cromatográfica ajustable (Omnifit type, Sigma-Aldrich) de 50 mm de longitud y 10 mm de diámetro. El volumen muerto fue rellenado con arena de cuarzo de 0,32 mm de diámetro. Se colocaron filtros de teflón con un diámetro de poro de 100 µm en la parte superior e inferior de la

columna, y se conectó a una bomba peristáltica Gilson Minipuls (Gilson S.A.S., Villiers Le Bel, Francia).

Se utilizaron tres flujos distintos de agua destilada en experimentos separados (0,5, 1 y 5 mL min⁻¹). La velocidad de infiltración J se calculó dividiendo el flujo por el contenido volumétrico de agua en la columna, asumiendo que toda el agua en los poros es móvil. Las muestras del efluente se recogieron con un colector de fracciones Gilson FC-203B, determinando la cantidad de pesticida liberada por HPLC-UV.

Métodos analíticos. La determinación de los pesticidas por HPLC se llevó a cabo en un sistema de cromatografía líquida Dionex (Dionex Corp. Sunnyvale, EEUU) con una bomba cuaternaria P680, un automuestreador ASI-100, un horno termostatzado TCC-100 para la columna cromatográfica y un detector UVD170U conectado a una computadora con el software Chromeleon versión 6.8 (Dionex corp., Sunnyvale, EEUU). La separación de los analitos se realizó con una columna Luna C18 (150 mm 4.6 mm i.d., 5.0 μ m de tamaño de partícula) suministrada por Phenomenex (Madrid, Spain) y una precolumna ((4.0 mm \times 3.0 mm i.d., 5.0 μ m de tamaño de partícula) que contiene el mismo material de empaquetamiento. Las fases móviles fueron acetato de amonio 0,1 M (A) y metanol (B). se llevó a cabo una elución en estado isocrático (45% A y 55% B para el carbofurano y 25% A, 75% B para el fenamifos) a 25 °C. las longitudes de onda seleccionadas para detectar cada pesticida fueron 278 nm para el carbofurano y 250 nm para el fenamifos.

Modelos de liberación controlada. La liberación de ingredientes activos desde formas granuladas puede describirse utilizando el modelo de Higuchi (Crank, 1975), en el que participan diferentes mecanismos que pueden interactuar entre ellos. Cuando no hay restricciones a la difusión en la superficie del gránulo, estos mecanismos son I) la difusión dentro del gránulo, II) la solubilización del ingrediente activo y III) el movimiento del frente de solubilización dentro del gránulo. La prevalencia de estos mecanismos está determinada por la geometría del gránulo. Para un modelo unidimensional, la distancia entre la superficie del gránulo en contacto con el agua y el frente de solubilización del ingrediente activo dentro del gránulo (L) (Figura 1) tiene una importancia crítica. Al principio del proceso, L es lo suficientemente pequeña para que la difusión no sea limitante. La liberación podría venir determinada por el movimiento del frente de

solubilización, esta etapa es conocida como transporte Caso-II (Figura 1A) (Ritger y Peppas, 1987). En la siguiente etapa, la distancia aumenta hasta una longitud crítica ($L = L_c$) a la que se puede dar la interacción entre los dos mecanismos; este intervalo es conocido como difusión anómala. Para distancias mayores ($L \gg L_c$), el principal mecanismo es la difusión Fickiana, que tiene lugar hasta el agotamiento del ingrediente activo dentro del gránulo. En este modelo, el proceso de liberación depende de la geometría del gránulo y de la dinámica de avance del frente de solubilización. Los datos de liberación pueden analizarse utilizando la ecuación propuesta por Ritger y Peppas (Ritger y Peppas, 1987):

$$\frac{M}{M_0} = Kt^n \quad (1)$$

donde M es la cantidad de ingrediente activo liberada a tiempo t , M_0 es la masa liberada cuando el tiempo tiende a infinito, K es una constante que incorpora las características del espacio poroso y del ingrediente activo y n es un parámetro de difusión que depende del mecanismo de transporte. Para difusión Fickiana, esta aproximación es válida para el 60 % del total del pesticida liberado ($M/M_0 < 0.60$) (Ritger y Peppas, 1987). Para el modelo unidimensional, en un proceso de difusión controlada, M/M_0 es proporcional a la raíz del tiempo; así, $n = 1/2$ en la ecuación 1 (Baker, 1987). Este caso se conoce como transporte Caso-I. Cuando $n = 1$, la ecuación 1 es un modelo de orden cero, indicando que la liberación está relacionada con la tasa de solubilización. Si la solubilización tiene lugar en la interfase entre las formas solubilizadas y no solubilizadas del ingrediente activo, la tasa de liberación dependería de la velocidad a la que se mueve el frente de solubilización (transporte Caso-II). Los valores intermedios indican el acoplamiento de los procesos de difusión y solubilización (difusión anómala, Figura 1B). Otros valores del exponente reflejan los efectos de la geometría del gránulo. Para una esfera, $n = 0,43$ para difusión Fickiana, $0,43 < n < 0,85$ para difusión anómala, y $n = 0,85$ para el Caso-II (Cooke y Chen, 1995). Para gránulos de forma irregular con diferentes tamaños, los valores de n para la difusión no Fickiana y para el Caso-II se reducen a 0,30, y 0,45 respectivamente (Crank, 1975).

Teniendo en cuenta los efectos hidrodinámicos del flujo de agua en los poros, es conocido que la resistencia a la difusión se produce en la capa límite entre la superficie que actúa como fuente de pesticida y la fase líquida bien mezclada. Estimar la resistencia de la capa límite, debido a su complejidad, excede los objetivos de este trabajo. Por lo tanto, se discutirá la efectividad del transporte del ingrediente activo desde la superficie del gránulo al agua de poros en base al grosor de la capa límite resultante de la velocidad de infiltración.

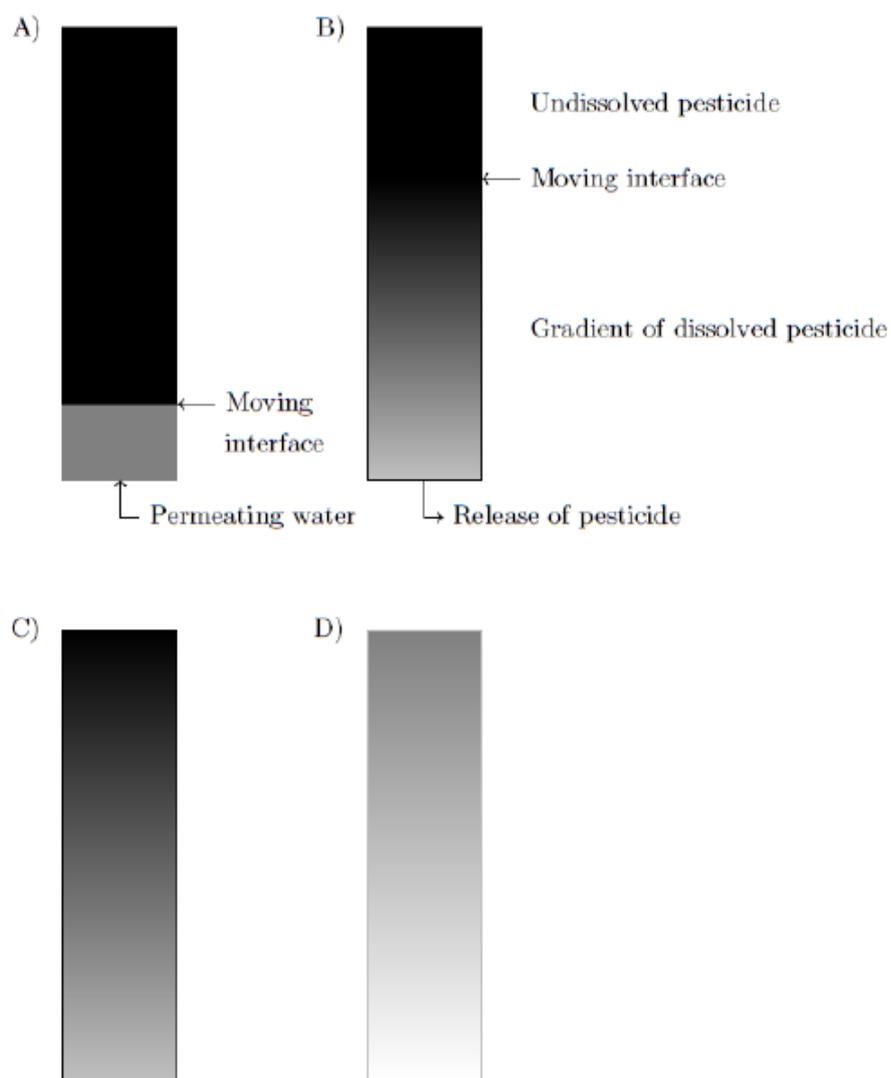


Figura 1. Esquema de las fases de liberación de un pesticida desde una matriz de liberación controlada en 1 dimensión. La parte superior se corresponde con el interior de la matriz y la parte inferior con la superficie en contacto con el agua. Transporte Case-II (A), difusión anómala (B), difusión fickiana-transporte controlado (C) y agotamiento (D).

Resultados y Discusión

Liberación en agua. Las figuras 2A y 2B muestran, respectivamente, la liberación de carbofurano y fenamifos liberado desde los gránulos al agua respecto al tiempo. Para las primeras 8 horas, se liberó el 85% del carbofurano. Tras este tiempo, se observó un descenso en la concentración en agua debido a la degradación del carbofurano (se observan metabolitos en el cromatograma, ver información en el anexo). Teniendo en cuenta que los experimentos se realizaron bajo condiciones “asépticas” y en oscuridad, el mecanismo de degradación más probable es una hidrólisis abiótica (Mora et al., 1996). Como la vida media del carbofurano recogida en la literatura es mayor que la observada aquí, se consideró la hipótesis de que la fórmula comercial contiene algún aditivo que induce la extinción del ingrediente activo. La velocidad de liberación del fenamifos fue algo inferior a la del carbofurano, alcanzando el 97% tras 50 horas. Para las dos formulaciones, se observa un descenso en la velocidad de liberación con el tiempo. Se han descrito comportamientos similares en matrices inertes (Fernández-Pérez et al., 2000).

Los datos de liberación utilizados en el ajuste de la ecuación 1 fueron seleccionados en el intervalo que va desde el comienzo del experimento hasta que se libera el 85% del pesticida. Utilizando el valor teórico del 60% de pesticida liberado se obtuvo el mismo resultado. Para $M/M_0 > 0,8$, aparecen desviaciones, y la tasa de liberación desciende debido a la extinción del pesticida dentro del gránulo y a su vez al aumento de la concentración en el agua. Aparte de esto, se observó un efecto de decaimiento en el carbofurano.

La Tabla 2 muestra los parámetros ajustados para los datos de liberación hasta $M/M_0 < 0,8$. Los datos estimados a partir de la ecuación dos se presentan en la figura 2 como líneas en la Figura 2. Estos datos se ajustaron de forma satisfactoria a los datos experimentales para los dos formulados. El valor de n para el fenamifos fue menor de 0,43, que corresponde a difusión Fickiana o transporte anómalo.

