



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

**DESARROLLO DE MÉTODOS PARA LA
REDUCCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR
PLAGUICIDAS EN AGUAS SUBTERRÁNEAS
MEDIANTE LA ADICIÓN DE RESIDUOS
ORGÁNICOS A LOS SUELOS**

Raquel Rojas Rodríguez

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por la Universidad de Sevilla

Directores:

Prof. José Usero García

Prof. José Morillo Aguado

RESUMEN

El uso de plaguicidas se ha convertido en un recurso indispensable para el control de organismos vivos que transmiten enfermedades y, sobre todo, que producen daños a las cosechas. Estas sustancias controlan el ataque producido sobre los cultivos, reducen las pérdidas económicas y ayudan a hacer frente a la gran demanda actual de alimentos (debida al incremento exponencial que ha sufrido la población mundial en los últimos siglos).

Para el control de las plagas en la actualidad se hace un uso frecuente y, generalmente, en exceso de los plaguicidas, lo que supone un importante peligro para el medio ambiente, debido a su elevada toxicidad y persistencia. Una vez aplicados, los plaguicidas se mueven, desde los campos de cultivos hasta las aguas superficiales, mediante escorrentía, y también se pueden lixiviar desde el suelo hacia las aguas subterráneas. La contaminación del medio acuático por estos productos constituye un grave peligro para la salud humana, no sólo como consecuencia del uso de agua contaminada, sino también por el consumo de alimentos contaminados. En relación con este último aspecto, es de señalar que los plaguicidas tienen la capacidad de acumularse a lo largo de la cadena alimentaria, y pueden producir graves daños (incluso la muerte) a los consumidores finales, entre ellos los seres humanos.

Las consideraciones anteriores han determinado la realización de esta Tesis Doctoral en la que se pretende desarrollar técnicas que permitan reducir la contaminación de las aguas subterráneas por estos compuestos. Para lograrlo, se propone el empleo de residuos orgánicos como enmiendas de suelo para promover la adsorción de plaguicidas a los mismos, al enriquecerlos con materia orgánica. Con ello se consigue, además, mejorar las propiedades agrícolas del suelo, a la vez que se favorece la actividad microbiana y, por ello, la degradación biológica de los plaguicidas adsorbidos.

En esta Tesis Doctoral se han seleccionado para su estudio a 10 plaguicidas (atrazina, alacloro, clorpirifos, clorfenvinfos, ciproconazol, endosulfán sulfato, lindano, simazina, tetraconazol y trifluralina). Estos compuestos se han elegido por ser muy utilizados, haber sido detectados frecuentemente en las aguas superficiales y subterráneas, tener

elevadas toxicidad y peligrosidad y ser representativos de distintas familias de plaguicidas con diferentes propiedades fisicoquímicas.

También se han seleccionado a 9 residuos orgánicos para el tratamiento de los suelos (serrín, estiércol de pollo, orujillo, compost de lodos de depuradoras, cascarilla de arroz, cáscaras de pipas, compost de residuos sólidos urbanos, restos de desmotadoras de algodón y ecoproteína). Estos residuos orgánicos son abundantes, fáciles de obtener y transportar y no representan peligro para el medio ambiente.

En esta Tesis Doctoral se han realizado diversas actividades experimentales, que se pueden agrupar en función de los dos objetivos principales de la misma.

El primer objetivo ha sido “evaluar la capacidad de determinados residuos orgánicos para adsorber a los plaguicidas más frecuentemente utilizados en la agricultura”; para conseguirlo se han realizado las siguientes actividades: toma de muestra y caracterización de suelos y residuos orgánicos, y estudios de adsorción y de desorción de plaguicidas. Los estudios de adsorción se hicieron en sistemas cerrados, poniendo en contacto soluciones acuosas de plaguicidas con el suelo, con los residuos y con el suelo enmendado con residuos. A partir de estos estudios, se determinó la cantidad óptima de residuo orgánico que se debe utilizar y el tiempo de equilibrio, se realizaron estudios cinéticos y los resultados se ajustaron a diversos modelos matemáticos para caracterizar la cinética de adsorción. Bajo este tipo de metodología, se determinaron también las isotermas de adsorción y los resultados se ajustaron a modelos matemáticos para caracterizar el proceso de adsorción.

El segundo objetivo ha sido “determinar la eficacia de la adición de los residuos orgánicos al suelo para reducir los plaguicidas que pueden escapar en los lixiviados hacia las aguas subterráneas”. Para alcanzar este objetivo se diseñaron columnas de suelo y de suelo enmendado. Se realizaron estudios de lixiviación y se obtuvieron las curvas de rotura y las de elución acumulada a partir de las concentraciones de plaguicida eluido diariamente y de plaguicida eluido acumulado, respectivamente. También se calcularon las constantes de adsorción a partir de los resultados obtenidos en estas pruebas.

Los resultados obtenidos indican que la adición de residuos orgánicos al suelo aumenta la capacidad de adsorción de plaguicidas del mismo. La cinética de adsorción de los plaguicidas es de segundo orden, primando las reacciones químicas entre moléculas frente a la concentración de plaguicida.

Entre las características de los plaguicidas, la solubilidad e hidrofobicidad son las propiedades que más afectan al proceso de adsorción-desorción y de lixiviación de los plaguicidas en los residuos orgánicos estudiados, de manera que se adsorben con mayor rapidez y fuerza los compuestos más hidrófobos. La composición de los adsorbentes juega un papel crucial también en los procesos de adsorción-desorción y de lixiviación, especialmente el contenido en carbono orgánico y en potasio, así como la disminución del pH provocada por la adición de residuos orgánicos.

Restos de desmotadoras de algodón, orujillo y estiércol de pollo son las enmiendas orgánicas con la que se obtienen las mayores mejoras en la retención de todos los tipos de plaguicidas estudiados, cubriendo una gran variedad de familias químicas y plaguicidas con diferentes características. La cascarilla de arroz y los restos de desmotadoras de algodón son buenos adsorbentes para plaguicidas hidrófilos, mientras que el compost de residuos sólidos urbanos y el estiércol de pollo se recomienda para plaguicidas hidrófobos.

AGRADECIMIENTOS

Deseo hacer patente mi gratitud más sincera a los Profesores Doctores José Usero García y José Morillo Aguado, bajo cuya dirección se ha realizado este trabajo. Gracias por brindarme la oportunidad de hacer lo que me gusta, investigar, gracias por confiar en mí desde el primer momento y gracias por compartir vuestro saber y experiencia.

También me gustaría agradecer la inestimable colaboración de Juan José Martín y Jesús Ferrera, que me han apoyado incondicionalmente y me han guiado en el día a día.

A todos aquellos que de una manera u otra han colaborado en mi trabajo diario, con su apoyo y consejos.

Y por supuesto, a mis padres y a Rafa, por su paciencia, comprensión y apoyo incondicional.

Esta tesis no hubiera sido posible sin vosotros.

ÍNDICE

Tesis: Desarrollo de métodos para la reducción de la contaminación por plaguicidas en aguas subterráneas mediante la adición de residuos orgánicos a los suelos.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
II. ANTECEDENTES	7
1. INTRODUCCIÓN.....	9
2. HISTORIA DE LOS PLAGUICIDAS	10
3. CLASIFICACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS.....	14
4. COMPORTAMIENTO EN EL MEDIOAMBIENTE DE LOS PLAGUICIDAS	20
4.1 PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN	23
4.1.1. Descomposición fotoquímica.....	25
4.1.2. Degradación química	27
4.1.3. Degradación microbiológica.....	28
4.1.4. Cinética de degradación de pesticidas.....	30
4.2 PROCESOS DE TRANSPORTE	31
4.2.1. Erosión	31
4.2.2. Escorrentía	32
4.2.3. Difusión	33
4.2.4. Lixiviación	34
4.2.5. Volatilización	38
4.2.6. Absorción por plantas y microorganismos.....	39
4.2.7. Adsorción	40
5. FUENTES DE EXPOSICIÓN A PLAGUICIDAS.....	61
5.1 Vías de penetración en el organismo	62
5.2. Efectos sobre los organismos	63
5.3. Causas de los efectos negativos de los plaguicidas	64
6. TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN Y PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN.....	66
6.1. Métodos de descontaminación biológicos	67
6.2. Métodos térmicos de descontaminación	68
6.3. Métodos químicos de descontaminación.....	68
6.4. Métodos físicos de descontaminación	69
III. SELECCIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS PLAGUICIDAS Y RESIDUOS ORGÁNICOS ESTUDIADOS	71
1. INTRODUCCIÓN.....	73
2. PLAGUICIDAS.....	73
2.1. SELECCIÓN DE PLAGUICIDAS	73
2.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS PLAGUICIDAS SELECCIONADOS	76
3. RESIDUOS ORGÁNICOS	89
3.1. SELECCIÓN DE RESIDUOS ORGÁNICOS	89
3.2. DESCRIPCIÓN DE LOS RESIDUOS ORGÁNICOS SELECCIONADOS	90

IV. MÉTODOS EXPERIMENTALES	103
1. INTRODUCCIÓN	105
2. TOMA, PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE SUELOS Y DE RESIDUOS ORGÁNICOS.....	106
2.1. Caracterización de suelos y residuos orgánicos.....	106
3. MÉTODOS DE EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE PLAGUICIDAS	107
3.1. ANÁLISIS CON GC-MS, PREVIA EXTRACCIÓN CON SBSE	108
3.1.1. Puesta a punto de los métodos de extracción	108
3.1.2. Descripción del método de análisis mediante GC-MS	109
3.2. ANÁLISIS CON GC-MS-MS	111
3.2.1. Puesta a punto de los métodos de extracción Líquido/Sólido.....	111
3.2.2. Puesta a punto de los métodos de extracción Líquido/Líquido.....	112
3.2.3. Descripción del método de análisis mediante GC-MS-MS.....	114
4. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN	115
4.1. EFECTO DE LA DOSIS DE ADSORBENTE	116
4.2. ESTUDIO CINÉTICO	117
4.2.1. Determinación del tiempo de equilibrio	117
4.2.2. Modelización de la cinética de adsorción	118
4.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	119
4.3.1. Experimentos de adsorción del suelo enmendado	120
4.3.2. Experimentos de adsorción del suelo y de los residuos orgánicos	121
4.4. ESTUDIOS DE DESORCIÓN	122
4.5. MODELIZACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN	123
4.5.1. Ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich.....	123
4.5.2. Cálculo del coeficiente de adsorción lineal	124
5. EXPERIMENTOS DE LIXIVIACIÓN	125
5.1. DISEÑO Y OPERACIÓN DE LAS COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN	125
5.2. CURVAS DE ROTURA	127
5.3. CURVAS ACUMULADAS.....	128
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	129
1. INTRODUCCIÓN	131
2. CARACTERIZACIÓN DEL SUELO Y DE LOS RESIDUOS ORGÁNICOS	131
3. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN	133
3.1. INFLUENCIA DE LA DOSIS DE ADSORBENTE	134
3.2. ESTUDIO CINÉTICO	139
3.2.1. Determinación del tiempo de equilibrio	140
3.2.2. Modelización de la cinética de adsorción	143
3.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	152
3.3.1. Isotermas de adsorción del suelo y del suelo enmendado	153
3.3.2. Isotermas de adsorción del suelo y de los residuos orgánicos	167
3.4. DESORCIÓN	176
3.4.1. Porcentaje de desorción (% D)	177

3.4.2. Coeficiente de desorción de Freundlich (Kfd).....	178
3.4.3. Coeficiente de Histéresis.....	178
3.4.4. Isotermas de desorción.....	181
4. ESTUDIOS DE LIXIVIACIÓN	184
4.1. CURVAS DE ROTURA	184
4.1.1. Punto de rotura.....	184
4.1.2. Intensidad de las curvas de rotura.....	188
4.1.3. Forma y número de curvas de rotura	190
4.2. CURVAS ACUMULADAS.....	192
4.2.1. Efectos de la adición de enmiendas en la lixiviación	193
4.2.2. Influencia de las características de los pesticidas en la lixiviación	197
4.2.3. Lixiviación y volumen de riego	198
4.2.4. Estudios de desorción en las columnas de suelo	199
4.2.5. Constantes de adsorción en sistemas abiertos y cerrados	201
VI. CONCLUSIONES	205
VII. REFERENCIAS	213
ÍNDICES DE TABLAS Y FIGURAS	239
ANEXOS.....	245
ANEXO DE TABLAS	247
ANEXO DE FIGURAS	264
PUBLICACIONES Y CONGRESOS	277

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Tesis: Desarrollo de métodos para la reducción de la contaminación por plaguicidas en aguas subterráneas mediante la adición de residuos orgánicos a los suelos.