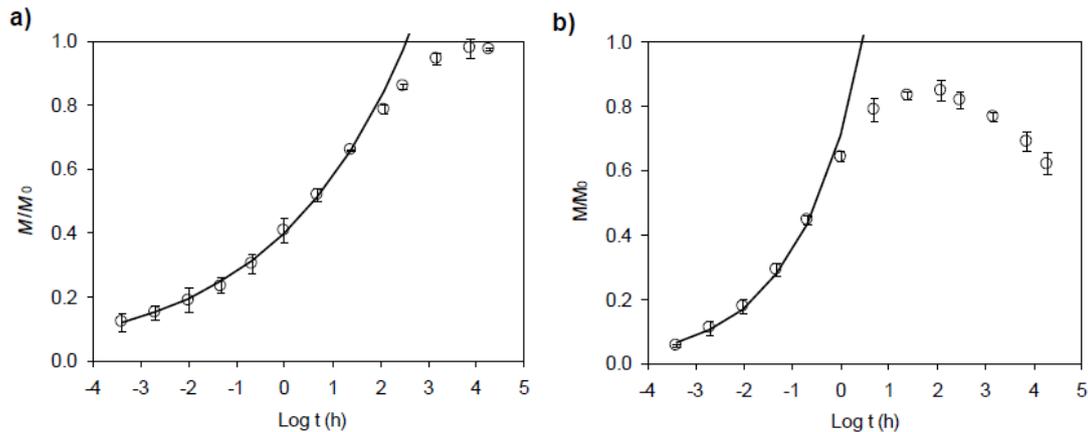


Figura 2. Liberación acumulada de carbofurano (A) y fenamifos (B) desde los gránulos comerciales en agua. Las barras de error representan la desviación estándar para dos réplicas. Las líneas representan los datos estimados con la ecuación $M/M_0 = K t^n$.

La n para el carbofurano está en el intervalo de 0,43 a 0,85, que podría corresponder a transporte anómalo (Caso-II). No se puede discernir el mecanismo dominante de liberación porque los factores relacionados con la forma del gránulo y su polidispersividad no se pudieron determinar para cada tipo de gránulo. El valor más alto de n para el carbofurano indica que su liberación es menos dependiente del gradiente de difusión y probablemente más dependiente del movimiento del frente de solubilización que en el caso del fenamifos. Respecto a la constante de liberación, la K del carbofurano es aproximadamente dos veces mayor que para el fenamifos. El tiempo que transcurre para que el 50% del pesticida sea liberado, T_{50} , se calculó a partir de los parámetros ajustados (Tabla 2). Los valores de T_{50} indican que la liberación de carbofurano es más rápida que la de fenamifos. Esta diferencia puede ser explicada por el mayor coeficiente de difusión en agua que del carbofurano respecto al fenamifos (Tabla 1) (Hilal et al., 2003).

Tabla 2. valores ajustados para los parámetros del modelo de liberación propuesto por Ritger – Peppas.

	K	n	r^2	T_{50} (h)
Carbofuran	0,709 (0,067)	0,715 (0,033)	0,9916	0,6142
Fenamifos	0,359 (0,013)	0,345 (0,007)	0,998	1,9718

Liberación en flujo de agua. Se utilizaron tres velocidades de infiltración distintas, 1,5, 3 y 15 cm min⁻¹. Las diferencias de velocidad en las columnas empaquetadas con los gránulos de carbofurano o fenamifos para el mismo flujo fueron menores del 2%. El tamaño del poro dentro del granulo (porosidad intrapartícula) fue mucho menor que la porosidad entre los gránulos de CRF y los granos de arena (porosidad interpartícula). Esta circunstancia de lugar a una permeabilidad intrapartícula muy baja y una permeabilidad interpartícula muy alta, lo que indica que los efectos hidrodinámicos (como la advección) ocurrirán en mayor medida en el exterior de la superficie del granulo. La advección dentro del gránulo puede ser insignificante.

Las fuerzas hidrodinámicas influyen en la velocidad de retirada del pesticida disuelto en las cercanías de la superficie del gránulo. El efecto hidrodinámico que controla la liberación de pesticida es el grosor de la capa límite que rodea a los gránulos (δ). La tasa de liberación está relacionada con el régimen de flujo que controla capa límite. Para un flujo laminar incomprensible y para números de Reynolds bajos (Re), el grosor de la capa límite es una función inversa de la velocidad de infiltración con la siguiente expresión:

$$\delta(x) = (\nu x / J)^{0,5} \quad (2)$$

donde ν es la viscosidad cinemática del agua y x es la longitud característica. Para un medio poroso granular no consolidado el número de Reynolds.

$$Re = \frac{J d_{10}}{\nu}$$

Donde $d_{10} = 0,3$ mm (esto es el 10% de la arena es mnoe de 0,3 mm). Estas condiciones se cumplen en todos los experimentos ya que $Re < 0,55$ para todas las velocidades de infiltración. Los números de Reynolds obtenidos utilizando una longitud característica equivalente a la profundidad del gránulo de 0,1 cm se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros hidrodinámicos del flujo intersticial en los experimentos de liberación. La longitud característica utilizada para calcular el número de Re y el grosor de la capa límite fue igual al diámetro medio del grano de arena (0,032 cm)

Velocidad de infiltración (cm min ⁻¹)	Número de Reynolds	Grosor de la capa límite (cm)
1	0,0366	0,13
3	0,110	0,073
15	0,547	0,033

La tasa de liberación de los pesticidas desde los gránulos respecto al tiempo se muestra en las Figuras 3A y 3B. Se incluyen también los datos de liberación en agua para comparar ambos experimentos. La tasa de liberación en agua en función del tiempo es mayor que en el lecho de arena. Estos resultados sugieren que la tortuosidad de la matriz porosa impide la liberación del pesticida. Esta restricción disminuye para altas velocidades de infiltración. Para el fenamifos la tasa de liberación a $J > 3$ cm min⁻¹ está próxima a la tasa de liberación en agua.

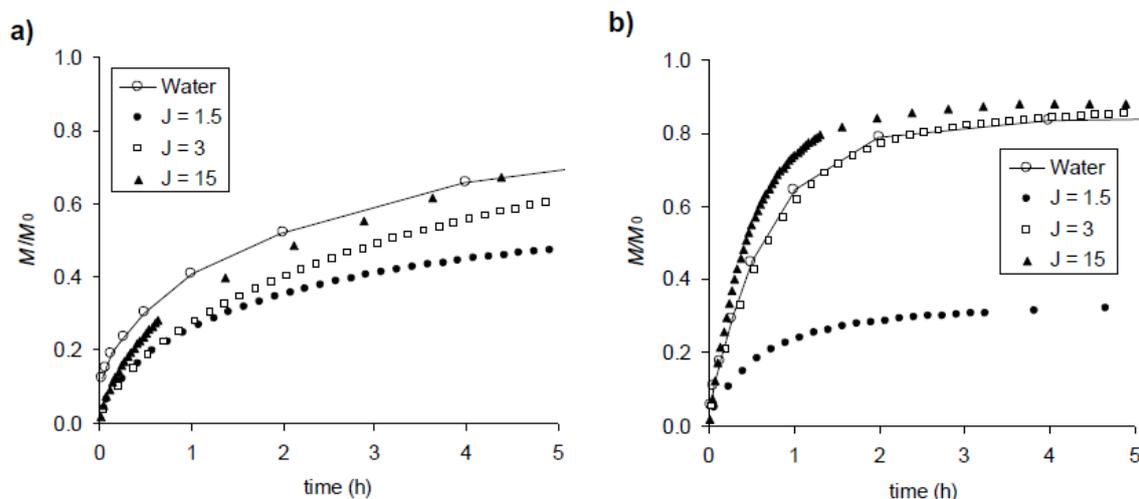


Figura 3. Liberación acumulada de carbofurano (A) y fenamifos (B) desde los granulados bajo un flujo de agua. Se muestra la liberación en agua estática para comparar.

Los datos de liberación en el lecho de arena no se ajustan a la ecuación 1. Los mecanismos de liberación pueden ser analizados calculando la pendiente de la relación logarítmica entre n y M/M_0 (Figuras 4A y 4B):

$$n = \frac{\Delta[\text{Log}(M / M_0)]}{\Delta[\text{Log}(t)]} \quad (4)$$

Esta representación muestra los cambios en el exponente n en función de la cantidad de ingrediente activo liberado M/M_0 , poniendo de manifiesto los cambios en los mecanismos de liberación. En el caso del carbofurano, n desciende entre 0,74 (para $J = 15$ cm min^{-1}) y 0,6 (para $J = 1,5$) al comienzo del experimento hasta valores comprendidos entre 0,5 ($J = 15$) y 0,2 ($J = 1,5$) hacia el final del experimento. El fenamifos muestra exponentes más altos al principio pero bajan de forma más drástica hasta valores cercanos a 0 (Figura 4B).

Dados estos valores el modelo de transporte al comienzo del experimento es transporte Caso-II para el carbofurano y difusión anómala para el fenamifos. Cambiando después a difusión Fickiana. Por último, n disminuye por debajo de los valores Fickianos a medida que se agita el pesticida dentro del gránulo. Para $J = 3 - 15$ cm min^{-1} , n es mayor que los anteriores para todos los casos.

Al principio del proceso la influencia del flujo en no es importante. Esta falta de efecto sugiere que el arrastre del pesticida por el flujo de agua no es un factor determinante en la primera etapa. En las etapas posteriores, para $J = 1,5$ cm min^{-1} , n disminuye más pronunciadamente que para las velocidades de infiltración más altas. Esto muestra que los efectos hidrodinámicos pueden ser importantes durante las etapas intermedias de la liberación. En general, n no alcanza un valor estacionario, excepto en el caso del carbofurano cuando el flujo de agua es alto, $J = 15$ cm min^{-1} (Figura 4A). En este caso, el exponente n permanece entre 0,45 y 0,5 para valores de M/M_0 entre 0,3 y 0,75. el hecho de que las curvas de n sean paralelas para $J = 3$ y $J = 15$ cm min^{-1} indica que los cambios en los mecanismos de liberación son similares en ambos casos.

Estos resultados nos indican que la tasa de liberación está controlada por una interacción entre los mecanismos que evoluciona con el tiempo. El esquema de la figura 5 ilustra el proceso que comprende dos etapas de liberación. En general, en los experimentos en lecho de arena, tiene lugar una evolución de los mecanismos de liberación en todos los casos. Considerando el modelo de Higuchi, los mecanismos comprenden las cináticas de solubilización del ingrediente activo dentro del gránulo, el movimiento del frente de solubilización dentro del gránulo, el gradiente de concentración dentro del gránulo, la resistencia de la capa límite, y la concentración den la zona de mezcla. Las diferencias más

notables respecto a la liberación en agua es la restricción en el transporte impuesta por la matriz porosa en los experimentos de infiltración y que el pesticida no es arrastrado en los experimentos en agua. La ventaja de los estudios de liberación con flujo de agua respecto a los experimentos en agua estática es que tenemos un control de las condiciones hidrodinámicas y que el pesticida es arrastrado en el flujo de agua por convección. Hay cierto control sobre la resistencia de la capa límite a la difusión en la superficie del gránulo.

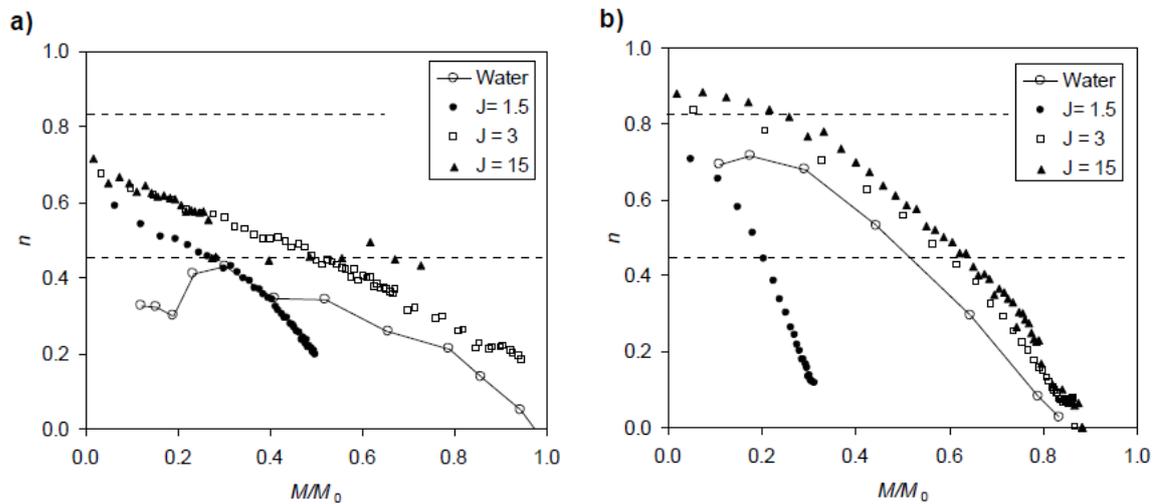


Figura 4. Variación del exponente n de la ecuación $M/M_0 = K t^n$ con respecto al cociente de la masa de pesticida liberada desde el gránulo. Carbofurano (A) and fenamifos (B). Las líneas horizontales indican los límites entre Caso-II y difusión anómala (superior) y entre la difusión anómala y la difusión Fickiana (línea inferior).

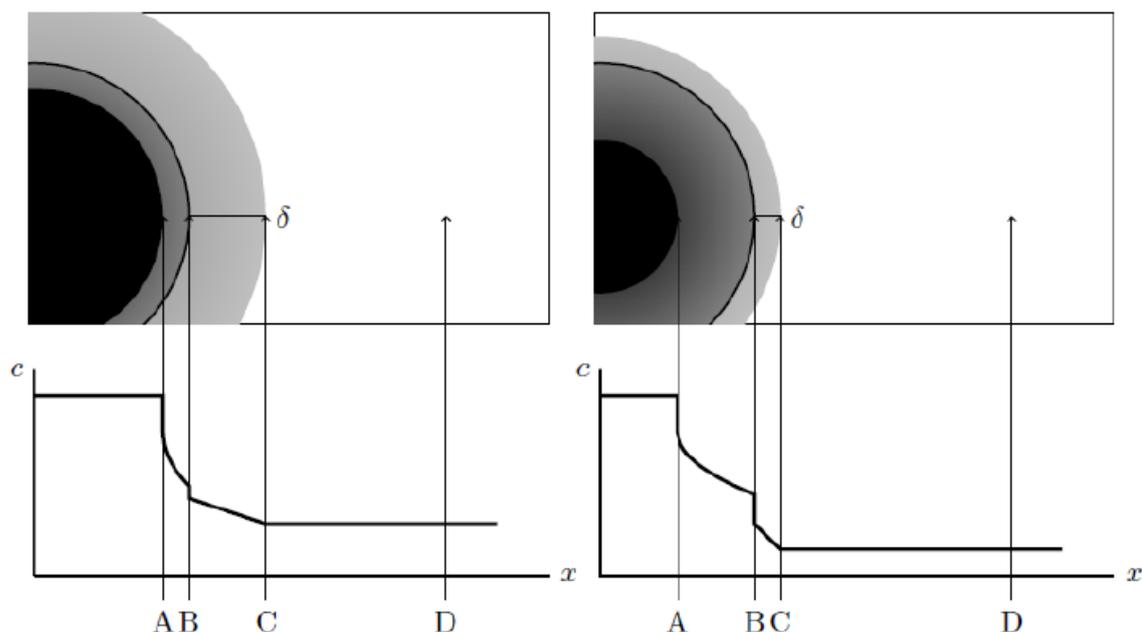


Figura 5. Schematic description of the concentration profiles of a pesticide during its release from a spherical granule, accordingly the Higuchi model. At initial stages with a small seepage velocity (left) and at a late stage with a high seepage velocity (right) at (A) a moving interface inside the granule, (B) the granule surface, (C) the boundary layer limit, and (D) well-mixed pore water.

Conclusiones

La liberación de los gránulos de pesticida desde granulados en agua estacionaria difiere de la liberación de los gránulos depositados en un lecho de arena. La tasa de liberación en los experimentos en agua está gobernada por los mecanismos de difusión anómala según el modelo de Higuchi. En los experimentos de liberación por infiltración de agua a través de un lecho de arena con los gránulos de pesticida los mecanismos de liberación fueron más complejos. La velocidad de infiltración determina la tasa de liberación de los ingredientes activos en los CRFs. La resistencia de la capa límite es el factor candidato a la hora de controlar la liberación de agroquímicos desde CRFs integrados en el suelo. Con este trabajo se demuestra la influencia de la velocidad de infiltración en la tasa de liberación y en los mecanismos que controlan de liberación en este tipo de formulaciones.

Referencias

- Ali, M.A. y Wilkins, R.M. 1992. "Factors influencing release and distribution of carbofuran from granules into soils". *Sci. Total Environ.* 123-124:469-480.
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.-. y García-Río, L. 2008. "The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources". *Agr. Ecosyst. Environ.* 123:247-260.
- Baker, R. 1987. *Diffusion-Controlled Systems* 39-83.
- Cooke, N.E. y Chen, C. 1995. "A contribution to a mathematical theory for polymer-based controlled release devices". *Int. J. Pharm.* 115:17-27.
- Crank, J. 1975. *Diffusion in a plane sheet*. Oxford University Press, London.
- Fernández-Pérez, M., Garrido-Herrera, F.J. y González-Pradas, E. 2011. "Alginate and lignin-based formulations to control pesticides leaching in a calcareous soil.". *J. Hazard. Mater.* 190, 1-3:794-801.
- Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M., Flores-Céspedes, F., Garrido-Herrera, F.J. y Pérez-García, S. 2005. "Use of bentonite and activated carbon in controlled release formulations of carbofuran". *J. Agric. Food Chem.* 53:6697-6703.
- Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M., González-Pradas, E., Martínez-López, F. y Flores-Céspedes, F. 2000. "Controlled release of carbofuran from an alginate-bentonite formulation: Water release kinetics and soil mobility". *J. Agric. Food Chem.* 48:938-943.
- Garrido-Herrera, F.J., Daza-Fernández, I., González-Pradas, E. y Fernández-Pérez, M. 2009. "Lignin-based formulations to prevent pesticides pollution". *J. Hazard. Mater.* 168:220-225.
- Ghodrati, M. y Jury, W.A. 1992. "A field study of the effects of soil structure and irrigation method on preferential flow of pesticides in unsaturated soil". *J. Contam. Hydrol.* 11:101-125.

Hilal, S.H., Karickhoff, S.W. y Carreira, L.A. 2003. "Prediction of chemical reactivity parameters and physical properties of organic compounds from molecular structure using SPARC". *Prediction of Chemical Reactivity Parameters and Physical Properties of Organic Compounds from Molecular Structure using SPARC*.

Jury, W.A. 1988. Solute transport and dispersion.

Köhne, J.M., Köhne, S. y Šimůnek, J. 2009. "A review of model applications for structured soils: B) pesticide transport". *J. Contam. Hydrol.* 104:36-60.

López-Pérez, G.C., Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Soto-González, B., Cancho-Grande, B. y Simal-Gándara, J. 2006. "Dynamics of pesticides in potato crops". *J. Agric. Food Chem.* 54:1797-1803.

Mora, A., Comejo, J., Revilla, E. y Hermosin, M.C. 1996. "Persistence and degradation of carbofuran in spanish soil suspensions". *Chemosphere* 32:1585-1598.

Nasser, A., Mingelgrin, U. y Gerstl, Z. 2008. "Effect of soil moisture on the release of alachlor from alginate-based controlled-release formulations". *J. Agric. Food Chem.* 56:1322-1327.

Ritger, P.L. y Peppas, N.A. 1987. "A simple equation for description of solute release I. fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs". *J. Controlled Release* 5:23-36.

Singh, B., Sharma, D.K. y Gupta, A. 2008. "In vitro release dynamics of thiram fungicide from starch and poly(methacrylic acid)-based hydrogels". *J. Hazard. Mater.* 154:278-286.

Tomlin C.D.S. 2009. The pesticide manual. British Crop Protection Council Publication, Surrey, U.K.

Capítulo 6

Transporte insaturado de carbofurano y fenamifos desde fórmulas de liberación controlada en células de difusión

Resumen

Se investiga la liberación de los ingredientes activos (IA) desde formulaciones de liberación controlada (CRF) en forma de gránulos, las cuáles se aplican en el suelo para control de plagas en de raíz. Se estudió la influencia de dos tipos de CRF sobre el transporte difusivo de sus respectivos IA (carbofurano y fenamifos) en matrices arenosas en condiciones de humedad a no saturación, y se modeló el transporte mediante teoría de difusión. Los datos experimentales indican que el carbofurano puro se difunde de acuerdo con la teoría, sin embargo el fenamifos es transportado a una velocidad mayor que la esperada. Las formulaciones tienen un efecto muy importante en el retardo de la liberación y en el transporte difusivo. Se pudo modelar correctamente la influencia de la liberación desde el gránulo sobre el transporte insaturado mediante una ecuación cinética de transición de fase acoplado al modelo de difusión. El análisis del modelo muestra que la liberación es muy sensible el coeficiente de difusión del AI en el medio poroso.

Introducción

Las CRF son mezclas de IA con un soporte que facilita su manipulación y regula la liberación del IA en el suelo. Como soporte se utilizan sustancias que absorben el IA y permiten su conservación y manipulación. En el momento de aplicar las CRF al suelo, la liberación del IA depende de las condiciones de humedad que permitan que el gránulo absorba suficiente agua para que se disuelvan tanto el propio IA y como los adyuvantes solubles. Una vez disueltos, se difunden en el agua intersticial hacia el exterior del gránulo.

Los CRF tienen un importante potencial en la disminución de insumos y el impacto negativo del uso los pesticidas en la agricultura. En el caso de pesticidas usados para el control de soil-borne pests, los IA tienen que estar en formas químicas activas en el suelo y en concentraciones óptimas durante un tiempo adecuado para ejercer un control efectivo de la plaga. Para ello han controlarse la actividad del IA, evitando la inactivación prematura del IA en el suelo y la pérdida por percolación profunda; todo ello en el contexto de la variabilidad natural del suelo y la lluvia. De aquí surge el interés en conocer cómo los mecanismos de liberación de los CRF influyen sobre el destino de los IA en el suelo. Este destino afecta tanto a la producción agrícola, la biota del suelo y a la contaminación del agua. Es particularmente interesante examinar los detalles del proceso de la liberación de los IA y su relación con el transporte en el suelo, principalmente para facilitar el diseño de métodos de validación de nuevos CRF y para mejorar la estimación del riesgo ambiental del uso de pesticidas.