La agricultura es una de las actividades más importantes de subsistencia para la humanidad. La necesidad acuciante de producir alimentos en cantidad suficiente ha repercutido en las prácticas agrícolas de todo el mundo. Con el objetivo de incrementar el rendimiento de las cosechas se han impuesto técnicas agrícolas, como el uso de fertilizantes y el monocultivo, favoreciendo este último la propagación de plagas como insectos, hongos y otros. Para el control de estas plagas se emplean en la actualidad grandes cantidades de plaguicidas.

Los plaguicidas, también denominados pesticidas (del inglés *pesticide*), son sustancias químicas o mezclas de ellas utilizadas para prevenir, matar, repeler o mitigar cualquier plaga (que transmite enfermedades o produce daños a las cosechas) e incluyen también a otras sustancias que se usan como reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes o desecantes (EPA, 2009). Estos productos se vienen utilizando en grandes cantidades debido a la creciente necesidad de obtener alimentos y de controlar a las plagas.

La contaminación por estos productos supone un importante peligro para el medio ambiente, debido a su toxicidad y persistencia. Una vez aplicados, los pesticidas se mueven desde los campos de cultivos hasta las aguas superficiales mediante escorrentía, y también se pueden lixiviar desde el suelo hacia las aguas subterráneas. La contaminación del medio acuático por estos productos constituye un importante peligro para la salud humana, no sólo como consecuencia del uso de agua contaminada, sino también por el consumo de alimentos contaminados. En relación con este último aspecto, es de señalar que los pesticidas tienen la capacidad de acumularse a lo largo de la cadena trófica, y pueden producir graves daños (incluso la muerte) a los consumidores finales, entre ellos los seres humanos.

La contaminación de las aguas por plaguicidas ha sido motivo de preocupación desde la segunda mitad del siglo pasado, lo que ha dado lugar a numerosos estudios que han puesto de manifiesto la presencia de estos compuestos, tanto en las aguas superficiales como en las subterráneas, con el consecuente desarrollo de una amplia legislación para la protección del medio acuático.

En muchas regiones del mundo, y más concretamente en España y Andalucía, una parte importante de la actividad económica está asociada a la producción de alimentos que provienen de la actividad agrícola, lo que lleva parejo el uso de plaguicidas. Si bien en la actualidad existe un creciente interés por la agricultura ecológica, la tradición y la gran demanda imponen el uso de la agricultura tradicional y el empleo de plaguicidas, que viene aplicándose a las plantas y suelos desde hace un buen número de años.

Además, la explotación masiva del suelo agrícola, así como el uso de abonos y plaguicidas para incrementar el rendimiento de las cosechas, han originado graves problemas de calidad del suelo que se observan especialmente en la pérdida de su estructura y materia orgánica. Esto provoca un estado nutricional deficiente en el suelo que limita el desarrollo de los cultivos.

Los residuos orgánicos (procedentes de industrias agrarias, residuos urbanos, lodos de depuradoras y otros) tienen un elevado contenido en materia orgánica y son ricos en nutrientes, por lo que pueden ayudar a la restauración de los suelos degradados y aportar soluciones al problema medioambiental de la gestión de estos residuos. Además, la adición de residuos orgánicos puede mejorar el comportamiento de otros compuestos que se añaden al suelo, como los plaguicidas, ya que la materia orgánica puede adsorber y retener a estos compuestos, con lo que se retarda el fenómeno de lixiviación y se da tiempo a que éstos se degraden en el suelo (Sánchez et al., 1996; Cox et al., 1997; Youbin et al., 2006). El posible uso de estos residuos orgánicos como adsorbentes de bajo coste y localmente disponibles se ha puesto de manifiesto a través de diversas publicaciones, en las que se propone el empleo de paja, cortezas de madera, mezcla de turba, compost de residuos de jardines, etc. (Akhtar et al., 2007; El Bakouri et al., 2007; Memon et al., 2007, 2008; De Wilde et al., 2008; Singh, 2009). No obstante, la literatura científica disponible es aún insuficiente para resolver este problema, y se requieren más trabajos y estudios sobre otros adsorbentes potenciales que estén localmente disponibles y resulten económicos para reducir la contaminación del agua por los pesticidas.

Las consideraciones anteriores han determinado la realización de esta Tesis Doctoral en la que se pretende desarrollar técnicas que permitan reducir la contaminación de

estos compuestos en las aguas. Para lograrlo, se propone el empleo de residuos orgánicos como enmiendas de suelo para promover la adsorción de plaguicidas a los mismos, al enriquecerlos con materia orgánica. Con ello se consigue, además, mejorar las propiedades agrícolas del suelo, a la vez que se favorece la actividad microbiana y, por ello, la degradación biológica de los plaguicidas adsorbidos.

A modo de resumen se puede indicar que los principales objetivos de esta Tesis Doctoral son los siguientes:

1. Evaluar la capacidad de determinados residuos orgánicos para adsorber a los plaguicidas más frecuentemente utilizados en la agricultura.
2. Determinar la eficacia de la adición de los residuos orgánicos al suelo para reducir los plaguicidas que pueden escapar en los lixiviados, hacia las aguas subterráneas.

Para conseguir el primero de los objetivos generales es necesario lograr los siguientes objetivos concretos:

- Seleccionar a los plaguicidas y residuos orgánicos que serán objeto de estudio. Para ello es necesario conocer cuáles son los plaguicidas más utilizados en la agricultura, así como los residuos orgánicos que se generan en mayor proporción y que son potencialmente aptos para el tratamiento de suelos.
- Estudiar los mecanismos de adsorción que rigen las interacciones plaguicida-residuo orgánico.
- Determinar la capacidad de adsorción de los plaguicidas objeto de estudio por los residuos orgánicos elegidos.

Para alcanzar el segundo de los objetivos generales es necesario conseguir los siguientes objetivos concretos:

- Analizar la influencia de la dosis de enmienda a los suelos y de las características de los residuos orgánicos sobre la adsorción de los distintos plaguicidas.

- Comparar el efecto de diferentes residuos orgánicos en la lixiviación de los pesticidas a través del suelo, mediante estudios en columnas de suelo.

La memoria de esta Tesis Doctoral se estructura en siete capítulos. Tras esta introducción, en el Capítulo II se describe el origen y uso de los plaguicidas, así como las ventajas y desventajas que su empleo conllevan, su naturaleza y el comportamiento de éstos después de su uso. También se estudian las principales fuentes de exposición a los plaguicidas por los seres vivos y se describen los métodos que existen en la actualidad para limitar el movimiento de los plaguicidas y/o descontaminar las áreas afectadas por los mismos.

En el Capítulo III se detalla la metodología que se ha seguido para seleccionar a los plaguicidas y residuos orgánicos y también se presentan las principales características de éstos.

En el Capítulo IV se describen los métodos experimentales, que incluyen la toma, preparación y caracterización de las muestras de suelos y de residuos orgánicos, los métodos de extracción y análisis de plaguicidas y los experimentos de adsorción y lixiviación de plaguicidas.

En el Capítulo V se presentan y discuten los resultados obtenidos en los análisis realizados.

En el Capítulo VI se exponen las principales conclusiones obtenidas, a partir de los resultados del capítulo anterior. Finalmente, en el Capítulo VII se encuentra la bibliografía utilizada, seguida de los índices de tablas y figuras, los anexos y las publicaciones que se han realizado sobre esta Tesis Doctoral.

II. ANTECEDENTES

Tesis: Desarrollo de métodos para la reducción de la contaminación por plaguicidas en aguas subterráneas mediante la adición de residuos orgánicos a los suelos

1. INTRODUCCIÓN

El uso de plaguicidas se ha convertido en un recurso indispensable para el control de organismos vivos que transmiten enfermedades y, sobre todo, que producen daños a las cosechas (Arias-Estévez et al., 2008). Estas sustancias controlan el ataque producido sobre los cultivos, reducen las pérdidas económicas que éstas generan y ayudan a hacer frente a la gran demanda actual de alimentos (debida al incremento exponencial que ha sufrido la población mundial en los últimos siglos). De acuerdo con los informes de la FAO (Organización para la Alimentación y la Agricultura de las Naciones Unidas), a pesar del uso de plaguicidas, una buena parte de las cosechas se pierden, llegando estas pérdidas a suponer hasta un 25% en los países desarrollados. Todo esto conduce al uso frecuente y en exceso de plaguicidas, convirtiendo a éstos y a sus residuos en fuente de contaminación puntual y/o difusa debido a que, después de ser aplicados al suelo o llegar hasta él (tras su aplicación a las plantas), son transportados a sistemas hacia los que no estaban destinados, como las aguas subterráneas y superficiales. La contaminación por plaguicidas supone un importante peligro para el medio ambiente, dada la elevada toxicidad y persistencia de muchos de estos compuestos.

Este problema ha despertado el interés por estudiar en profundidad el comportamiento de estos compuestos en el suelo, y en cómo se puede minimizar su impacto sobre la salud humana y el medioambiente.

A lo largo de las últimas décadas se han desarrollado técnicas para disminuir el efecto contaminante de los plaguicidas, y entre ellas se ha encontrado que la adición de residuos orgánicos a los suelos, aunque no siempre constituya una garantía de control, reduce la movilidad y el transporte de estas sustancias en el medioambiente.

En el presente capítulo se describe el origen y uso de los plaguicidas, así como las ventajas y desventajas que su empleo conlleva, su naturaleza, el comportamiento de éstos después de su uso, lo que incluye el estudio de los procesos de transformación (química, microbiológica, etc.) y transporte en el medioambiente (lixiviación, difusión, etc.). También se discuten cuáles son las principales fuentes de exposición a los

plaguicidas por los seres vivos (incluidos los seres humanos) y se describen los métodos que existen en la actualidad para limitar el movimiento de los plaguicidas y/o descontaminar las áreas afectadas por los mismos.

2. HISTORIA DE LOS PLAGUICIDAS

El problema de los plaguicidas se asocia principalmente a su uso en las explotaciones agrícolas. Desde tiempos inmemoriales, la agricultura ha sido uno de los principales medios de subsistencia de la humanidad. Si bien la mecanización de las tareas agrícolas ha reducido espectacularmente la población que trabaja en este sector, la necesidad de producir alimentos en cantidad suficiente y con rendimientos superiores, ha repercutido en las prácticas agrícolas de todo el mundo. En muchos países, la creciente necesidad de alimentos, ha llevado al uso de técnicas agrícolas tales como el monocultivo, por la que se cultiva un solo tipo de planta en grandes extensiones de terrenos y en las que los insectos, roedores, moluscos, etc., se encuentran con una situación excelente para alimentarse de ella y aumentar su población, por lo que se favorece la propagación de plagas (Sánchez Benito, 2005).

Las desgracias acarreadas por las plagas se han considerado como un castigo divino desde el principio de la humanidad. Sin embargo, a comienzos del siglo XVIII se comenzó la búsqueda y experimentación de los medios adecuados para luchar contra las enfermedades transmitidas por insectos y para limitar el desarrollo de organismos que destruían las cosechas. El primer intento con éxito de lucha química contra una plaga se produjo en 1763, cuando agricultores de Montreui (Francia) rociaron con extracto de tabaco a sus melocotoneros, que estaban siendo invadidos por pulgones (Bruchet, 1991).

La era de los plaguicidas químicos artificiales empezó en el siglo XIX, cuando comenzaron a utilizarse el sulfato de cobre como fungicida y el cloruro de mercurio para proteger a la madera. También, desde mediados de ese siglo se hizo frecuente el uso, en la lucha contra las plagas, de productos de origen natural como la tubatoxina (extracto de las raíces del derris) y el piretro (extracto de las flores de los crisantemos). A finales del siglo XIX, y más exactamente en 1885, los franceses utilizaron el Caldo

Bordelés (mezcla de cal en agua con una solución de sulfato cúprico) para el tratamiento contra el mildiú, que es un hongo que ataca a la vid.

Durante la Primera Guerra Mundial (1914-1918), se desarrollaron y utilizaron varios tipos de insecticidas arsenicales, que tenían como principal inconveniente que eran compuestos con una elevada toxicidad, lo que limitó su empleo generalizado (Osweiler et al., 1985; Woolson, 1975). En 1929, comenzaron a emplearse compuestos del flúor como insecticidas de ingestión, en sustitución de los arsenicales, ya que los primeros compuestos no dejaban residuos venenosos en las cosechas. También se empleó la nicotina para destruir los piojos de plantas sin causar daño al follaje.

Los pesticidas sintéticos tuvieron un importante desarrollo a partir de los años 30 del siglo pasado. En 1930 apareció el tiocianato de alquilo (insecticida), en 1931 la salicilanilina (que fue el primer fungicida orgánico) y en 1934 los ditiocarbamatos (fungicidas).