Existen diversos estudios sobre la liberación de pesticidas desde formulaciones granuladas. Entre ellos destacan los estudios a escala de campo; por ejemplo, formulaciones comerciales de atrazina encapsulada en almidón redujeron las pérdidas del pesticida por lixiviación e incrementaron su persistencia en el suelo. (Gish et al., 1994). Se ha descrito el comportamiento de diversos tipos de formulados. Davies et al. describieron como formulaciones de alachor, atrazina y fenamifos, incluyendo formulaciones de liberación controlada en forma de encapsulados de almidón, y arcillas/alginato/linseed pueden afectar al potencial contaminante de estos pesticidas bajo condiciones de lluvia severas (Davis et al.,

1996). Gertz et al. encontraron diferencias en la liberación de varios pesticidas desde CRFs en función del tipo de arcilla utilizada como soporte (Gerstl et al., 1998). Se observó un descenso en la tasa de liberación de CRF de alachlor basados en alginato al disminuir el potencial de agua, sugiriendo que tasa de liberación esta controlada por difusión (Nasser et al., 2008). La influencia de los CRF en las pérdidas por lixiviación ha sido estudiada en lisímetros dispuestos en el campo sometidos a lluvia simulada. CRF de un complejo arcilla-alginato aumentó la persistencia de metolachlor unas 8 veces más que una formulación emulsificable concentrada (Potter et al., 2010). Más recientemente, formulaciones de organo-arcillas también se mostraron capaces de controlar la liberación y la bioadisonibilidad por adsorción del IA (Cornejo et al., 2008; Trigo et al., 2009) . Las CRFs basadas en ligninas redujeron las pérdidas de isoproturon, imidacloprid y cyromazine (Garrido-Herrera et al., 2009). Una matriz de sepiolita-gel redujo significativamente las perdidas por lixiviación de metribuzin en experimentos con columnas de suelo (Maqueda et al., 2008).

La cantidad de IA liberado del gránulo antes de un episodio de lluvia es crítico en la pérdida por lixiviación. Por ello, consideramos que un estudio de los mecanismos de transferencia del IA desde el gránulo al suelo permite mejorar el diseño de las formulaciones y los procedimientos de aplicación. Modelar la liberación y transporte desde los CRF tiene un indudable interés para la evaluación de la eficacia de los tratamientos en el suelo y los riesgos de percolación profunda.

El objetivo de este trabajo es examinar la liberación de los IA de CRFs depositados en matrices arenosas, en condiciones de condiciones de humedad a no saturación y modelar acoplamiento de liberación y transporte. En estas condiciones, la solubilización y difusión son, probablemente, los mecanismos más influyentes en la ruta de los pesticidas en medios porosos en periodos sin lluvia. Este trabajo se centra de forma particular en analizar y modelar el mecanismo de cesión del pesticida desde el CRF y en el transporte difusivo de los ingredientes activos en la matriz porosa.

Material Y Métodos

El estudio de la liberación en estas condiciones se ha llevado a cabo usando el método de semi-células de difusión (Flury y Gimmi, 2002). Este método se fundamenta en obtener perfiles de concentración del AI en células de difusión de arena de cuarzo insaturada a diferentes tiempos. Los datos se analizan mediante modelos basados en soluciones de la ley de Fick (Crank, 1975). Mediante modelado inverso de los perfiles de concentración del AI se obtienen los parámetros ajustados de un modelo de transporte difusivo. El modelo asumido es de difusión en un medio poroso insaturado, con posibilidad de incluir un retardo por reacción con la matriz porosa y un término de sumidero para simular la cinética de degradación.

La condición de humedad a no saturación se estableció para tratar de imitar las condiciones de campo en periodos entre lluvias. Las propiedades físicas de las células de difusión se determinan mediante el modelado de transporte difusivo de un soluto no reactivo Br^- , usando el coeficiente de auto difusión molecular del Br^- en agua $D_0 = 1.797 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ 25°C tomado de la literatura (Flury y Gimmi, 2002)..

Características de los pesticidas. Se utilizaron dos pesticidas muy utilizados en control de insectos de (carbofurano) y de nemátodos (fenamifos), ambos pesticidas se aplican regularmente en el suelo en forma de CRF. Las propiedades de estos dos pesticidas se recogen en la Tabla 1. El carbofurano (N- metilcarbamato de 0,0-dimetilo 2,3-dihidro 7 benzofuranilo) es un insecticida sistémico que se aplica al suelo. En el suelo el Carbofurano es moderadamente persistente (vida media de 30 a 120 días,(Tomlin C.D.S, 2009) y tiene una movilidad variable dependiendo de la textura. El Fenamifos (N-isopropilfosforoamidato de O-etilo y de O-(3-metil 4-metiltiofenilo)) es sistémico bien absorbido por vía radicular. Principales características del fenamifos se pueden consultar en (Tomlin C.D.S, 2009).

La riqueza del IA de las dos CRFs se determinó por triplicado en tres muestras del mismo lote de fabricación, mediante el método descrito en (Fernández-Pérez et al., 2005).

Tabla 1. Principales características de los ingredientes activos usados en este trabajo (Tomlin, 2000), a) Obtenidos a partir de relaciones cuantitativas entre estructura y actividad (QSAR) utilizando el programa SPARC (Hilal y cols., 2003).

Nombre	Número CAS	Chemical formula	Masa molecular (g mol ⁻¹)	Punto de fusión °C	Solubilidad en agua @20°C (mg L ⁻¹)	^a D ₀ (cm ² d ⁻¹)	Log K _{ow} :
Carbofurano	1563-66-2	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	221.3	151	320	0.545	2.32
Fenamifos	22224-92-6	C ₁₃ H ₂₂ NO ₃ PS	303.4	46	329	0.424	3.23

Los experimentos de difusión se realizaron en células formadas por arena de cuarzo en condiciones de humedad insaturada. Se efectuaron dos conjuntos de experimentos, en uno se utilizaron los ingredientes activos puros para determinar examinar el transporte en arena en ausencia de sustancias presentes en CRF. En el otro grupo de experimentos utilizaron gránulos de cada una de las dos CRF para examinar el efecto simultáneo de la liberación desde el gránulo y la difusión en la arena.

Difusión en arena de pesticidas de grado analítico. Todas las celdas de difusión usadas en los experimentos se rellenaron con arena de cuarzo lavada a la que se le añadió agua destilada para obtener una humedad promedio del 0,2 v/v. Las células se preincubaron durante 1 mes para equilibrar la humedad. Tras este periodo se comprobó, en réplicas preparadas al efecto, que los perfiles de humedad en las semi-células fueron homogéneos, con un coeficiente de variación (CV) de la humedad de 2.6 %.

Cada célula está formada por dos semi-célula: una cargada con una disolución del pesticida de grado analítico (50 mg L⁻¹) en KBr, 0.83 mmol L⁻¹), la otra semi-célula contenía únicamente una disolución de KNO₃ de la misma molaridad para evitar la influencia de flujos osmóticos.

Se determinaron los tiempos de equilibrado necesarios para disminuir los gradientes de humedad y de concentración en las semi-células antes de los experimentos. Para ello se prepararon réplicas en las que se determinaron los perfiles de humedad y de concentración de Br⁻, carbofurano y fenamiphos. Los experimentos de difusión se iniciaron tras unir las semi-celdas asegurando el contacto en toda la

superficie, sin huecos estructurales; la unión se selló herméticamente. La células se incubaron manteniéndolas inmóviles en posición horizontal en una cámara a 25 °C. A cada uno de los tiempos establecidos (15, 30 y 60 días) se retiraron y se determinaron los perfiles concentración y de humedad.

Solubilización del ingrediente activo en CRF. La tasa de solubilización del IA en el CRF es crítica en el transporte. Se realizaron experimentos de cinética de solubilización en agua en agitación siguiendo el método de (Gerstl et al., 1998). Los datos obtenidos permitieron modelar la cinética de solubilización sin la limitación por la resistencia de la capa límite en la superficie del gránulo.

Difusión en arena de pesticidas granulados. El procedimiento usado en los experimentos usando CRF es casi idéntico al anterior. La diferencia consiste en que en lugar de añadir el IA en grado técnico, e insertaron los gránulos en las caras de las semi-células de forma que quedasen uniformemente distribuidos en la superficie de contacto. El número de gránulos insertados se calculó para que la cantidad de IA fuese de 50 mg por célula (aproximadamente 5 gránulos por célula). El procedimiento de incubación fue idéntico al descrito para el pesticida en grado analítico.

La determinación de los perfiles tras las incubaciones se realizó dividiendo cada célula en 10 secciones de 1 cm de longitud. Cada sección depositó en un vial y se pesó para calcular la humedad. Para extraer los pesticidas se le añadió agua destilada, se agitó vigorosamente y se centrifugó la suspensión a 4000 rpm durante 10 min. En el sobrenadante se midieron las concentraciones de pesticida y de Br⁻. Finalmente se determinó el peso seco de la arena.

La concentración de Br⁻ en los extractos acuosos se determinó por colorimetría fluoresceína-eosina (van Staden et al., 2003) usando un autoanalizador de flujo segmentado (Bran+Luebbe AutoAnalyzer 3, Germany).

La determinación de los pesticidas por HPLC se llevó a cabo en un sistema de cromatografía líquida Dionex (Dionex Corp. Sunnyvale, EEUU) con una bomba cuaternaria P680, un automuestreador ASI-100, un horno termostaticado TCC-100 para la columna cromatográfica y un detector UVD170U conectado a una computadora con el software Chromeleon versión 6.8 (Dionex corp., Sunnyvale, EEUU). La separación de los analitos se realizó con una columna Luna C18 (150 mm 4.6 mm i.d., 5.0 μm de tamaño de partícula) suministrada por Phenomenex (Madrid, España) y una precolumna ((4.0 mm \times 3.0 mm i.d., 5.0 μm de tamaño de partícula) que contiene el mismo material de empaquetamiento. Las fases móviles fueron acetato de amonio 0,1 M (A) y metanol (B). se llevó a cabo una elución en estado isocrático (45% A y 55% B para el carbofurano y 25% A, 75% B para el fenamifos) a 25 °C. las longitudes de onda seleccionadas para detectar cada pesticida fueron 278 nm para el carbofurano y 250 nm para el fenamifos.

Modelo de Difusión. El coeficiente de difusión del Br^- en los poros D se puede estimar a partir del perfil de concentraciones experimental y soluciones analíticas de la ecuación de difusión: La expresión para el modelo de transporte difusivo en una dimensión es (Crank, 1975):

$$\partial c / \partial t = \theta D \partial^2 c / \partial x^2 \quad (1)$$

Donde c la concentración residente en la fase líquida, t el tiempo, θ es el contenido volumétrico de agua, x la distancia, y D el coeficiente de difusión efectiva en los poros,

El coeficiente de difusión efectiva en la matriz porosa viene dado por $D = \theta D_0 \tau$, donde D_0 es el coeficiente de difusión molecular para un volumen infinito de disolución y τ es el factor de tortuosidad.

La ecuación (1) se puede resolver para células de difusión, antes de el perfil de concentración alcance los extremos de la célula las condiciones son: $c_p(x \leq 0, t = 0) = c_0$; $c_p(x > 0, t = 0) = 0$; $c_p(x = 0, t > 0) = c_0$; $c_p(x = L, t > 0) = 0$, obteniendo la solución analítica

$$c/c_0 = 0.5 \operatorname{erfc}[x/2 \sqrt{Dt}] \quad (2)$$

En el caso que el perfil de concentraciones alcance los extremos de la célula las condiciones son: $c(x \leq 0, t = 0) = c_0$; $c(x > 0, t = 0) = 0$; $\partial c/\partial x(x = 0, t > 0) = c_0$; $\partial c/\partial x(x = L, t > 0) = 0$. La solución para es

$$c = c_0 \left\{ 0.5 + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin(n\pi/2) \exp[-D(n\pi)^2 L^{-2}] \cos(n\pi x/L) \right\}. \quad (3)$$

Los pesticidas pueden adsorberse a la matriz sólida y sufrir un crecimiento fase líquida, en este caso la expresión para el modelo con retardo lineal y cinética de decaimiento de primer orden en la fase líquida, la Ec. 1 toma la siguiente expresión:

$$\left(1 + \frac{\rho_b K_D}{\theta} \right) \frac{\partial C_L}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial C_L}{\partial x} \right) + k_1 \theta C_L \quad (4)$$

Donde ρ_b la densidad aparente de la matriz porosa (kg dm^{-3}) y θ el contenido de humedad expresado en volumen ($\text{dm}^3 \text{dm}^{-3}$), y k_1 un coeficiente de cinético de primer orden.

La solución analítica de la ecuación 1 difiere según el tipo de condiciones de contorno. Sin embargo, los modelos numéricos actuales ofrecen buenas soluciones para condiciones de contorno variables. Las condiciones iniciales son $c(t = 0, 0 \leq x < 0.5 L) = c_0$, $C(t = 0, 0.5 L < x \leq L) = 0$, siendo L la suma de la longitud de las dos semi-células.

Este modelo satisface las condiciones iniciales y de contorno establecido en los experimentos de laboratorio. La obtención de los parámetros de transporte se llevó a cabo mediante optimización Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963) utilizando una solución numérica de la ecuación (4).

Resultados y Discusión

Preparación de las semi-células de difusión Las recuperaciones de Br^- , carbofurano y fenamifos, aplicados en disolución acuosa en mezclas con arena fueron mayores del 98% en todos los casos. Esta tasa de recuperación no tiene efecto de retardo del transporte significativo. El perfil de distribución de Br^- , en las semi-celdas tras 1 mes de incubación previo a los experimentos de difusión (Figura 2) tiene un $\text{CV} = 5.5\%$ debido a un pequeño gradiente cerca uno de los extremos de la célula. Este gradiente está cerca del extremo impermeable en el que se va a establecer el contacto de las semi-células, por tanto el flujo en esta zona es prácticamente nulo, y por tanto las condiciones son válidas para los experimentos de difusión.

Las propiedades físicas de las semi-células de difusión se muestran en la Tabla 2. El coeficiente de tortuosidad τ se obtiene de la fórmula de Millington and Quirk (Millington y Quirk, 1961). que es válida para medio porosos isótropos de matriz granular

$$\tau = \theta^{7/3} \theta_s^{-2} \quad (5)$$

con los datos de porosidad y contenido de agua referidos se obtiene $\tau = 2.49$

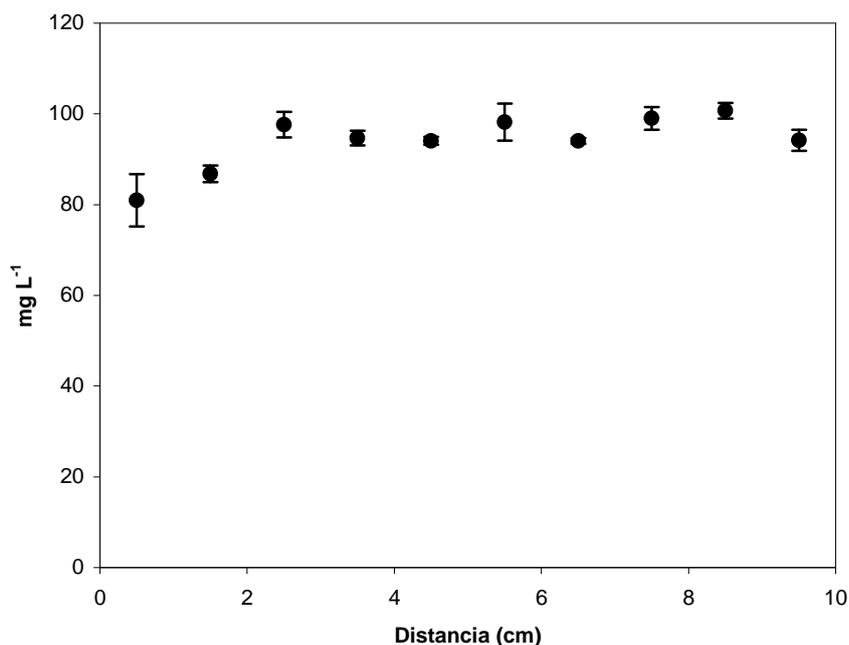


Figura 1. Equilibrado de la [Br⁻] (expresado en mg kg⁻¹ de arena seca) en semiceldas de difusión. Perfiles de concentración de humedad tras dos meses de equilibrado, tras la adición del KBr (100 mg L⁻¹ Br⁻) a la arena hasta alcanzar una humedad de (20 % v/v).

Tabla 2. Propiedades de las semicélulas empleadas en los experimentos de difusión. El coeficiente de variación es menor del 2,6 % en todas las propiedades

Longitud (cm)	10
Diametro interno (cm)	1,04
Masa de arena (g)	13
Porosidad (cm ³ cm ⁻³)	0,39
Contenido en agua (cm ³ cm ⁻³)	0,21
Densidad aparente (g cm ⁻³)	1,61
Grado de saturación (cm ³ cm ⁻³)	0,53
¹ Coeficiente de tortuosidad	2,52

¹ (Millington y Quirk, 1961)

Difusión de KBr. Los perfiles de Br⁻ obtenidos a diferentes tiempos de incubación muestran el progreso de la redistribución (Figura 2). Las concentraciones (mg L⁻¹) están referidas al agua de los poros. Los perfiles se contrastaron con el

modelo de transporte por difusión (Ec. 1). Usando la Ec. 2 para $t = 15$ d y la ecuación Ec. 3 para el ajuste de los perfiles para t entre 30 y 60 d. Los perfiles calculados se muestran como líneas en la Figura 2. El ajuste de D a los perfiles de concentración a los 15, 30 y 60 días (Tabla 3), muestra un aumento de D con la longitud recorrida por el Br^- . La progresión del D indica efectos de escala en la difusión. Para las distancias más largas ($t = 60$) se obtiene $D = 0.948 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$, y por tanto $D/D_0 = 0.525 = \tau \theta$. El coeficiente de tortuosidad para $\theta = 0.21 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ es $\tau = 2.49$ coincide con la estimación que se obtiene mediante Ec. 5 $\tau = 2.52$. otros autores encontraron valores para $\tau \theta = 0.38$ para arena saturada (Pereira et al., June 13-18, 1999) que se aproxima al valor obtenido para $t = 30$ d. En todo caso, los resultados de los experimentos de difusión del Br^- ofrecen valores razonables de D que concuerdan con la teoría.

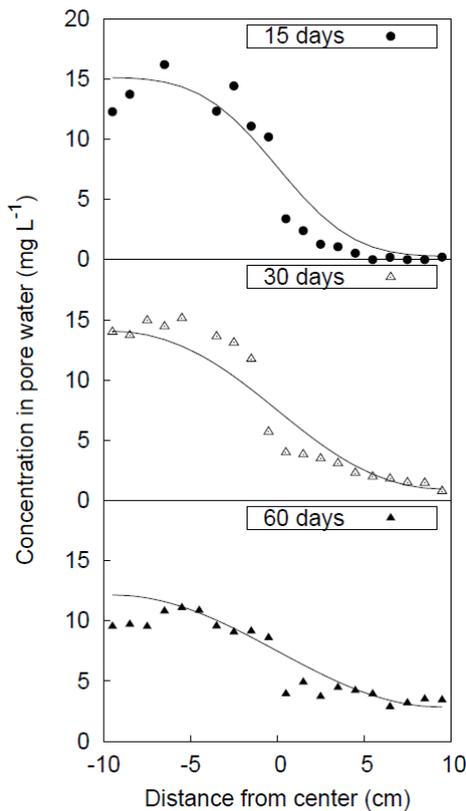


Figura 2. Perfiles de concentración de Br^- en la células de difusión tras 15, 39 y 60 días de contacto.

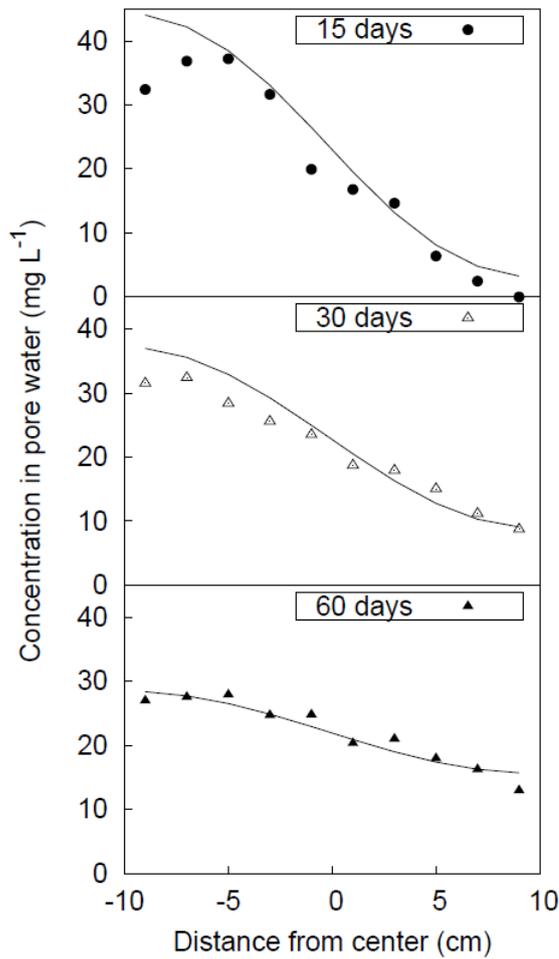
Tabla 3. Parámetros de difusión de los experimentos con KBr para diferentes tiempos. $D_0 = 1.797 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ para Br en agua a 25°C en disolución infinita.

Tiempo (d)	$D \text{ (cm}^2 \text{ d}^{-1}\text{)}$	$\tau \theta$	τ
15	0.302±0.103	0.168±0.06	0.80±0.27
30	0.537±0.270	0.299±0.15	1.42±0.71
60	0.948±0.305	0.525±0.17	2.49±0.81

Difusión de pesticidas de grado analítico. Los perfiles de concentración de carbofurano y fenamifos en grado analítico obtenidos a los 5, 15 y 30 días de contacto se muestran en la Figura 3. La evolución de los perfiles de concentración indica el transporte de carbofurano o fenamifos entre las dos semi-células. Los datos de concentración en el agua de los poros en los perfiles se utilizaron para determinar los parámetros de un modelo de transporte. El coeficiente de difusión molecular D_0 de estos IAs (Tabla 1) se estimó mediante relaciones cuantitativas entre estructura y actividad (QSAR) utilizando el programa SPARC (Hilal et al., 2003).

Los resultados del ajuste del modelo de difusión (Tabla 4) indican un comportamiento del carbofurano de acuerdo con la teoría. El coeficiente de difusión obtenido es $D = 0.34 \pm 0.076 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$, con el que se obtuvo una buena predicción del perfil ($r^2 = 0.949$). Utilizando $D_0 = 0.545 \text{ (cm}^2 \text{ d}^{-1}\text{)}$ se obtiene el parámetro de tortuosidad ($\tau = 2.97$) que es ligeramente mayor que el valor teórico para arena empaquetada de este diámetro. El modelo indica que se obtienen mejores predicciones incorporando un término de sumidero de primer orden con vida media de 112 d, esto está de acuerdo con datos de la bibliografía.