En 1939 Paul Müller descubrió las propiedades insecticidas del DDT (diclorodifeniltricloroetano), que es un compuesto organoclorado que ya había sido sintetizado en 1874 por Zeidler, y que pronto se convirtió en el insecticida más empleado a nivel mundial, gracias a los grandes éxitos que se lograron con él en el control de muchas plagas, como los piojos que transmiten el tifus o los mosquitos que propagan el paludismo. Al principio, toda la producción se utilizó para la protección de las tropas contra la malaria, tifus y otras enfermedades transmitidas por vectores (como los mosquitos), y contra las moscas y otros insectos que constituían plagas (Periquet, 1986). Como resultado de este esfuerzo, el mosquito responsable de la transmisión de la malaria fue erradicado de los EE.UU. No obstante, personal militar y otras personas infectadas de los trópicos continuaron reintroduciendo la enfermedad hasta 1972 (Raldúa, 1995). A partir del 31 de agosto de 1945 (fecha en la que se comercializó el DDT) comenzaron a utilizarse grandes cantidades de este compuesto para el control de plagas agrícolas y forestales. En particular, en Norteamérica el uso del DDT fue indiscriminado y aunque su aplicación para controlar al gusano que ataca las píceas se redujo, su empleo para el control del mosquito fue muy intenso. Su uso civil en otros países comenzó un poco más tarde, al principio fundamentalmente por importación y

gradualmente en base a la fabricación local (Raldúa, 1995). El DDT se presentó al mundo como la solución para todas las plagas sin efectos negativos para los seres humanos, e hizo a su descubridor merecedor del Premio Nobel. Su facilidad de obtención y aplicación, la rapidez de sus resultados y su costo reducido extendieron rápidamente su uso indiscriminado, sin sospechar de los efectos negativos sobre los seres vivos y el medioambiente, efectos que aún hoy persisten, después de más de 30 años de su prohibición en muchos países.

Las dos décadas que siguieron a la Segunda Guerra Mundial fueron testigo del amplio uso de los organoclorados, especialmente el DDT en Norteamérica y ciclodienos, como aldrín, dieldrín y hexaclorociclohexano (HCH) en Gran Bretaña y Japón. Aunque en la actualidad está prohibido el uso del DDT, la OMS ha estimado que hasta 1971, más de 1.000 millones de personas se salvaron del riesgo de contraer malaria por el uso del DDT. Hasta 1980, se usaron cerca de 1,81 millones de Tm de DDT para controlar enfermedades cuyo vector de transmisión son los mosquitos.

La aparición de estirpes resistentes al DDT dio paso a nuevos compuestos organoclorados como el metoxicloro (análogo del DDT) y el HCH (lindano). Las propiedades insecticidas de este último fueron descubiertas, independientemente, por Dupire y Raucorurt y por Slade en 1943 y 1945, respectivamente, aunque fue este último quien demostró que el isómero gamma (uno de los cuatro que tiene) es el más efectivo como insecticida (Raldúa, 1995).

En 1945 se introdujeron los ciclodienos, cuyo uso se popularizó a mediados de los años cincuenta. Entre estos compuestos cabe destacar al aldrín, dieldrín, endrín y heptacloro.

Todos estos productos tienen como principal inconveniente que son muy persistentes en el medio ambiente. Además, son resistentes a la degradación biológica y muy poco solubles en agua, se adhieren a los tejidos de las plantas y se acumulan en los suelos, el sustrato del fondo de las corrientes de agua y los estanques. Por ello a finales de la década de los cuarenta del siglo pasado empezaron a desarrollarse otros grupos de insecticidas con menor efecto residual y con una degradación más fácil. Entre éstos se

pueden citar a los organofosforados y a los carbamatos. Schrader descubrió las propiedades insecticidas de un organofosforado (el paratión) que se utilizó durante la Segunda Guerra Mundial como gas neurotóxico, y que ha tenido un amplio uso agrícola. También en esta década comenzaron a emplearse los carbamatos, los pesticidas ureicos y los triazinicos y se descubrieron las propiedades herbicidas de los derivados del ácido fenoxiacético. En la década de los cincuenta aparecieron los piretroides sintéticos (Díaz et al., 1994).

En 1951 la Standard Oil Company introdujo el captan que es un fungicida. Cinco años más tarde aparecieron en el mercado el toxafeno y el policlorocanfeno, como productos insecticidas para las plantaciones de colza. En 1959, la empresa británica ICI (una de las más importantes en el sector químico a nivel internacional) introdujo dos herbicidas: el diquat y el paraquat (que resultaron ser muy tóxicos). Un año después se descubrió el efecto insecticida del endosulfán.

En 1960, comenzó a estudiarse el uso de las feromonas sexuales para atraer a los insectos hacia trampas, donde eran eliminados. En 1961 se aisló la primera hormona juvenil, con objeto de usarla para alterar los ciclos biológicos de las plagas, con todo esto se abrió un nuevo campo en la lucha contra las plagas, sin el empleo de pesticidas químicos.

Durante la década de los setenta del siglo pasado se prohibió el uso y fabricación de la mayoría de los insecticidas organoclorados (aldrín, dieldrín, heptacloro, clordán, DDT, HCH, etc.). Sin embargo, algunos de éstos todavía están en uso en muchos países en desarrollo.

A partir de la década de los setenta del siglo XX la investigación se ha orientado hacia la puesta a punto de nuevos productos que sean menos tóxicos para los seres humanos y los mamíferos y más fáciles de conservar y manipular. En 1972 los investigadores encontraron una nueva familia de benzoil fenil ureas que ofrece un nuevo modo de acción contra los insectos, ya que actúa sobre la biosíntesis de la quitina (compuesto que forma parte de los exoesqueletos de los insectos y de las paredes celulares de los hongos), a diferencia de los organoclorados y

organofosforados que actúan sobre el sistema nervioso. En 1974 la Roussel Uclad produjo, en Francia, la deltametrina, que actúa a bajas concentraciones sobre los insectos y es muy poco tóxica para los mamíferos. En 1977 Rhone Poulenc lanzó al mercado el fosetil aluminio (fungicida) que ofrece un nuevo tipo de lucha, al estimular la producción de sustancias fungitóxicas por las plantas infectadas.

A partir de los años 80 del siglo XX, han ido apareciendo nuevas sustancias que son cada vez más selectivas y que producen un menor daño al medio ambiente, como por ejemplo los triazoles, conocidos por bloquear la síntesis del ergosterol (componente de las membranas de los hongos) y las sulfonilureas, que son herbicidas selectivos y activos a muy bajas dosis (del orden de algunos gramos por hectárea). También se debe comentar que cada vez se emplean más, en los países desarrollados, los métodos alternativos a los pesticidas químicos, así por ejemplo, se están consiguiendo muy buenos resultados con la ingeniería genética (haciendo a las plantas más resistentes a las plagas), y con el empleo de organismos vivos que son depredadores o parásitos de las plagas.

3. CLASIFICACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS

Existen varias definiciones del término plaguicida, denominado también con frecuencia como "pesticida", (del término anglosajón *pesticide*). A continuación se citan algunas de ellas.

La FAO/OMS define el término plaguicida como “cualquier sustancia o mezcla de ellas utilizada para prevenir o controlar plantas o animales indeseables e incluso aquellas otras destinadas a utilizarse como regulador del crecimiento de la planta, defoliante o desecante” (FAO, 2000). Arias-Estévez et al. (2008), lo definen como cualquier sustancia o mezcla de sustancias para prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier plaga.

Por tanto, pueden servir como plaguicidas diferentes agentes físicos como radiaciones y ultrasonidos, o agentes biológicos (insectos beneficiosos, virus, bacterias, nematodos y hongos), pero los principales, hasta hoy día, han sido los plaguicidas de origen

químico. La mayoría de los plaguicidas se generan en procesos industriales. En las últimas décadas se han producido una gran variedad de compuestos sintéticos a una gran velocidad. Muchos productos de uso cotidiano también los contienen.

Existe una gran variedad de pesticidas, que pueden clasificarse atendiendo a varios aspectos (Bartual, 2004):

1. Según el destino de su aplicación, pueden tener los siguientes usos:

- Fitosanitario: los empleados en el ámbito de la sanidad vegetal o el control de vegetales.
- Ganadero: los destinados a su uso en el entorno de los animales o en actividades relacionadas con su explotación.
- Industria alimentaria: los utilizados en tratamientos de productos o dispositivos relacionados con la industria alimentaria.
- Ambiental: los destinados al saneamiento de locales u otros establecimientos públicos o privados.
- Higiene personal: aquellos preparados útiles para la aplicación directa sobre los seres humanos.
- Doméstico: cualquier preparado para su uso por personas, no necesariamente con una cualificación especial, en viviendas o locales habitados.

2. Según su acción específica:

Insecticidas: que se usan para combatir a los insectos.

- Acaricidas.
- Fungicidas: contra los hongos.
- Nematocidas: contra los nematodos (pequeños gusanos que viven en la tierra y que se alimentan de las raíces), desinfectantes y fumigantes en general.
- Herbicidas: contra plantas consideradas nocivas. A su vez pueden ser Fitorreguladores y productos afines.
- Molusquicidas: contra caracoles y otros moluscos.
- Rodenticidas: contra los roedores.

- Específicos post-cosecha y simientes.
3. Según el estado de presentación o sistema utilizado en su aplicación, características que determinan en buena medida la facilidad de penetración en el organismo del individuo expuesto:
- Gases o gases licuados.
 - Fumigantes y aerosoles.
 - Polvos con diámetro de partícula inferior a 50µm.
 - Sólidos, excepto los cebos y preparados en forma de tableta.
 - Líquidos.
 - Cebos y tabletas.
4. Desde el punto de vista de su constitución química, los pesticidas pueden ser orgánicos o inorgánicos, que a su vez se pueden dividir en otros grupos, siendo los más importantes los siguientes (IUPA, 2009):
- Orgánicos:
- Aceites derivados del petróleo, utilizados como fungicidas.
 - Ácidos aril alifáticos, como el herbicida dicamba.
 - Ácidos alifáticos, como el herbicida dalapon.
 - Ácidos fenoxialifáticos, como los herbicidas 2,4-D y el MCPA.
 - Amidas sustituidas, como el herbicida propanil.
 - Aromáticos sustituidos. Ejemplos: fungicidas HCB y dicloran.
 - Arsenicales.
 - Bipiridilos, como los herbicidas paraquat y diquat.
 - Carbamatos, como los insecticidas y acaricidas N-metil carbamato (carbaril, aldicarb), N-dimetil carbamatos (dimetan, pirolan) o los herbicidas profam y carbyne.
 - Derivados de cumarina.
 - Derivados de urea.
 - Derivados fenólicos como el herbicida PCP.
 - Derivados organoarsenicales. Herbicidas DSMA, MSMA.
 - Dicarboximidias o sulfenimidias. Fungicidas captan, folpet.

- Dinitrocompuestos.
- Dinitrofenoles (dinocap).
- Ditiocarbamatos. Fungicidas Maneb, zineb.
- Formamidinas (amitraz).
- Insecticidas naturales (botánicos): piretrinas, nicotina.
- Heterociclos con nitrógeno: triazinas, triazoles, derivados de la piridina, uracilos sustituidos (atrazina, simazina, amitrol, bromacilo, picloram).
- Nitrilos sustituidos, como los herbicidas ioxinil, bromoxinil.
- Nitroanilinas. Herbicida trifluralina.
- Organoclorados. Algunos de estos grupos engloban varias estructuras diferenciadas, por lo que, en caso de interés, es posible efectuar una subdivisión de los mismos. Así, por ejemplo, bajo la denominación de Derivados Ciclodiénicos se engloban tres grupos de plaguicidas que se caracterizan por una estructura química similar, que consiste fundamentalmente en un anillo cíclico, con doble enlace y puente metilénico, el cual puede estar unido o no a otro anillo, u otros grupos (García-Camero, 2002; Sánchez-Benito, 2005; IUPA, 2009). Estos tres grupos son: Derivados de dimetanonaftaleno: aldrin, dieldrin, isodrin y endrin; derivados del indano: clordano y heptacloro; derivados del biciclohepteno: telodrin, endosulfán, ciclodan y bromodan.
- Organofosforados. Ejemplos de insecticidas y acaricidas organofosforados son los ésteres fosfóricos: ortofosfatos, pirofosfatos (TEPP, diclorvos), los ésteres tiofosfóricos: fosfotionatos, fosfotiolatos (paratión, fenitrotión), los ésteres diotiofosfóricos (dimetoato, metidation, malarion), las amidas del ácido ortofosfórico, amidas del ácido pirofosfórico, fosfonatos (triclorfon), y tiofosfinatos.
- Organosulfurados, como los insecticidas y acaricidas tetradion y clorfenson.