A



B

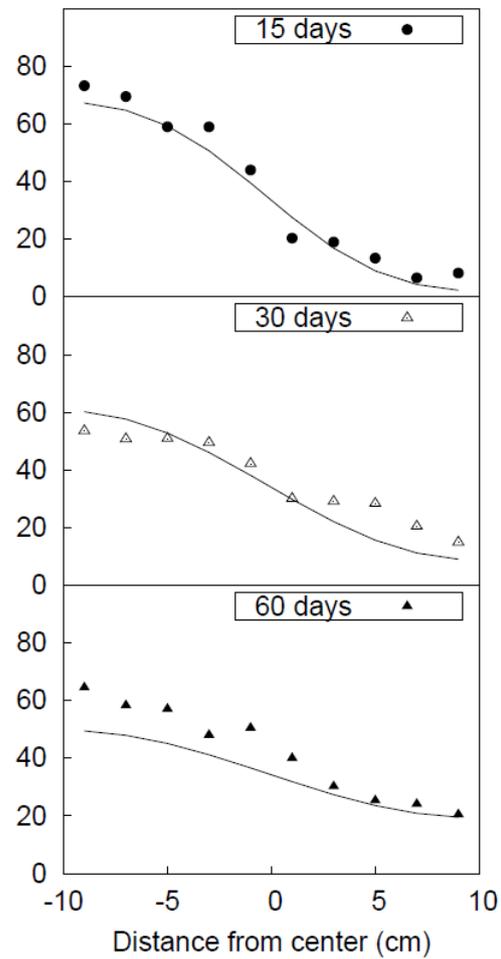


Figura 3. Perfiles de concentración de carbofurano (a) y de fenamifos (b) en grado técnico tras 15, 30 y 60 días de contacto.

El ajuste del modelo para la difusión de fenamifos (Tabla 4) resultó en un coeficiente de difusión $D = 0.983 \pm 0.0496 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ con una buena predicción de perfil de concentración ($r^2 = 0.908$). Esta estimación de D es aproximadamente el doble que el observado para la fase acuosa obtenido mediante cálculo QSAR ($D_0 = 0.424 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$). Si se considera el efecto de tortuosidad (usando $\tau \theta = 0.525$, obtenido en experimento con Br^-), el D_0 estimado para la difusión del fenamifos sería aproximadamente cuatro veces superior al esperado. No se observa efecto de retardo por adsorción ($K_D < 10^{-8}$) y la degradación es menor que en el caso del carbofurano, con vida media estimada de 471 d. El aumento de la difusión en medios porosos puede atribuirse a mecanismos de exclusión cuando el IA tiene muy poca afinidad

por la matriz sólida, pero esta hipótesis no está justificada por los resultados obtenidos con el Br⁻ el cuál puede estar sometido a exclusión. Otra hipótesis para el transporte de fenamifos es que en condiciones de no saturación es posible que en la interfase líquido-aire aparezcan gradientes de tensión superficial inducidas por el fenamifos. Dado que la estructura molecular del fenamifos que podría conferirle un carácter anfílico, puede producir un gradiente de tensión superficial que dé lugar a una fuerza de advección en la interfase (Henry et al., 2001). Aunque la relajación de la tensión superficial en la interfase agua-aire inducida por el fenamifos pueda ser muy pequeña, esta puede tener efectos importantes (a escala de días) sobre el transporte (Henry et al., 2001).

Tabla 4. Parámetros de modelo de difusión de los ingredientes activos en grado técnico en matrices de arena de cuarzo insaturadas.

Ingrediente activo	<i>D</i>	<i>K_D</i>	<i>K₁</i>	<i>ME</i>	<i>EF</i>	<i>RMSE</i>	<i>CRM</i>	<i>r²</i>
carbofurano	0.34±0.076	< 10 ⁻⁹	6.0 10 ⁻³ ±1.1 10 ⁻³	11.6	0.871	0.029	-0.07	0.940
Fenamifos	0.983±0.0496	<10 ⁻⁹	1.5 10 ⁻³ ±0.3 10 ⁻³	15.0	0.856	0.034	0.114	0.913

ME maximum error (mg L⁻¹); EF model efficiency; RMSE root mean square error; CRM coefficient of residual mass; Pearson's *r* square.

Tanto el retardo como el decaimiento de ambos pesticidas están de acuerdo con las condiciones de baja superficie específica de la arena de cuarzo 2.35 m² g⁻¹ y las condiciones abióticas y de oscuridad en el experimento.

Solubilización del ingrediente activo en CRF. Los datos experimentales de cinética de solubilización obtenida en agua en agitación (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) muestran un rápido ascenso de concentración del IA, en el caso de carbofurano se alcanza un máximo a los 10 h y una disminución progresiva. En el caso del fenamifos, la liberación es más lenta pero no se produce un máximo tan evidente y la desaparición es prácticamente despreciable. La solubilización se

modeló asumiendo que la tasa de solubilización depende de una constante cinética k_1 , el índice de saturación SI del IA con respecto a su fase no disuelta y del área de contacto entre la fase sólida y la fase disuelta. La ecuación cinética de transición de fase que describe la solubilización toma la forma de:

$$dm/dt = -k_1 A V^{-1} (m/m_0)^b (1 - 10^{SI}) \quad (6)$$

Donde $A V^{-1}$ es la relación entre área y volumen de la fase sólida del IA, m_0 y m son los moles iniciales y actuales de fase sólida del IA y b es un factor de forma del gránulo. Considerando que el gránulo tiene adyuvantes que no se solubilizan y no se conoce la variación de la superficie específica durante la liberación del IA, se ha optimizado el valor de producto $(k_1 A V^{-1})$ ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$) y el exponente b . La ecuación (6) se resolvió mediante integración numérica usando el método de Runge-Kutta.

La desaparición del carbofurano en el agua se pudo modelar únicamente con una cinética de segundo orden $d[\text{Carbofuran}]/dt = -k_2 [\text{Carbofuran}]^2$. Esta cinética sugiere una dimerización del carbofurano, sin embargo no se ha descrito este mecanismo para el compuesto puro. Por otra parte, en los experimentos de difusión con carbofurano de grado técnico la descomposición es mucho más lenta. Esto sugiere que otros adyuvantes presentes en la formulación comercial pueden actuar como acelerante de la descomposición en el agua, en este caso la tasa de desaparición del adyuvante tendría la misma tasa que la del carbofurano. $d[\text{Carbofuran}]/dt = -k_2 [\text{Carbofuran}][\text{adyuvante}]$. Investigar el mecanismo químico de descomposición del carbofurano en la formulación comercial excede del interés de este trabajo, en todo caso, este comportamiento se repite en todos los casos y las predicciones del modelo son buenas.

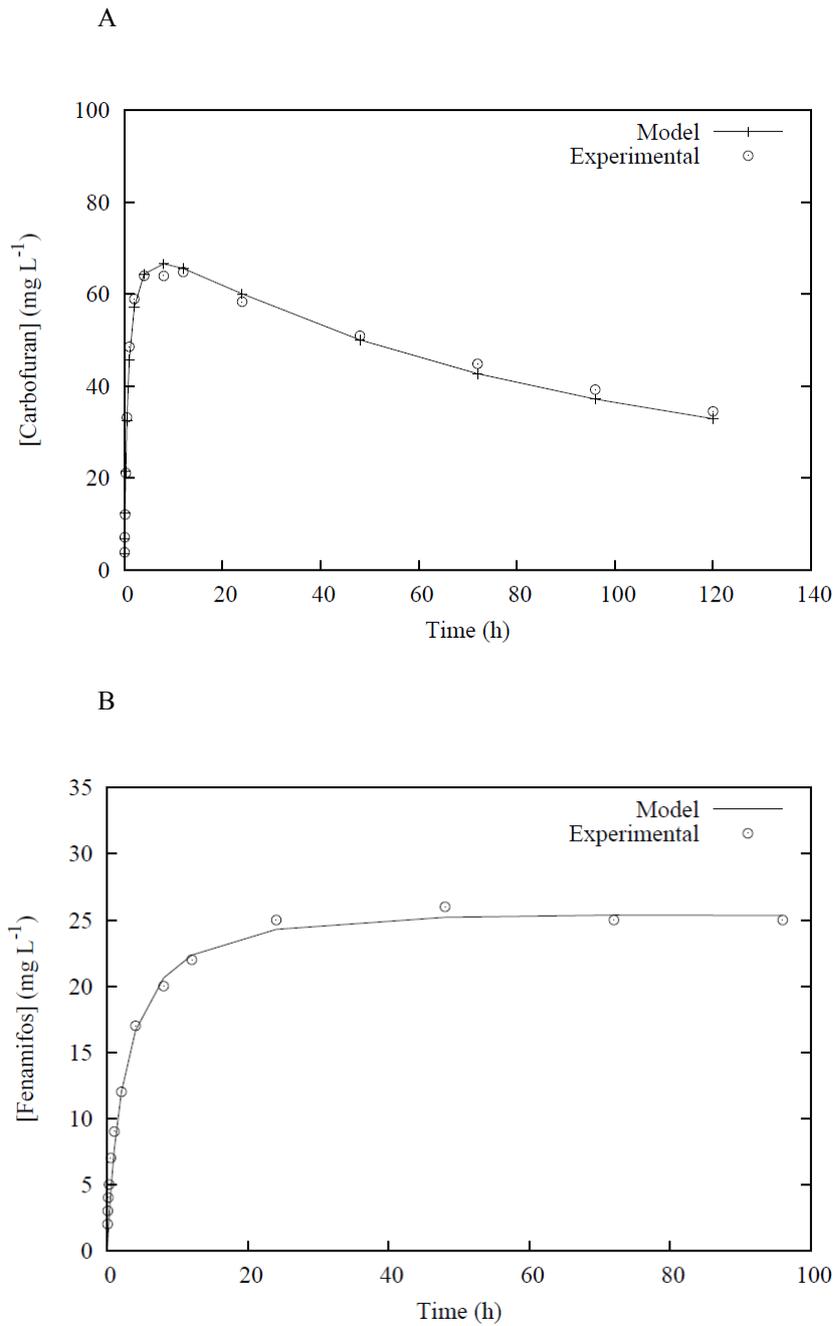


Figura 4. Liberación de pesticida desde la matriz comercial en función del tiempo para el carbofurano y fenamifos.

La liberación del fenamifos se modeló del mismo modo, pero la cinética de descomposición se modeló con una cinética de primer orden con una tasa mucho más baja.

Los parámetros del modelo de liberación de carbofurano y fenamifos se muestran en la Tabla 5, las predicciones obtenidas por el modelo se muestran en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** La ecuación de solubilización se puede acoplar al modelo de difusión para analizar el transporte de los CRF embutidos en las células de difusión.

Tabla 5. Parámetros cinéticos del modelo de transición de fase (Eq. 6) para la solubilización de los ingredientes activos en los CRF

IA	$k_1 AV^{-1}$	b	k_2	ME	EF	RMSE	CRM	r^2
Carbofuran	$1.4 \cdot 10^{-7} \pm 0.1 \cdot 10^{-7}$	1.7 ± 0.02	$9.0 \cdot 10^{-3} \pm 0.02 \cdot 10^{-3}$	2.79	0.995	0.0097	0.0103	0.996
Fenamifos	$9.7 \cdot 10^{-8} \pm 0.1 \cdot 10^{-8}$	1.9 ± 0.02	$1.0 \cdot 10^{-7} \pm 0.01 \cdot 10^{-7}$	2.84	0.964	0.0309	0.091	0.997

k_1 AV-1 phase transition kinetic constant (mol L⁻¹ s⁻¹); b shape factor (dimensionless); k_2 kinetic constant for sink, second order for Carbofuran (L mol⁻¹ s⁻¹), and first order model for fenamifos (s⁻¹). ME maximum error (mg L⁻¹); EF model efficiency; RMSE root mean square error; CRM coefficient of residual mass; Pearson's r square.