- Organometálicos.
- Organoestánicos (cixexatin, fenbutestan).
- Piretroides (fenvalerato, cipermetrina, deltametrina).
- Quinonas. Fungicida cloranil.
- Tiazoles. Fungicida etridiazol.
- Tiocarbamatos, como los herbicidas EPTC, metem sodio.
- Tiocianatos orgánicos (lethane, thanite).
- Triazinas. Fungicida anilazina, atrazina, simazina.
- Uracilos sustituidos, como los herbicidas atrazina, simazina, amitrol, bromacilo y picloram.
- Ureas sustituidas. Herbicidas diurón, linurón.

- Inorgánicos:

- Azufre (fungicida).
- Cobre (fungicida).
- Mercurio (fungicida).
- Sulfamato amónico (herbicida).
- Boratos (herbicida).
- Arsenicales.
- Compuestos de flúor (fluoruro sódico).

5. Atendiendo al grado de peligrosidad para las personas, los pesticidas se clasifican según el Real Decreto 3349/83 y Real Decreto 162/1991 de la siguiente forma:

- Por su grado de toxicidad:

- De baja peligrosidad: Los que por inhalación, ingestión y/o penetración cutánea no entrañan riesgos apreciables.
- Nocivos: los que por inhalación, ingestión y/o penetración cutánea puedan entrañar riesgos de gravedad limitada
- Tóxicos: los que por inhalación, ingestión y/o penetración cutánea, puedan entrañar riesgos graves, agudos o crónicos e, incluso, la muerte.

- Muy tóxicos: los que por inhalación, ingestión y/o penetración cutánea puedan entrañar riesgos extremadamente graves, agudos o crónicos, e incluso la muerte.

La clasificación toxicológica de los plaguicidas en las categorías de baja peligrosidad, nocivos, tóxicos o muy tóxicos se realiza atendiendo básicamente a su toxicidad aguda, expresada en DL50 (dosis letal al 50 por 100) por vía oral o dérmica para ratas, o en CL50 (concentración letal al 50 por 100) por vía respiratoria para la rata, de acuerdo con una serie de criterios que se especifican en el Decreto arriba citado, atendiendo principalmente a las vías de acción más importantes de cada compuesto.

- Por otros efectos:

- Corrosivos: Los que en contacto con tejidos vivos pueden ejercer sobre ellos una acción destructiva.
- Irritantes: Los no corrosivos que, por contacto directo, prolongado o repetido con la piel o las mucosas, pueden provocar una reacción inflamatoria.
- Fácilmente inflamables: son aquellos plaguicidas que:
 - A la temperatura normal al aire libre, y sin aporte de energía, pueden calentarse e incluso inflamarse.
 - En estado sólido, pueden inflamarse fácilmente por la breve acción de una fuente inflamable, y continúan quemándose o consumiéndose después de retirar la fuente inflamable.
 - En estado líquido tengan un punto de inflamación inferior a 21°C.
 - Gaseosos, inflamables al aire libre a la presión normal.
 - En contacto con el agua o el aire húmedo desprenden gases fácilmente inflamables en cantidades peligrosas.
- Explosivos: los que pueden explotar bajo el efecto de una llama o que son más sensibles a los choques o a la fricción que el dinitrobenceno.

4. COMPORTAMIENTO EN EL MEDIOAMBIENTE DE LOS PLAGUICIDAS

Los procesos de contaminación de aguas subterráneas ligados a la utilización de fertilizantes y plaguicidas en las prácticas agrícolas han suscitado una especial atención. En la literatura científica, se tiene una exhaustiva información sobre su presencia en los acuíferos, pero existen lagunas de conocimiento sobre los mecanismos de migración e interacción en el medio no saturado.

La disponibilidad y persistencia de herbicidas en el ambiente contribuye a la efectividad del control de malezas, pero conlleva que los pesticidas puedan estar disponibles para el transporte en la solución del suelo, que los lleve también fuera del área diana deseada. El agua del suelo y los pesticidas solubles, o incluso los herbicidas adsorbidos a partículas, tienen el potencial de moverse a través del perfil del suelo y pueden alcanzar fuentes de aguas superficiales o subterráneas sensibles. Además, la gran cantidad de pesticidas diferentes que se utiliza en la actualidad hace que existan numerosos mecanismos y vías por las que estas sustancias se distribuyen y llegan a los distintos compartimentos del ecosistema (aire, suelo y agua).

Aunque estos productos químicos sintéticos no existen en la naturaleza, entran en la cadena alimentaria. Los pesticidas son ingeridos por los herbívoros o penetran directamente a través de la piel de organismos acuáticos como los peces y diversos invertebrados. Estas sustancias se concentran aún más al pasar de los herbívoros a los carnívoros, alcanzando elevadas concentraciones en los tejidos de los animales que ocupan los eslabones más altos de la cadena alimentaria. En la Figura 1 se presentan las diferentes interacciones que pueden tener lugar entre los pesticidas y el medio ambiente.

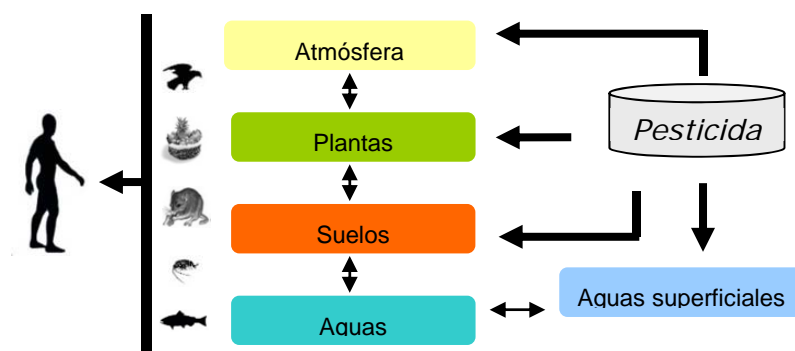


Figura 1. Interacciones entre los pesticidas y el medio ambiente

Cuando se aplica un plaguicida, se produce un depósito en la planta que se elimina progresivamente, con mayor o menor rapidez en función de factores tales como la tasa de crecimiento del vegetal, condiciones ambientales (viento y lluvia), propiedades físico-químicas del plaguicida (volatilización y solubilización) y degradación química. Esta degradación puede ocurrir en el interior de la planta para el caso de los plaguicidas con poder penetrante, o en la superficie de la misma, en cuyo caso juega un papel fundamental la radiación solar.

Una vez aplicado, la concentración del pesticida en el medio varía como consecuencia de procesos de dispersión, volatilización, degradación química y biológica y lixiviación. La medida en que se producen todos estos procesos depende, en gran manera, de las características físico-químicas de cada compuesto y también de las propiedades de las aguas y del suelo, así como de las condiciones ambientales de la zona y del método de aplicación.

La mayor parte de los plaguicidas, una vez aplicados, sufren procesos de degradación y transformación total o parcial, que conducen a la formación de nuevos productos que, en ocasiones, pueden ser más móviles, persistentes y peligrosos que los compuestos de partida.

Una vez en el suelo, el plaguicida entra en un ecosistema dinámico y está sometido a una serie de procesos que determinan su comportamiento y que pueden agruparse en procesos de transferencia o transporte (adsorción-desorción, absorción, lixiviación, escorrentía, volatilización o evaporación, incluyendo el transporte mecánico a través de vapor de agua, difusión, lixiviación o percolación y erosión) y procesos de transformación o degradación (química, fotoquímica y biológica) (Figura 2). El tiempo que permanezca el pesticida en el suelo depende de lo fuertemente unido que esté a los componentes del suelo y de la facilidad con que se degrada. También depende de las condiciones ambientales en el momento de la aplicación como, por ejemplo, del contenido en agua del suelo (Arias-Estévez et al., 2008). Pero el factor más importante que decide la persistencia total es la propia naturaleza del plaguicida y sus características, tales como solubilidad en agua y polaridad, que influyen en la

naturaleza lipofílica del compuesto, así como en la volatilidad, reactividad química y estabilidad.

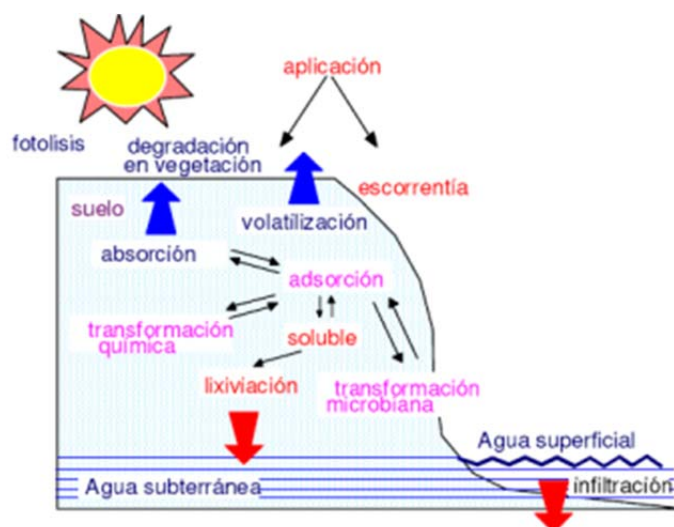


Figura 2. Esquema de los principales procesos que afectan a los plaguicidas.

Todos estos procesos controlan directamente el transporte de pesticidas a través del suelo y su transferencia desde éste al agua, aire o alimentos. La importancia relativa de cada uno de estos términos varía con la naturaleza química de los pesticidas, las propiedades del suelo y los procesos que tienen lugar en el suelo, entre los que destacan: la degradación y la adsorción/desorción (Linn et al., 1993). El proceso de degradación es uno de los más importantes para la evolución de los plaguicidas en suelo, ya que dependiendo de éste habrá más o menos cantidad de plaguicida disponible para los otros procesos. La adsorción/desorción también juega un papel fundamental en los procesos dinámicos de transporte adventivo-dispersivo, la persistencia, transformación y bioacumulación de plaguicidas (De Jonge et al., 1996; Arias-Estévez et al., 2008).

En la tabla 1 se resumen los factores que influyen en la persistencia de los pesticidas en los suelos.

El estudio de estos procesos genera información sobre el comportamiento de plaguicidas y contaminantes, así como sus causas y efectos. Sus resultados se aplican y validan mediante diversos modelos para explicar y predecir el destino de estas moléculas en el suelo, considerando, entre otros parámetros, el tipo y manejo del suelo y el clima.

Tabla 1. Factores que influyen en la persistencia de los pesticidas en los suelos.

Pesticida	Suelo/sitio	Clima	Variables experimentales
Naturaleza química	Elevación, pendiente, aspecto, localización geográfica	Viento, movimientos de aire	Tamaño de parcela de muestreo, disposición
Volatilidad	Cobertura vegetal (especies, densidad, distribución, historia del lugar)	Temperatura, radiación solar	Número de réplicas
Solubilidad	Fauna (especies, densidad, distribución, historia del lugar)	Precipitación, humedad relativa	Frecuencia de muestreo
Formulación	Poblaciones microbiológicas (especies, densidad, distribución, historia del lugar)		Tamaño de muestra, forma
Concentración	Uso de fertilizantes, cal, mantillo o abonos y estiércoles frescos		Técnicas de medida
Aplicación	Uso de otros pesticidas y productos químicos.		
Método	Laboreo, cultivo, drenaje, irrigación (tipo, profundidad, cantidad, calendario, frecuencia)		
Tiempo	Fuego, por ejemplo quema de residuos de cosechas		
Frecuencia	Ambientes adyacentes (setos, bordes de los campos)		
Cantidad	Presencia de contaminantes		
	Tipo de suelo		
	Textura del suelo, especialmente contenido en arcilla		
	Estructura del suelo y compactación		
	Materia orgánica y contenido en humus		
	Humedad del suelo, percolación		
	PH		
	Contenido iónico y mineral		

4.1 PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN

La transformación es uno de los procesos que más influyen en el comportamiento de los plaguicidas y depende de la reactividad química de cada compuesto. Conduce a cambios en su estructura química por reacciones de oxidación, reducción, hidrólisis, sustitución o eliminación de grupos funcionales, o a la fragmentación de la estructura dando lugar a compuestos inorgánicos como productos finales de la reacción (CO₂, H₂O, HCl, SO₂, haluros, amonio, fosfato, etc.). En este último caso, el proceso global se conoce como degradación. Cuando se degradan, algunos plaguicidas producen sustancias intermedias (metabolitos) cuya actividad biológica puede tener también repercusiones ambientales.

La degradación es fundamental para reducir los niveles de residuos de pesticidas en suelos (Guo et al., 2000). Este proceso está gobernado tanto por factores abióticos como bióticos (éstos últimos incluyen catálisis enzimática por microorganismos), y puede seguir complejas vías que incluyan una gran variedad de interacciones entre microorganismos, constituyentes del suelo y el pesticida (Topp et al., 1997). De este modo, las tasas de degradación dependen de diversas propiedades físicas y químicas del suelo y del pesticida (Rao et al., 1993).

En la naturaleza la desaparición de los plaguicidas tiene lugar en 2 etapas: una inicial, de rápida desaparición y una segunda de desaparición más lenta en términos de residuos. A la etapa inicial se le conoce con el nombre de “disipación”, mientras que la segunda fase es la de “persistencia”. Las razones por las que ocurren estas dos etapas pueden ser múltiples, aunque una de las causas principales parece ser que los plaguicidas pueden ser absorbidos o transportados a lugares donde escapan a los vigorosos efectos del arrastre por el agua. Los compuestos cuyo periodo de degradación es extremadamente largo se consideran persistentes, dispersándose en el medio ambiente sin experimentar cambios.

Lo ideal es que, una vez aplicado, el pesticida dure lo suficiente para combatir las plagas, y que se elimine lo antes posible para reducir daños ambientales. Los factores de los que dependen la persistencia y degradación de los pesticidas son:

- Características y tipo de plaguicida.
- Formulación. Los plaguicidas granulados persisten más tiempo que los que están en forma de emulsión, que a su vez persisten más que los líquidos miscibles y los polvos solubles.
- Concentración y proporción de la aplicación.
- Tipo de suelo.
- pH. En forma general, los plaguicidas persisten más en suelos ácidos que en los alcalinos.
- Condiciones climáticas. Las condiciones externas, como temperatura y el tipo de cultivo del suelo afectan de modo importante a la persistencia de los plaguicidas (Lichtenstein, 1964). Los pesticidas desaparecen más rápido con las

altas temperaturas y una cubierta con cultivos tiende a incrementar la persistencia, probablemente al disminuir el grado de evaporación del suelo.

- Adsorción. Puede tener efectos dispares sobre la degradación: por un lado puede retrasarla o impedirla, pues al estar el plaguicida adsorbido no se encuentra biodisponible; pero por otra parte puede acelerarla, ya que alrededor de la superficie coloidal se puede concentrar un mayor número de microorganismos. En situaciones en las cuales la materia orgánica es soluble y/o fácilmente degradable puede aumentar la biodisponibilidad del pesticida. En cambio, la materia orgánica, que es relativamente xenobiótica, como las sustancias húmicas, reducirán la biodisponibilidad (Kumar y Philip, 2006).

Los procesos de transformación o degradación que afectan a los plaguicidas en los suelos se pueden dividir, según su origen, en tres grandes grupos: degradación química, en la que interviene gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos; degradación microbiana (biodegradación), catalizadas exclusivamente por enzimas, y fotodegradación. Estos procesos conducen a la desaparición del plaguicida, generalmente con formación de compuestos de menor toxicidad, por lo que reducen la contaminación de plantas y aguas superficiales y subterráneas. No obstante, es de señalar que a veces los productos de degradación pueden resultar más tóxicos para ciertos organismos que el propio plaguicida del que proceden (Cruz-Guzmán, 2007).

4.1.1. Descomposición fotoquímica

La fotodegradación consiste en la transformación del plaguicida inducida por la luz solar, que puede tener lugar mediante reacciones de oxidación, reducción, hidrólisis, sustitución e isomerización. La degradación de los compuestos químicos o plaguicidas por acción de la luz solar ocurre en el rango de longitudes de onda que va de los 240 a 700 nm. Esta reacción es importante en los primeros centímetros del suelo, en la superficie de las plantas y en ecosistemas acuáticos. A medida que el plaguicida penetra en el suelo los procesos de fotodegradación son menos frecuentes, debido a que la radiación solar se atenúa (hasta un 90% en los primeros 0,2 mm del suelo).

El proceso de fotodescomposición depende de factores como la intensidad y el tiempo de exposición del plaguicida a la radiación solar, la presencia de catalizadores fotoquímicos (que pueden favorecer la descomposición), el pH y el grado de acidez del suelo, el estado en el que se encuentra el pesticida (sólido, en disolución, vapor, etc.), el grado de adsorción y la estructura química del plaguicida.

Se puede diferenciar entre: a) fotólisis directa, que es el caso de plaguicidas que adsorben la luz ultravioleta UV-A (de 400 nm a 315 nm) dentro del espectro de la radiación solar y b) fotólisis indirecta, que implica la absorción inicial de la energía luminosa por las moléculas, como es el caso de los ácidos húmicos, la cual es transferida directamente al oxígeno (sensibilización) o da lugar a una reacción en cadena que produce la formación de otros agentes oxidantes (Cruz-Guzmán, 2007).

Se han realizado investigaciones en el campo de la fotólisis empleando disolventes orgánicos a altas concentraciones y utilizando poderosas fuentes de luz, lo que ha permitido conocer los mecanismos de acción y la identificación de productos de degradación (Elazzouzi et al., 2002). Los compuestos solubles en aguas son los principales compuestos que pueden sufrir los procesos fotolíticos en suelos, ya que están débilmente adsorbidos a la superficie de los suelos y presentan baja presión de vapor, por lo que este tipo de compuestos son los que poseen unas características más apropiadas para subir por capilaridad a la interfase suelo-atmósfera, donde tienen lugar los procesos de fotodegradación. Dos plaguicidas que han demostrado tener estas propiedades son napropamida e imazaquin.

Los factores que intervienen en la degradación fotoquímica se pueden clasificar en:

- Los que dependen del plaguicida:
 - Estructura química.
 - Propiedades físicas.
 - Estado en que se emplea.
 - Grado de adsorción. A mayor adsorción, menor será la influencia de esta vía de degradación, pues la luz solar tendrá menos accesibilidad.
- Otros (ambientales):
 - Intensidad y tiempo de exposición del plaguicida a la luz solar.

- Método de aplicación.
- Presencia de catalizadores fotoquímicos, tales como clorofilas, carotenos, compuestos húmicos. En general, las sustancias húmicas y los óxidos de hierro aceleran la fotodegradación, mientras que las arcillas, por el contrario, suelen hacer efecto de pantalla.
- Los que dependen del suelo:
 - pH.
 - Grado de aireación, del que depende la concentración de O₂ en el suelo.

4.1.2. Degradación química

Las reacciones de degradación química más frecuentes son: hidrolíticas, de sustitución y redox, y pueden ocurrir tanto en disolución como catalizadas por la superficie de las partículas del suelo. Los factores más importantes que afectan a los procesos de degradación química son: pH, potencial redox, temperatura y composición de la disolución y de la fracción coloidal del suelo (Cruz-Guzmán, 2007).

La adsorción del plaguicida a los coloides del suelo puede tener un doble efecto ya que puede proteger al plaguicida de la degradación química, o puede potenciarla, como en el caso de reacciones catalizadas por la superficie de los componentes coloidales. Los cationes de cambio de los minerales de la arcilla y el agua de hidratación participan en muchas reacciones de degradación catalizadas por la superficie. Walker y Blacklow (1994) confirmaron la hidrólisis química de la simazina y la atrazina mediante la esterilización del suelo, observando una relación positiva entre el tiempo de vida media de la triazina y la proporción de herbicida aplicado que fue adsorbido por los suelos. Por otra parte, Briggs y Dawson (1970) observaron, en un estudio con 34 suelos, que el pesticida diclobenil mostraba una relación inversa entre el grado de hidrólisis no biológica y el de adsorción.

En general, las reacciones químicas de degradación de pesticidas, salvo en casos puntuales, tienen menos importancia medioambiental que las biológicas, puesto que la tasa de reacción química es más lenta debido a la competición de los oxidantes por la materia orgánica.

La degradación química ocurre principalmente por hidrólisis, por la que se rompe la molécula de plaguicida. Durante la hidrólisis, un compuesto se escinde por contacto con el agua, sufriendo una reacción química en la que una parte de la molécula de la sustancia que reacciona es reemplazada por un grupo OH^- . La acidez del medio ambiente influye considerablemente en este proceso.

4.1.3. Degradación microbiológica

Los procesos de biodegradación se deben fundamentalmente a la microflora del suelo (bacterias y hongos). Hay una gran diversidad de microorganismos degradadores de plaguicidas que se encuentran tanto en los suelos como en los medios acuáticos.

El metabolismo microbiano puede dar lugar desde transformaciones menores que no afectan significativamente a las propiedades químicas o toxicológicas del plaguicida, hasta procesos de mineralización, como es la degradación del plaguicida hasta la obtención de CO_2 , H_2O , NH_4^+ , Cl^- , etc. La tasa de metabolismo puede oscilar entre extremadamente lenta (lo que da lugar a una vida media del pesticida de años) hasta rápida (vida media de días).

La tasa de biodegradación suele aumentar con la temperatura y con el incremento de la humedad del suelo hasta su capacidad de campo, debido a un crecimiento de la población microbiana. Por otro lado, la proporción y extensión de la degradación de plaguicidas por microorganismos puede variar enormemente, dependiendo de factores como la estructura química del plaguicida, el tipo de suelo, el número de microorganismos específicos capaces de degradar un plaguicida en concreto, y otros parámetros medioambientales.

Existe controversia sobre si la adsorción reduce o no la biodegradación. Walker y Thompson (1977) determinaron que la tasa de degradación del linuron se correlacionaba significativamente con el contenido en materia orgánica del suelo, el contenido en minerales de la arcilla, la respiración del suelo y la adsorción por dicho suelo. No obstante, también se produce el efecto contrario, concretamente, el efecto de la materia orgánica en los procesos de biodegradación es doble. Por una parte, al adsorber el plaguicida, reduce la biodegradación (Walker et al., 1989), pero por otra, la materia

orgánica es un sustrato nutritivo para la microflora, por lo que el aumento en la cantidad de nutrientes produce un incremento en la población microbiana y, por tanto, una mayor tasa de degradación de plaguicidas biodegradables. De acuerdo con Scow y Hutson (1992), la adsorción influye en la cinética de la biodegradación, no sólo modificando la concentración del compuesto químico en la disolución de suelo, sino también mediante una inducción directa de las respuestas regulatorias de los microorganismos dependientes de la concentración del plaguicida en el medio. Sin embargo, en algunos casos se ha visto que la toxicidad ha sido el principal factor controlador de la biodegradación (Martins et al., 1998). En estos casos, la adsorción reduciría la concentración del producto químico en la disolución del suelo hasta niveles no tóxicos e, indirectamente, favorecería la biodegradación.

Además de eliminar los plaguicidas de la disolución del suelo, la adsorción afecta a la biodegradación de estos compuestos de una forma adicional. Los microorganismos están también adsorbidos a la superficie del suelo y, una vez adsorbidos, las células pueden alterar su actividad metabólica, que puede ser mayor, igual o menor que la de las células libres en disolución. También la adsorción de nutrientes y factores de crecimiento puede reducir o aumentar el grado de crecimiento microbiano. La mayoría de los plaguicidas que se suelen someter a transformaciones enzimáticas no son utilizados como sustrato único de crecimiento por los microorganismos, sino por el proceso de co-metabolismo. No obstante, existen microorganismos específicos que degradan ciertos tipos de plaguicidas, bien espontáneamente o por adaptación inducida por aplicaciones repetidas.

Las transformaciones enzimáticas de la mayoría de los plaguicidas son generalmente debidas a reacciones de oxidación, reducción o hidrolíticas. Las reacciones hidrolíticas y de oxidación pueden producirse por hongos y bacterias, mientras que las de reducción son reacciones más típicas de bacterias. Las reacciones oxidativas tienen lugar únicamente en presencia de oxígeno, las reductivas en condiciones anaeróbicas (ausencia de oxígeno), y las hidrolíticas en ambas condiciones. Las líneas de estudio de la degradación de plaguicidas van encaminadas hacia una mejor predicción de las cinéticas de degradación, profundizando en el efecto de las prácticas culturales y en el fenómeno de degradación acelerada, así como hacia un mejor aprovechamiento de la degradación

química, fotoquímica y biológica en la remediación de suelos y aguas contaminadas. Fogg et al., (2003) proponen la degradación biótica, en lechos microbianos añadidos al suelo, como posible método de tratamiento de suelos contaminados por empleo abusivo de pesticidas. El uso de estos lechos o *biobeds* también está siendo investigado para la depuración de aguas contaminadas por pesticidas (Díez et al., 2013).