Difusión en arena de pesticidas granulados. La liberación y el transporte de los principios activos desde las CRF produjeron los perfiles de concentración que se muestran en la Figura 5.

La evolución de los perfiles evidencia el transporte desde los gránulos en el centro de la célula hacia los dos extremos. La forma de los perfiles son dos hipérbolas simétricas. Los perfiles de carbofurano (Figura 5) muestran que mayor cantidad de pesticida residente en la célula se obtiene a los 30 d. Este máximo puede explicarse como un óptimo entre el flujo de liberación de IA y la tasa de desaparición del carbofurano en la formulación comercial. No se produce la típica forma sigmoideal, lo cual indica que la liberación desde el gránulo puede ser limitante en el transporte del ingrediente activo en la matriz arenosa. Este efecto no es tan patente en el caso del fenamifos, en el cual se observa una forma más parecida a una sigmoide. Esto es consistente con la menor constante de velocidad de la ecuación de transición de fase (Eq. 6) con respecto al carbofurano.

La interpretación de los resultados puede efectuarse con el modelo de difusión unidimensional, resolviendo la ecuación (5). Esto se realizó mediante un esquema explícito de diferencias finitas centrado en el espacio. Las condiciones iniciales son que el AI se encuentra inicialmente en los gránulos ocupando un segmento de 1 mm de longitud en el centro de la célula, y que la concentración en disolución es cero en todo el dominio. Las condiciones de contorno son flujo cero en los extremos; en el centro de la célula la concentración está determinada por la solubilización del CRF en un segmento central de 1 mm de longitud, gobernada por la ecuación de transición de fase (Eq. 6). La cinética de degradación en la fase acuosa se aplica a todo el dominio.

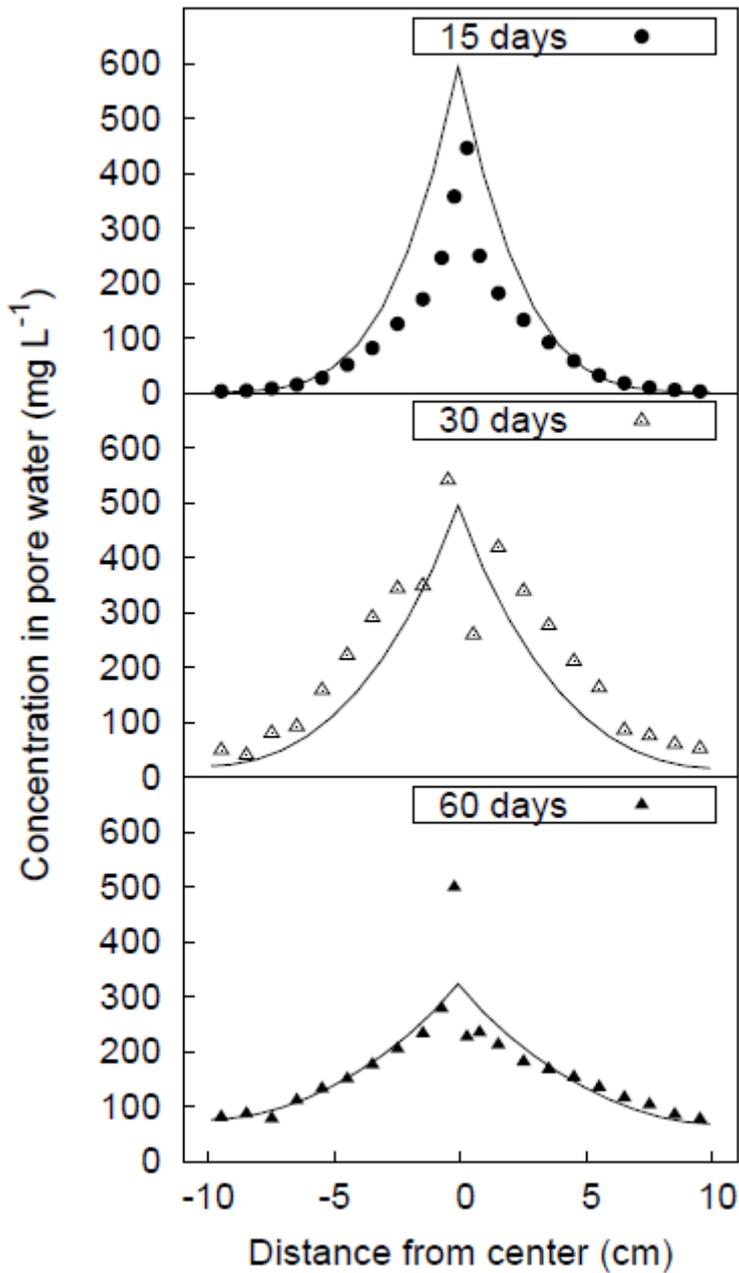


Figura 5. Difusión de Carbofurano desde el formulado comercial.

Los resultados de la simulación para el caso del carbofurano en el CRF, se muestran en la Figura 5. Los coeficientes de difusión utilizados fueron los que obtuvieron para los experimentos de difusión en grado analítico, sin embargo la constante de degradación k_2 es menor que en agua en agitación (Tabla 6); k_2 disminuye con el tiempo de difusión con respecto al agua a razón de 0.45 veces a los 15 d y 0.15 veces a los 60 d. Este comportamiento está de acuerdo con los datos

bibliográficos que indican una mayor persistencia de los pesticidas en el suelo que en el agua y que se explica típicamente por efecto de la adsorción (Arias-Estévez et al., 2008). En nuestros experimentos el proceso que acelera la desaparición del carbofurano en el CRF puede estar limitado por la restricción en el movimiento de agua y solutos (IA y adyuvante) en condiciones de no saturación.

Tabla 6. Comparación entre constante de desaparición del carbofurano obtenida en experimentos en agua en agitación y experimentos de difusión.

Experiment	k_2
Stirring water	$0.9 \cdot 10^{-4}$
Diffusion 15 d	$2.0 \cdot 10^{-4}$
Diffusion 60 d	$6.0 \cdot 10^{-4}$

En el caso de la difusión del fenamifos granulado el efecto de sobredifusión también se observa con las CRF. El modelo predice adecuadamente la transferencia del gránulo a la matriz porosa. La característica del proceso es que la liberación del IA está controlada por la velocidad de solubilización y esta a su vez está limitada por el transporte. En condiciones de no saturación, una fracción importante del pesticida permanece en reserva, sin disolver en el gránulo. El mecanismo que controla la liberación del IA es el movimiento de agua y solutos en la matriz porosa. Esto simplifica el modelado de la cesión de los pesticidas sin tener que resolver problemas de difusión con frontera móvil en el interior del gránulo.

Conclusiones

Se propone un procedimiento para el estudio de la liberación por difusión de los pesticidas en el suelo en condiciones de no-saturación, basado en la técnica de difusión en semi-celdas. Se aplicó este método a formulaciones de carbofurano y fenamifos en células de difusión en arena de cuarzo.

El modelo de transporte difusivo se calibró para el Br⁻ y el carbofurano de grado técnico. Este explica adecuadamente los perfiles de concentración experimentales usando sus respectivos coeficientes de difusión molecular y la tortuosidad del espacio poroso. Sin embargo, para el fenamifos el coeficiente de difusión optimizado fue aproximadamente cuatro veces superior al esperado, posiblemente debido a efectos de tensión superficial inducidos por el propio fenamifos. El método de semi-celdas permite estudiar la liberación de CRFs en condiciones más realistas que en condiciones de inmersión.

Las predicciones obtenidas con el modelo de difusión fueron satisfactorios para las formulaciones granulares. Usando una ecuación cinética de transición de fase acoplada a un modelo de difusión permite modelar adecuadamente la transferencia a la matriz porosa insaturada. Este esquema permite una enorme economía de cálculo debido a que no es necesario modelar el transporte en el interior del gránulo, ni la influencia de la interfase gránulo arena en la limitación de la difusión, ni el retroceso del frente de solubilización del pesticida en el interior del gránulo.

Con este trabajo se pone de manifiesto la gran influencia que tienen las formulaciones comerciales en el destino de los plaguicidas en el medio.

Referencias

Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.-. y García-Río, L. 2008. "The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources". *Agr. Ecosyst. Environ.* 123:247-260.

Cornejo, L., Celis, R., Domínguez, C., Hermosín, M.C. y Cornejo, J. 2008. "Use of modified montmorillonites to reduce herbicide leaching in sports turf surfaces: Laboratory and field experiments". *Appl. Clay. Sci.* 42:284-291.

Crank, J. 1975. Diffusion in a plane sheet. Oxford University Press, London.

Davis, R.F., Wauchope, R.D., Johnson, A.W., Burgoa, B. y Pepperman, A.B. 1996. "Release of fenamiphos, atrazine, and alachlor into flowing water from granules and spray deposits of conventional and controlled-release formulations". *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44:2900-2907.

Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M., Flores-Céspedes, F., Garrido-Herrera, F.J. y Pérez-García, S. 2005. "Use of bentonite and activated carbon in controlled release formulations of carbofuran". *J. Agric. Food Chem.* 53:6697-6703.

Garrido-Herrera, F.J., Daza-Fernández, I., González-Pradas, E. y Fernández-Pérez, M. 2009. "Lignin-based formulations to prevent pesticides pollution". *J. Hazard. Mater.* 168:220-225.

Gerstl, Z., Nasser, A. y Mingelgrin, U. 1998. "Controlled release of pesticides into water from clay - polymer formulations". *J. Agric. Food Chem.* 46:3803-3809.

Gish, T.G., Shirmohammadi, A. y Wienhold, B.J. 1994. "Field-scale mobility and persistence of commercial and starch- encapsulated atrazine and alachlor". *J. Environ. Qual.* 23:355-359.

Henry, E.J., Smith, J.E. y Warrick, A.W. 2001. "Surfactant effects on unsaturated flow in porous media with hysteresis: Horizontal column experiments and numerical modeling". *Journal of Hydrology* 245:73-88.

Hilal, S.H., Karickhoff, S.W. y Carreira, L.A. 2003. "Prediction of chemical reactivity parameters and physical properties of organic compounds from molecular structure using SPARC". *Prediction of Chemical Reactivity Parameters and Physical Properties of Organic Compounds from Molecular Structure using SPARC*.

Maqueda, C., Villaverde, J., Sopeña, F., Undabeytia, T. y Morillo, E. 2008. "Novel system for reducing leaching of the herbicide metribuzin using clay-gel-based formulations". *J. Agric. Food Chem.* 56:11941-11946.

Marquardt, D.W. 1963. "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters". *J. Soc. Ind. Appl. Math.* 11:431-441.

Millington, R.J. y Quirk, J.P. 1961. "Permeability of porous solids". *Transactions of the Faraday Society* 57:1200-1207.

Nasser, A., Mingelgrin, U. y Gerstl, Z. 2008. "Effect of soil moisture on the release of alachlor from alginate-based controlled-release formulations". *J. Agric. Food Chem.* 56:1322-1327.

Pereira, M., R.D. Souza, H.R.B. Orlande and R.M. Cotta. 1999. - inverse analysis and radiation measurement techniques. Port Ludlow, WA, USA. June 13-18, 1999.

Potter, T.L., Gerstl, Z., White, P.W., Cutts, G.S., Webster, T.M., Truman, C.C., Strickland, T.C. y Bosch, D.D. 2010. "Fate and efficacy of metolachlor granular and emulsifiable concentrate formulations in a conservation tillage system". *J. Agric. Food Chem.* 58:10590-10596.