En condiciones ambientales, la degradación puede verse afectada por varios factores, entre ellos:

- Presencia de oxígeno (condiciones aerobias o anaerobias) y nutrientes.
- Tamaño de la población de los microorganismos necesarios, y la adaptación de estos microorganismos.
- Materia orgánica. Cuanto mayor sea el contenido en ésta, más microorganismos habrá.
- Tipo de suelo.
- Humedad.
- Temperatura.
- pH.

Según sea el compuesto y/o el factor dominante, se tendrá una reacción oxidante, reductora, hidrolizadora o de polimerización. Es difícil distinguir las reacciones gobernadas por la actividad microbiana de las puramente químicas, especialmente cuando los procesos son similares, así como los productos de la degradación.

4.1.4. Cinética de degradación de pesticidas

Para cuantificar la tasa de degradación de pesticidas se utiliza la vida media ($t_{1/2}$) o el tiempo de semidesintegración (DT_{50}). Este último mide la cantidad de tiempo que tarda en desaparecer del suelo o del agua el 50% del compuesto de origen debido a su transformación o degradación. Suponiendo que la degradación es un proceso con una cinética de primer orden, se puede calcular a partir de la ecuación:

$$t_{1/2} = \ln 2 / K$$

Donde K es la constante de velocidad. Los valores de $t_{1/2}$ calculados para un plaguicida pueden obtenerse a partir de las numerosas tablas publicadas. Es de destacar que estos

valores, corresponden a medidas realizadas a una temperatura y con un contenido de humedad específico y normalmente con una actividad microbiana óptima. La biodegradación tiende a disminuir en suelos secos y cuando la temperatura baja (debido al descenso de la actividad microbiana). Por esta razón, para un determinado compuesto cabe la posibilidad de poder encontrar un rango de variabilidad de $t_{1/2}$ importante, que en algunos casos puede llegar a alcanzar varios órdenes de magnitud.

El valor de la vida media o del periodo de semidegradación da una idea acerca de la persistencia del plaguicida. Cuando éste resiste los procesos de transformación y, además, no se evapora, será muy persistente, tendrá un periodo de semidegradación muy largo y un alto potencial para contaminar las aguas subterráneas. Esto es particularmente cierto si el plaguicida es muy soluble en agua y no permanece adsorbido en el suelo. En general, los plaguicidas con vidas medias superiores a 2-3 semanas deben ser cuidadosamente evaluados ante la posibilidad de que puedan contaminar los acuíferos. En la tabla 2 se resume la clasificación de los plaguicidas atendiendo a su vida media.

Tabla 2. Clasificación de la degradabilidad en el suelo (transformaciones biológicas y fisicoquímicas).

DT ₅₀ (días)	Clasificación
< 20	Fácilmente degradable
20 – 60	Bastante degradable
60 – 180	Ligeramente degradable
> 180	Muy ligeramente degradable

4.2 PROCESOS DE TRANSPORTE

4.2.1. Erosión

La erosión de la superficie de tierras afectadas por el viento parece ser una causa significativa de transporte de pesticidas a la atmósfera. Los residuos de plaguicidas aerotransportados están asociados con polvo o pueden existir mayormente en fase de vapor. Dependiendo de las condiciones locales atmosféricas y los patrones de

movimiento del viento, tales residuos pueden ser llevados a distancias considerables y retornar al suelo a través del agua de lluvia o nieve. Esta deposición de partículas de polvo es un medio importante de enriquecimiento de plaguicidas en ambientes acuáticos (García-Camero, 2002). De esta forma, la atmósfera puede actuar como reservorio y sumidero de plaguicidas.

4.2.2. Escorrentía

El proceso de escorrentía tiene lugar cuando la precipitación o el riego superan la tasa de infiltración de agua en el suelo (Figura 3). Según Wauchope (1978), las pérdidas de plaguicidas por escorrentía tienen lugar en disolución en el caso de plaguicidas relativamente solubles en agua (con solubilidades $> 2 \text{ mg L}^{-1}$), o con el plaguicida adsorbido a los coloides del suelo, para plaguicidas con solubilidades $< 2 \text{ mg L}^{-1}$.

Los factores más importantes que determinan las pérdidas por escorrentía son las condiciones climáticas, las características del suelo y del plaguicida y las prácticas culturales. La presencia de plaguicidas en las aguas superficiales lejos del lugar de aplicación es un hecho indicativo de este proceso (Cruz-Guzmán, 2007).

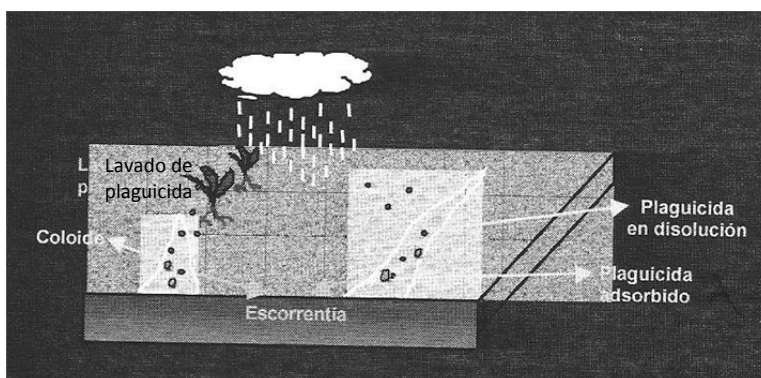


Figura 3. Pérdidas de plaguicidas por procesos de escorrentía.

Cuando las precipitaciones o los riegos se producen en el momento en el que el plaguicida se encuentra en la superficie del suelo, el riesgo de contaminación de aguas superficiales se incrementa. En países como España, donde la mayor parte del agua de consumo procede de pantanos, este problema tiene una gran importancia. La dificultad para predecir este proceso hace que los modelos actuales no puedan estimar de forma absoluta las concentraciones de plaguicida en las aguas de escorrentía, sino más bien

establecen las condiciones que disminuyen las pérdidas y sugieren las medidas más apropiadas para minimizar el proceso, como la incorporación del plaguicida a una cierta profundidad o el empleo de formulaciones de liberación controlada.

4.2.3. Difusión

La difusión es un proceso por el que el material se transfiere por un movimiento molecular al azar causado por la energía térmica de las moléculas, lo que provoca que, gradualmente, las moléculas lleguen a estar distribuidas uniformemente en el sistema. También puede definirse como el movimiento al azar de las partículas de plaguicida desde una zona de alta concentración a otra de baja. La diferencia con el movimiento por flujo de agua es que, en éste, el agua es portadora de los plaguicidas a través de los perfiles del suelo, mientras que en la difusión el plaguicida se distribuye por poros pequeños, agregados, etc. Los factores de los que depende la difusión son:

- *Contenido en agua.* Si hay poca agua, habrá una baja difusión, si bien posteriormente puede aumentar. Esta relación no se cumple siempre, ya que también depende de las propiedades del plaguicida. Por tanto, cuando se cumple esta relación se deduce que la difusión del plaguicida se realiza en solución.
- *Densidad y porosidad.* Suelos más densos tienen menos poros, por lo que la difusión será menor. Además, en este caso, estará más tiempo disponible para la degradación, pudiendo ocurrir ésta antes de que se difunda.
- *Solubilidad del plaguicida.* Cuanto mayor sea ésta, más difícil será la difusión.
- *Presión de vapor del plaguicida.* Cuanto mayor sea, más elevada será su volatilización y, por tanto, también la difusión, ya que se crea un gradiente de concentración.
- *Adsorción.* Cuanto mayor sea, menor será la difusión.
- *Temperatura.* Al aumentar la temperatura se incrementa también la difusión, especialmente en la fase vapor.

Según la Ley de Fick, la ecuación que expresa la difusión lineal:

$$q = -D (dc/dx)$$

Donde q es la cantidad de sustancia transferida por unidad de área y de tiempo, D es el coeficiente de difusión, dc es el gradiente de concentración entre dos puntos y dx es la distancia entre éstos. De esta ecuación se determina que:

- Cuanto mayor sea la diferencia de concentración entre dos puntos, más elevada será la difusión.
- Cuanto más elevada sea la distancia entre dos puntos, menor será la difusión.

El estudio de la difusión presenta una serie de dificultades que se enumeran a continuación:

- Sólo ocurre en ciertas localizaciones del sistema suelo.
- Las sustancias que se difunden frecuentemente también son adsorbidas.
- El coeficiente de difusión depende de las propiedades del suelo.
- La difusión del plaguicida orgánico puede ocurrir a través de la fase vapor y de la fase no vapor.

Por tanto, la información que se puede obtener es cualitativa y no cuantitativa, ya que depende de muchas variables y no todas ellas se pueden medir.

4.2.4. Lixiviación

La lixiviación es el proceso por el cual el agua, procedente de la lluvia o el riego, arrastra o disuelve moléculas de plaguicida dando lugar a un movimiento vertical a lo largo del perfil del suelo, lo que tiene incidencia o implicaciones tanto en la efectividad biológica del plaguicida como en la contaminación de las aguas subterráneas. El riesgo de contaminación de acuíferos y aguas subterráneas por el transporte vertical está determinado fundamentalmente por el balance entre el movimiento vertical, la velocidad de transporte a través del suelo, y su adsorción y degradación a lo largo del perfil del suelo. Estos dos últimos procesos disminuyen el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas (Cruz-Guzmán, 2007). Algunos de los factores más importantes que influyen en la lixiviación de los plaguicidas son los siguientes:

a) Adsorción por los coloides del suelo

Resultados experimentales muestran una relación inversa entre la adsorción y la lixiviación, mientras que una mayor solubilidad favorece la movilidad a lo largo del perfil del suelo (Araki et al., 2003). Los coloides minerales y la materia orgánica son los principales componentes del suelo, en lo que a adsorción se refiere. En los horizontes más superficiales, la materia orgánica del suelo es, por su abundancia, el factor determinante, impidiendo o reduciendo los procesos de lixiviación y, a medida que aumenta la profundidad, son las fracciones minerales, arcillas y óxidos metálicos, las que controlan los procesos de adsorción/desorción. Si se produce el fenómeno de desorción, el plaguicida es devuelto a la disolución del suelo, pudiendo por tanto moverse a lo largo del perfil (Worrall et al., 1999).

El índice de medida del potencial de lixiviación definido por Gustafson (1989), GUS (Groundwater Ubiquity Score), permite clasificar la capacidad de lixiviación hacia aguas subterráneas de un compuesto químico según el efecto combinado de los procesos de degradación y adsorción:

$$\text{GUS} = \log(t_{1/2\text{-suelo}}) \times [4 - \log(K_{\text{COT}})]$$

Donde $t_{1/2\text{-suelo}}$ es la vida media del compuesto en el suelo con cinética de primer orden, y K_{COT} es el coeficiente de adsorción normalizado al contenido en carbono orgánico total (COT).

Una excepción a esta relación directa entre la adsorción y la lixiviación de las moléculas orgánicas es el transporte a través de zonas con flujos preferenciales o macroporos, que permiten al pesticida pasar a grandes profundidades del perfil del suelo sin tener contacto con la matriz del suelo. De Jonge et al. (2000) observaron que el transporte de glifosato, altamente adsorbible, en columnas de suelos inalteradas, estaba fuertemente gobernado por el flujo a través de macroporos; las cantidades lixiviadas en un suelo franco arenoso fueron de 50 a 150 veces mayores que las de un suelo arenoso grueso, a pesar de los bajos coeficientes de adsorción medidos para el suelo arenoso comparados con los del suelo franco arenoso. De igual forma, Cox et al., (1999a) atribuyeron al flujo preferencial a través de macroporos la mayor lixiviación de herbicidas polares en suelos

bajo sistemas de laboreo reducido, frente a sistemas de laboreo tradicional, ya que los coeficientes de adsorción medidos en ambos suelos fueron similares.

La adsorción de pesticidas a coloides móviles del suelo también afecta a la lixiviación mediante mecanismos de transporte facilitado (las moléculas de pesticida adsorbidas a los coloides del suelo pueden ser transportadas hacia el agua superficial o subterránea) (Figura 4). Los coloides en el agua actúan como una fase sólida móvil, que puede adsorber moléculas orgánicas de la misma manera que la fase sólida inmóvil, aumentando así el transporte de contaminantes (McCarthy et al., 1989).