Tomlin C.D.S. 2009. The pesticide manual. British Crop Protection Council Publication, Surrey, U.K.

Trigo, C., Celis, R., Hermosín, M.C. y Cornejo, J. 2009. "Organoclay-based formulations to reduce the environmental impact of the herbicide diuron in olive groves". *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73:1652-1657.

van Staden, J.F., Mulaudzi, L.V. y Stefan, R.I. 2003. "On-line speciation of bromine and bromide using sequential injection analysis with spectrophotometric detection". *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375:2642.

Capítulo 7

Resumen y Conclusiones

Conocer los mecanismos que controlan el transporte de los agroquímicos en medios porosos es esencial para poder predecir su destino ambiental. La utilización de formulas comerciales en lugar de los ingredientes activos nos ayuda a aproximarnos de una forma más realista a lo que ocurre en la naturaleza. En la primera parte de esta tesis (Capítulos 2-4) se estudió el transporte de formulaciones particuladas de base cúprica y se evaluaron distintos factores que influyen en su movilidad en medios porosos. En una segunda parte (capítulos 5 y 6) se estudiaron los mecanismos de liberación de pesticidas desde formulaciones granuladas de liberación controlada, evaluando la influencia de la velocidad intersticial, y el transporte difusivo en la liberación de los pesticidas al medio.

En el Capítulo 2, los resultados de los experimentos de deposición de partículas de fungicida basado en oxiclورو de cobre en columnas de arena a saturación de agua sugieren la influencia de la fuerza iónica y del esfuerzo hidrodinámico en la tasa de deposición. La deposición puede ocurrir, de forma débil, en el mínimo secundario para concentraciones de electrolito entre 10^{-3} y 10^{-5} M de NaNO_3 . Sin embargo, la retención en ausencia de mínimo secundario indica que los factores físicos pueden contribuir a la retención. La rugosidad de la superficie del colector puede crear zonas de relativo estancamiento, en el que la geometría espacial del poro y las propiedades químicas de la disolución influyen significativamente en la retención de coloides durante el transporte. Esto muestra la importancia de la estructura de los poros en la retención de coloides. Aunque las fuerzas de adhesión son débiles, la retención de partículas de COF en lechos de arena es mayor que la capacidad máxima de adsorción de cobre en disolución en algunos suelos ácidos. Las implicaciones ambientales de estos resultados residen en el hecho de que la movilidad de las partículas coloidales de oxiclورو de cobre esta determinada por las

características de la capa difusa, las fuerzas hidrodinámicas y la heterogeneidad fisico-química del medio poroso.

Comparando los resultados obtenidos en el Capítulo 2 con los del Capítulo 3 la influencia del tamaño de partícula en la dinámica de deposición es consistente con la teoría DLVO siempre que se ocurra en el mínimo secundario favorable a la deposición. La formulación con un tamaño de partícula mayor fue más sensible a los cambios en las fuerzas electroquímicas e hidrodinámicas que la de menor tamaño. La retención se atribuye a la deposición en el mínimo secundario, que es más favorable para partículas más grandes. Por lo tanto el tipo de formulación de oxiclورو de cobre puede jugar un papel crucial en comportamiento del agroquímico a la hora de ser transportado a través de medios porosos

El transporte de formas poco solubles de cobre, incluso en medios con alta concentración de cobre en disolución, ocurre principalmente en forma particulada. En el Capítulo 4 se observó como aumento de la concentración de cobre en disolución provoca un descenso en el ζ (en valor absoluto) tanto de las partículas de COF como de la superficie de la arena. El descenso del pH o el aumento de la concentración de cobre tienen el mismo efecto sobre el ζ . H^+ y Cu^{2+} no se comportan como iones determinantes del potencial en la superficie de del COF. Como mostramos aquí, un descenso de la fuerza iónica por debajo de 1 mM provoca un descenso en la repulsión electrostática, atribuido los efectos de correlación iónica del Cu^{2+} en la superficie del COF, resultante de la disolución de cobre desde fungicida. El efecto anómalo de una baja concentración de $NaNO_3$ en el ζ hace que el modelo clásico de EDL inadecuado para predecir la movilidad electroforética del COF a concentraciones bajas de electrolito monovalente ($< 10mM$). Además, el cobre provoca una inversión de cargador efecto de Cu^{2+} que actúa como ión determinante del potencial.

El aumento de la retención es provocado por la atenuación de las fuerzas repulsivas entre las partículas y el colector por parte del cobre soluble. Esto se refleja en las constantes cinéticas de adhesión y también en la capacidad máxima de retención determinada con el modelo RSA. Estos resultados son importantes con el propósito de identificar fuentes de contaminación agrícola difusa, donde el transporte de coloides juega un papel fundamental en el destino final de los contaminantes en el medio. Los cambios de

prácticas agrícolas pueden alterar la química de la disolución intersticial y provocar, por ejemplo, un descenso en el pH y la consiguiente solubilización de cobre acumulado que influye en la carga de los coloides y de la matriz porosa .

La liberación de carbofurano y fenamifos desde formulaciones de liberación controlada en flujo de agua se estudio en el Capítulo 5- La liberación de pesticida desde granulados en agua estacionaria difiere de la liberación de los gránulos depositados en un lecho de arena. La tasa de liberación en los experimentos en agua está gobernada por los mecanismos de difusión anómala según el modelo de Higuchi. En los experimentos de liberación por infiltración de agua a través de un lecho de arena con los gránulos de pesticida los mecanismos de liberación fueron más complejos. La velocidad de infiltración determina la tasa de liberación de los ingredientes activos en los CRFs. La resistencia de la capa límite es el factor candidato a la hora de controlar la liberación de agroquímicos desde CRFs integrados en el suelo. Con este trabajo se demuestra la influencia de la velocidad de infiltración en la tasa de liberación y en los mecanismos que controlan de liberación en este tipo de formulaciones.

Se propone un procedimiento para el estudio de la liberación por difusión de los pesticidas en el suelo en condiciones de no-saturación, basado en la técnica de difusión en semi-celdas. Se aplicó este método a formulaciones de carbofurano y fenamifos en células de difusión en arena de cuarzo.

Por último, se evaluó el transporte difusivo en condiciones de no saturación desde las CRFs en el Capítulo 6. El modelo de transporte difusivo se calibró para el Br^- y el carbofurano de grado técnico. Este explica adecuadamente los perfiles de concentración experimentales usando sus respectivos coeficientes de difusión molecular y la tortuosidad del espacio poroso. Sin embargo, para el fenamifos el coeficiente de difusión optimizado fue aproximadamente cuatro veces superior al esperado, posiblemente debido a efectos de tensión superficial inducidos por el propio fenamifos. El método de semi-celdas permite estudiar la liberación de CRFs en condiciones más realistas que en condiciones de inmersión.

Las predicciones obtenidas con el modelo de difusión fueron satisfactorios para las formulaciones granulares. Usando una ecuación cinética de transición de fase acoplada a un modelo de difusión permite modelar adecuadamente la transferencia a la matriz porosa insaturada. Este esquema permite una enorme economía de cálculo debido a que no es necesario modelar el transporte en el interior del gránulo, ni la influencia de la interfase gránulo arena en la limitación de la difusión, ni el retroceso del frente de solubilización del pesticida en el interior del gránulo. Con este trabajo se pone de manifiesto la gran influencia que tienen las formulaciones comerciales en el destino de los plaguicidas en el medio.

Lista de Publicaciones

Publicaciones recogidas en esta Tesis

Paradelo, M., Letzner, A., Arias-Estévez, M., Garrido-Rodríguez, B., López-Periago, J. E. Influence of soluble copper on the electrokinetic properties and transport of copper oxychloride-based fungicide particles. *Journal of Contaminant Hydrology*. In Press. 2011. doi:10.1016/j.jconhyd.2011.06.004

Paradelo, M., Pérez-Rodríguez, P., Arias-Estévez, M., López-Periago, J. E. Effect of particle size on copper oxychloride transport through saturated sand columns. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 58 (11), 6870-6875. 2010 doi:10.1021/jf100367b

Paradelo, M., Simunek, J., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., López-Periago, J. E. Transport of copper oxychloride-based fungicide particles in saturated quartz sand. *Environmental Science and Technology*. 43 (3), 8860-8866. 2009 doi:10.1021/es901650g

Paradelo, M., Pérez-Rodríguez, P., Arias-Estévez, M., López-Periago, J. E. Influence of water pore velocity on the release of carbofuran and fenamiphos from commercial granulates embedded in a porous matrix. Enviado

Otras Publicaciones

DengjunWang, Scott A. Bradford, Marcos Paradelo, Willie J.G.M. Peijnenburg, Dongmei Zhou. Facilitated transport of Cu with hydroxyapatite nanoparticles in saturated sand: Effects of velocity, pH, and iron oxide grain coating. *SSSAJ*. Accepted manuscript.

Wang, D., Paradelo, M., Bradford, S. A., Peijnenburg, W. J., Chu, L.; Zhou, D. Facilitated transport of Cu with hydroxyapatite nanoparticles in saturated sand: Effects of solution ionic strength and composition. *Water Research*. In press. doi:10.1016/j.watres.2011.08.041

Fernández-Calviño, D., Garrido-Rodríguez, B., López-Periago, J. E., Paradelo, M., Arias-Estévez, M. Spatial distribution of copper fractions in a vineyard-devoted soil. *Land Degradation and Development*. Accepted manuscript.

Pose-Juan, E., Rial-Otero, R., Paradelo, M., López-Periago, J. E. Influence of the adjuvants in a commercial formulation of the fungicide switch on the adsorption of their active ingredients: cyprodinil and fludioxonil, on soils devoted to vineyard. *Journal of Hazardous Materials*, In Press. 2011. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.07.074

Wang, D., Chu, L., Paradelo, M., Peijnenburg, W. J. G. M., Wang, Y., Zhou, D. Transport behavior of humic acid-modified nano-hydroxyapatite in saturated packed column: Effects of Cu, ionic strength, and ionic composition. *Journal of Colloid and Interface Science*. 30-2, 398-407. 2011. doi:10.1016/j.jcis.2011.04.064

Pose-Juan, E., Rial-Otero, R., Paradelo, M., Simal-Gandara, J., Arias, M., López-Periago, J. E. Behaviour of metalaxyl as copper oxychloride-metalaxyl commercial formulation vs. technical grade-metalaxyl in vineyards-devoted soils. *Journal of Hazardous Materials*. 174, 181-187. 2010. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.034

Pose, E., Rial-Otero, R., Paradelo, M., López-Periago, J. E. Influence of soil characteristics on copper sorption from a copper oxychloride fungicide *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 57(7), 2843-2848. 2009 doi:10.1021/jf803275k

Pose-Juan, E., Paradelo-Pérez, M., Rial-Otero, R., Simal-Gandara, J., López-Periago, J. E. Detachment of sprayed colloidal copper oxychloride-metalaxyl fungicides by a shallow water flow. *Pest Management Science*. 65(6), 615-623. 2009 doi:10.1002/ps.1711

Paradelo, M., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J. C., Pérez-Rodríguez, P., Torrado-Agrasar, A., López-Periago, J. E. Simulating Washoff of Cu-Based Fungicide Sprays by Using a Rotating Shear Device. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 56(14), 5795-5800. 2008 doi:10.1021/jf800238j

Arias, M.; Paradelo, M.; L_opez, E.; Simal-G_andara, J. Inuence of pH and soil copper on adsorption of metalaxyl and penconazole by the surface layer of vineyard soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 54(21), 8155-8162. 2006. doi:10.1021/jf061526r