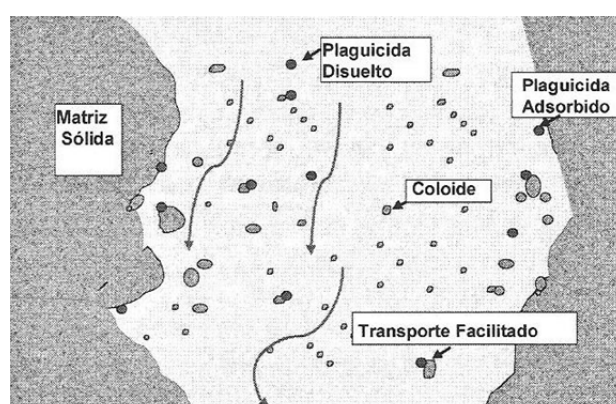


Figura 4. Transporte facilitado de plaguicidas en el suelo

La interacción de las moléculas del pesticida con la materia orgánica disuelta (MOD) también afecta a la lixiviación mediante mecanismos de transporte facilitado. Estas interacciones en disolución han mostrado incrementos en la solubilidad del compuesto, dando lugar a una mayor lixiviación (Graber et al., 2001). Se ha visto como la interacción del pesticida en disolución depende de la naturaleza y fuente de la MOD (Clapp et al., 1996), siendo de particular relevancia en suelos tratados con enmiendas orgánicas (Cox et al., 2001).

b) Características del pesticida

Las principales características del plaguicida que influyen en su grado de lixiviación son las que determinan el grado de retención del plaguicida por los coloides del suelo, es decir, su ionizabilidad, solubilidad en agua, presión de vapor y carácter hidrófobo.

Los herbicidas catiónicos, como es el caso del paraquat y el dicuat, son poco móviles debido a los fuertes enlaces iónicos que forman con el complejo de cambio catiónico de los coloides del suelo.

Herbicidas con propiedades básicas, como las s-triazinas, presentan una movilidad de baja a moderada, que dependerá del pH de los suelos, teniendo en cuenta la relación inversa que existe entre el pH y la adsorción, de modo que la movilidad será mayor en el caso de condiciones neutras o alcalinas que en condiciones ácidas. En cambio, los herbicidas ácidos, como es el imazetapir (Oliveira et al., 2001) son muy móviles debido a su baja adsorptividad, ya que al pH del suelo, (en condiciones normales mayor que su pK_a de 3,9), este herbicida se encontrará cargado negativamente y, por tanto, no será retenido ni por arcillas ni por ácidos húmicos, debido a la repulsión de sus cargas electrostáticas.

Los herbicidas no iónicos poco solubles en agua, como la trifluralina, son muy poco móviles en disolución por su baja solubilidad, pero pueden ser móviles en estado gaseoso, debido a su alta presión de vapor, que conlleva su pérdida por volatilización, y los herbicidas muy solubles, como la hexazinona, son muy móviles debido a su baja adsorptividad (Cruz-Guzmán, 2007).

c) Aporte de agua

La intensidad y frecuencia del aporte de agua, ya sea por lluvia o riego, afectan en gran medida al movimiento y distribución de los plaguicidas en el suelo. En el caso de las lluvias que ocurren poco después de la aplicación de un plaguicida, factores tales como su intensidad, frecuencia, distribución y estacionalidad, tienen una gran influencia en la cantidad de plaguicida lixiviado, ya que la retención aumenta progresivamente con el tiempo de residencia (Wauchope, 1978). De este modo, cuando los plaguicidas se aplican en otoño, el riesgo de lavado y, por tanto, de contaminación, será mayor que si el plaguicida se aplica durante la primavera, ya que en este último caso el plaguicida permanecerá más tiempo en el horizonte superficial, donde su degradación se verá favorecida por las altas temperaturas.

d) Estructura del suelo

El movimiento vertical de los plaguicidas en el suelo tiene lugar a través de macroporos (flujo preferencial), donde predominan los procesos de transporte hidrodinámico y difusión, y lentamente, a través de los microporos, donde predominan los procesos de difusión, adsorción y degradación.

Se ha demostrado que un mismo compuesto puede comportarse de forma diferente en suelos con distinta porosidad (Cox et al., 1997). Novak et al., (2003) indicaron que los principales factores que afectan al transporte del compuesto metolacloro en los suelos estudiados son su macroporosidad (principalmente de suelos arcillosos por la baja porosidad de la matriz) y su comportamiento en las cinéticas de adsorción, que varían según las características fisicoquímicas del suelo.

Según Cox et al. (1997), la estructura del suelo y su porosidad se alteran por prácticas culturales, como la adición de residuos y los sistemas de laboreo de conservación, influyendo, por tanto, estas prácticas en la movilidad de los plaguicidas.

4.2.5. Volatilización

La volatilización consiste en el paso del plaguicida a la fase gaseosa, a través de la cual puede transportarse a lugares muy alejados del lugar de aplicación. Este proceso ocurre principalmente durante la aplicación, y posteriormente afecta al plaguicida que permanece en la superficie del suelo o de las plantas y, en menor proporción, al que está disuelto en la disolución del suelo.

Se estima que la volatilización es la mayor causa de pérdida de los plaguicidas. En algunos casos, se pueden esperar pérdidas por volatilización de hasta el 90% en un periodo de 48 horas. Acree et al., (1963) encontraron que los compuestos volátiles como el aldrín, heptacloro, forato, lindano, epóxido de heptacloro y el dieldrín pueden desaparecer del suelo por evaporación, mientras que el DDT, mucho menos volátil, no lo hace.

La mayor o menor intensidad de este proceso depende de la presión de vapor del compuesto, de manera que los que tienen alta presión de vapor tenderán a volatilizarse,

a no ser que sean muy solubles en agua. Los compuestos más volátiles son eliminados más rápidamente del ambiente, especialmente durante el transcurso de la aplicación.

Los principales factores que influyen en la volatilización son:

- Presión de vapor del plaguicida. Los compuestos con alta presión de vapor tenderán a volatilizarse, excepto que también sean muy solubles en agua.
- Las condiciones climáticas, especialmente el viento y temperatura. A mayor temperatura más rápida será la volatilización. Un aumento de 10°C incrementa cuatro veces la volatilización (Farmer et al., 1972; García-Camero, 2002).
- Movimiento de aire a través del suelo.
- Porosidad del suelo.
- Composición del suelo. Entre los distintos componentes del suelo que influye en la pérdida de plaguicidas por volatilización destaca la materia orgánica. Harris y Lichtenstein (1961) encontraron que la volatilización del aldrín de suelos que contenían elevadas concentraciones de materia orgánica era mucho menor que en los suelos con bajas concentraciones, ya que ésta puede adsorber el aldrín y, por lo tanto, disminuir el residuo disponible.
- Contenido en agua del suelo, humedad relativa del aire y nivel de humedad de la superficie de las plantas.
- Naturaleza del plaguicida.
- Solubilidad del plaguicida.
- Grado de adsorción.

4.2.6. Absorción por plantas y microorganismos

El proceso de absorción por plantas y microorganismos de los plaguicidas presentes en el suelo está supeditado, en gran medida, a la fijación del plaguicida por los coloides del suelo y constituye un importante objetivo de la aplicación de los productos fitosanitarios a los suelos.

Las plantas y microorganismos asimilan plaguicidas acumulándolos y metabolizándolos. Hay una gran variedad de plantas y organismos resistentes a plaguicidas que poseen esta

cualidad porque los metabolizan a compuestos no tóxicos, lo que constituye una vía natural de descontaminación. Por ejemplo, la remolacha azucarera y forrajera, tiene un mecanismo de resistencia para el herbicida metamitrona, consistente en una reacción de desaminación. Este tipo de reacciones puede aprovecharse en su utilización en la biorremediación y en la obtención de plantas resistentes (Cruz-Guzmán, 2007).

Un aspecto de gran actualidad es el fenómeno de degradación acelerada de plaguicidas, que consiste en una degradación rápida, tras repetidas aplicaciones en la misma zona, y es debida a una adaptación de los microorganismos del suelo que da lugar a una metabolización rápida. La degradación acelerada tiene un inconveniente, que es la reducción de la efectividad del plaguicida, que puede ser degradado antes de desarrollar su actividad, si bien este fenómeno también puede aprovecharse en la utilización de microorganismos para la biorremediación de suelos y aguas contaminadas por plaguicidas.

4.2.7. Adsorción

Aunque algunos fenómenos asociados a la adsorción se conocen desde antiguo, los primeros estudios cuantitativos fueron informados por Scheele en 1773, y versaron sobre la retención de gases por carbones y arcillas (Bhatnagar y Sillanpää, 2010). Posteriormente, Lowitz continuó estos estudios utilizando carbón para la decoloración de soluciones de ácido tartárico en 1788. Larvitz en 1792 y por Kehl en 1973 observaron un fenómeno similar con carbones vegetales y animales, respectivamente. En cualquier caso, el término adsorción fue propuesto por Bois-Reymond, aunque fue introducido en la literatura científica por Kayser. Desde entonces, el proceso de adsorción ha sido ampliamente utilizado para retirar solutos de soluciones y gases de la atmósfera.

En concreto, el término adsorción hace referencia a la acumulación de una sustancia en la interfase de dos fases tales como sólido y líquido o sólido y gas. La sustancia que se acumula en la interfase se llama "adsorbato", y el sólido en el cual tiene lugar la adsorción es el "adsorbente" (Bhatnagar y Sillanpää, 2010).

Se entiende por adsorción la fijación de moléculas (adsorbato) en la superficie de un sólido (adsorbente o sustrato).

La adsorción del plaguicida en el suelo consiste en la acumulación del mismo en la interfase sólido-agua o sólido-aire, siendo la desorción el proceso inverso (Cornejo y Jamet, 2000). Puesto que, salvo en casos de extrema aridez, las partículas sólidas del suelo están siempre rodeadas por al menos una fina película de agua, los procesos de adsorción más frecuentes son los que se dan en la interfase suelo-agua. Las fases líquidas y gaseosas del suelo pueden contener los pesticidas en forma disponible para ser degradados o disipados, mientras que se considera a la fase sólida del suelo como la responsable de la acumulación (Gennari y Gessa, 1999). La adsorción es un proceso dinámico por el cual las moléculas están continuamente pasando de la superficie del suelo a la solución y viceversa.

La adsorción a partículas sólidas es un factor importante que determina el grado de movilidad en el suelo de un compuesto. La mezcla del suelo y el contenido en materia orgánica deciden el grado de adsorción.

La retención del plaguicida debida a la adsorción por el suelo no afecta a la cantidad total de éste presente en el suelo, pero puede disminuir e incluso eliminar la cantidad disponible para el transporte. La adsorción juega un papel fundamental en las dinámicas de transporte adventivo-dispersivo, persistencia, transformación y bioacumulación de pesticidas (De Jonge et al., 1996). La adsorción de pesticidas por el suelo es un proceso muy importante porque influye fuertemente en la cantidad de plaguicida aplicado que puede volatilizarse, degradarse o ser lixiviado.

La adsorción depende de las propiedades químicas del plaguicida, pero también juegan un papel muy importante las características del suelo como la textura, contenido en materia orgánica o pH.

4.2.7.1. Factores que influyen en la adsorción

a) Características físico-químicas del plaguicida

Un factor fundamental en la adsorción de los plaguicidas en el suelo es la naturaleza química de la molécula del plaguicida. Las características físico-químicas del plaguicida

pueden indicar su comportamiento en la adsorción. Entre las características más determinantes destacan la estructura, carga, tamaño molecular y solubilidad en agua.

Según Bailey y White (1970), los factores estructurales que determinan el carácter químico de los plaguicidas y, por tanto, su influencia en la adsorción son:

- La naturaleza de los grupos funcionales del compuesto orgánico.
- La posición de los grupos sustituyentes respecto al grupo funcional.
- La presencia y la magnitud de insaturaciones en la molécula, que puede afectar al balance hidrófilo-hidrófobo.

La carga molecular del compuesto orgánico y su distribución son factores a tener en cuenta en el proceso de adsorción. Los compuestos que existen en disolución como cationes son rápidamente atraídos por las superficies con carga negativa de los minerales de la arcilla y sustancias húmicas, al contrario de lo que ocurre con los compuestos aniónicos, que son atraídos por las superficies cargadas positivamente de los óxidos metálicos. En ambos casos pueden adsorberse por enlaces iónicos. La adsorción será proporcional a la densidad de carga y dependerá del pH del suelo (Weber, 1982). En otros casos, la carga puede ser débil, produciéndose entonces una simple polaridad de la molécula y la interacción con la superficie adsorbente puede darse entre dipolos inducidos o permanentes. En disolución acuosa, los compuestos de baja polaridad quedan retenidos preferentemente por la materia orgánica mediante interacciones hidrófobas, ya que las moléculas de agua compiten con más facilidad por las superficies polares.

El tamaño molecular del compuesto orgánico, así como su solubilidad, están muy relacionados entre sí, influyendo ambos en la magnitud del proceso de adsorción del compuesto. Así, el mayor tamaño molecular del compuesto orgánico disminuye su solubilidad en agua, afectando al grado de adsorción de manera variable, ya que la relación entre la solubilidad de un plaguicida y su grado de adsorción no está muy clara. Según Chiou y Kile (1994) existe una relación inversa entre la solubilidad en agua de un compuesto orgánico y su adsorción a la materia orgánica del suelo, pero esta relación variará considerablemente según la polaridad del compuesto. En el caso que se considera la adsorción por los componentes minerales, generalmente más abundantes, esta

relación es la contraria, cuanto más polar y más soluble sea el plaguicida más se adsorberá. Además, el mayor tamaño de la molécula orgánica puede, por un lado, impedir su acceso a sitios de adsorción en el interior de microporos de óxidos metálicos, minerales de la arcilla y otros componentes de los suelos, pero, por otro lado, incrementar las fuerzas de Van der Waals de dispersión, que suelen ser proporcionales al área de contacto.

b) Composición coloidal del suelo

De los distintos minerales del suelo, los componentes de la arcilla, los óxidos metálicos y la materia orgánica (componentes coloidales del suelo), aportan gran parte de la superficie involucrada en los procesos de adsorción.

Cuanto mayor sea la proporción de coloides, más poder de adsorción tendrá el suelo, ya que esta fracción es la más reactiva. Influirá también que esté presente en su composición una mayor o menor proporción de materia orgánica o mineral, así como el tipo de minerales de la arcilla y el de sustancias orgánicas que incluya, ya que los ácidos húmicos presentan una mayor reactividad que los fúlvicos, a pesar de estos últimos poseen más grupos funcionales que los húmicos.

La importancia relativa de cada uno de estos componentes depende, en gran medida, de las características de carga del compuesto a adsorber. La fracción arcilla o coloidal de los suelos se define como aquella que engloba las partículas de diámetro inferior a 2 μm . Por su elevada superficie específica y reactividad superficial, los componentes de la fracción arcilla se consideran los principales responsables de las interacciones que tienen lugar entre la fase sólida del suelo y los compuestos orgánicos que le llegan.

Los componentes coloidales no sólo determinan las propiedades adsorbentes, sino también la mayoría de las propiedades físicas y químicas de los suelos, ya que éstas suelen estar relacionadas con las partículas de pequeño tamaño. La fracción arcilla o coloidal del suelo puede dividirse en dos fracciones fundamentales: los componentes orgánicos y los minerales, que se estudian a continuación.

➤ *Componentes orgánicos*

Los componentes orgánicos de la fracción coloidal del suelo se pueden dividir en dos grandes grupos: sustancias no húmicas y húmicas.

Las sustancias no húmicas son un grupo de compuestos orgánicos formados por glúcidos, proteínas, lípidos, ácidos orgánicos y otros compuestos de bajo peso molecular procedentes de restos de animales y vegetales. Son, por lo general, fácilmente degradados por los microorganismos, lo que hace que el tiempo de vida media de estas sustancias en el suelo sea relativamente corto (Khan, 1980).

Las sustancias húmicas se forman a partir de las no húmicas a través de procesos de biodegradación y de síntesis. Son mucho más estables, por lo que constituyen el grueso de la materia orgánica de la mayoría de los suelos (Khan, 1980), y se caracterizan por tener una estructura química compleja y amorfa, carácter ácido, color oscuro y elevado peso molecular. Se considera que están formadas por un esqueleto fundamentalmente aromático, a base de heterociclos nitrogenados, quinonas, fenoles y ácidos benzoicos, con cadenas alifáticas laterales. Algunos estudios indican que, más que polímeros tridimensionales, las sustancias húmicas son predominantemente lineales con puentes de unión entre diferentes puntos de los tramos lineales (Oades, 1989). En la figura 5 se muestra una estructura hipotética (Stevenson, 1982).

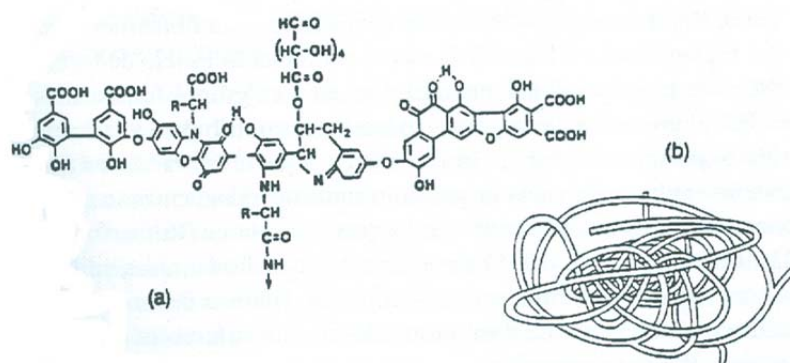


Figura 5. (a) Tramo lineal de la estructura química de un ácido húmico propuesta por Stevenson (1982), (b) Configuración del polímero en solución acuosa según Oades (1989)

La definición de tipo de sustancia húmica generalmente se hace en función de su solubilidad en medio ácido o básico, lo que constituye a su vez el método de separación y

fraccionamiento a partir de los suelos. De acuerdo con este esquema de solubilización las sustancias húmicas se dividen en:

- Ácidos fúlvicos: solubles en medios ácido y alcalino.
- Ácidos húmicos: solubles en medio alcalino e insolubles en medio ácido.
- Huminas: insolubles en ambos.

Estructuralmente, los ácidos húmicos, los fúlvicos y las huminas son muy similares, diferenciándose sólo en el peso molecular y en el contenido en grupos funcionales. La insolubilidad de las huminas parece ser debida a que están fuertemente adsorbidas o enlazadas a componentes inorgánicos del suelo (Khan, 1980). Los grupos funcionales presentes en las sustancias húmicas son muy numerosos y variados e incluyen grupos carboxílicos, carbonilos, hidroxilos, sulfihidrilos, aminos, sulfónicos, etc. Los grupos carboxilos e hidroxilos son los principales responsables de su elevada capacidad de intercambio catiónico, dependiente del pH, así como de su capacidad para acomplejar metales.

Por su naturaleza aromática y contenido en grupos funcionales polares, las sustancias húmicas tienen un doble carácter hidrófobo e hidrófilo, por lo que en disolución acuosa podrían adoptar una conformación esférica (Figura 5) de forma que las regiones hidrófobas quedaran hacia el interior, mientras que la mayoría de los grupos polares quedarían próximos a la periferia (Oades, 1989). Los grupos periféricos polares son responsables del hinchamiento de las sustancias húmicas en disolución acuosa, pudiendo absorber de 2 a 6 veces su propio peso de agua. Existen, no obstante, grupos internos responsables de una cierta capacidad de cambio iónico que ocurre lentamente en comparación con los grupos periféricos (Oades, 1989).

Los compuestos orgánicos apolares interactúan fundamentalmente con las regiones hidrófobas de la materia orgánica del suelo, de forma que la adsorción es menor al aumentar el contenido en grupos funcionales polares. Por el contrario, las regiones hidrófilas contribuyen a la retención de solutos polares, más aun teniendo en cuenta que la saturación en agua de la materia orgánica del suelo en solución aumenta todavía más su polaridad y, por tanto, su compatibilidad con los solutos polares. Rutherford et al.,

(1992) y Almendros (1995) sometieron sustancias húmicas a diferentes reacciones, tales como metilación, acetilación, fijación de amonio, etc., y estudiaron la retención de doce pesticidas por los diferentes compuestos obtenidos. Estos autores comprobaron la participación de los distintos grupos funcionales del ácido húmico en la retención de los plaguicidas ensayados por la disminución en la capacidad adsorbente de la sustancia húmica, tras el bloqueo de sus diferentes funcionalidades.

Los coloides orgánicos del suelo juegan un papel prioritario en los procesos de adsorción, excepto en el caso de solutos polares o suelos con bajos contenidos en materia orgánica, y es frecuente obtener una correlación alta entre adsorción y contenido de materia orgánica (Ferreira et al., 2002), lo que según Chiou et al. (1985) es una consecuencia de la elevada afinidad de las moléculas de agua por las superficies minerales, que quedan por tanto excluidas para la adsorción de compuestos orgánicos. En estos casos, la retención de compuestos orgánicos por la materia orgánica del suelo ocurre por partición o disolución del soluto en la materia orgánica, más que por adsorción o interacción específica en la superficie. El soluto se reparte entre la solución del suelo y la materia orgánica, igual que lo harían entre dos líquidos inmiscibles de diferente polaridad; lo anterior da lugar a isothermas de adsorción lineales hasta concentraciones de soluto relativamente altas. Los bajos calores de adsorción, la ausencia de competitividad en la adsorción y los pequeños valores de superficie específica de la materia orgánica obtenidos por adsorción de N₂, apoyan esta teoría de retención por partición (disolución) frente a la adsorción superficial (Rutherford et al., 1992).

➤ *Componentes minerales*

La fracción coloidal inorgánica del suelo está compuesta en su mayor parte por minerales de la arcilla o filosilicatos y por óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos metálicos, fundamentalmente de Fe, Al y Si. El término "arcilla", generalmente se refiere a material inorgánico de tamaño menor de 2 µm, mientras que "mineral arcilla" se refiere a un tipo específico de minerales que se encuentran en la fracción de tamaño arcilla (< 2 µm) de los suelos.

Los minerales de la arcilla son silicatos laminares cuya estructura se puede derivar de la unión de unidades tetraédricas Si-O y unidades octaédricas Al-(O, OH) o Mg-(O, OH). Capas bidimensionales de tetraedros condensan con capas bidimensionales de octaedros, dando lugar a láminas tridimensionales cuyo apilamiento origina la estructura global del mineral.

Los minerales de la arcilla están dotados de unas propiedades coloidales muy marcadas, debido al pequeño tamaño de sus partículas. Están caracterizados por su alta superficie específica, que varía desde $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para partículas con diámetro esférico próximo a los límites superiores establecidos para la arcilla ($2 \mu\text{m}$), a $880 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para la montmorillonita y vermiculita, que tienen superficies internas accesibles al agua, electrolitos y algunos compuestos orgánicos, como pueden ser los plaguicidas. En algunos casos, al ponerse en contacto con el agua las unidades estructurales laminares pueden sufrir una expansión o hinchamiento. La carga laminar negativa se origina por sustituciones isomórficas en las láminas de los cationes de mayor carga por otros de menor carga, generalmente aluminio en lugar de silicio y magnesio. Está compensada por cationes intercambiables con la disolución del suelo próximo a la superficie de las arcillas. La tabla 3 recoge las superficies específicas y capacidades de cambio catiónico (CCC) de algunas de estas arcillas (Cruz-Guzmán, 2007).

Tabla 3. Capacidad de cambio catiónico (CCC) y superficie específica de algunos componentes de la fracción coloidal inorgánica del suelo (Bailey y White, 1970)

Mineral	CCC (meq/100g)	Superficie (m^2/g)
Vermiculita	100 - 150	600 - 800
Montmorillonita	80 - 150	600 - 800
Illita	10 -40	65 -100
Caolinita	3 - 15	7 -30
Óxidos+hidróxidos	2 -6	100 - 800

c) Propiedades de la disolución

Es importante tener en cuenta el efecto del pH y de la fuerza iónica de la disolución. El pH de la disolución del suelo determina no sólo la carga superficial de los componentes con carga variable del suelo, sino también la ionización de compuestos orgánicos con

propiedades ácidas o básicas. Por otro lado, un aumento de la fuerza iónica puede disminuir la adsorción, debido a la competencia entre el soluto y los iones en disolución, por los sitios de adsorción. Según Calvet (1989), los datos de la bibliografía muestran que en el caso de las moléculas neutras el efecto es más variable.

d) Otros factores

➤ *Saturación en base de los coloides del suelo*

Se refiere a la capacidad de cambio catiónico. Si los sitios potenciales de ocupación ya están ocupados por cationes alcalinos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+), la adsorción del plaguicida resultará menos probable. También influye la naturaleza del catión de cambio, ya que dependiendo de ella serán más o menos sustituibles.

➤ *Relación entre sólido y disolución*

La relación sólido-disolución utilizada en los experimentos de adsorción puede fijarse para intentar simular unas determinadas condiciones naturales o bien puede ser una necesidad experimental. Sin embargo, distintos autores han comprobado que la relación sólido-solución influye en la magnitud de la adsorción (Cox et al., 1992). Así, una disminución de esta relación generalmente provoca un aumento de la adsorción, atribuido a una mayor dispersión de los agregados del suelo.

➤ *Temperatura*

El efecto de la temperatura en la adsorción es una medida de la fuerza de interacción entre el soluto y la superficie; a mayor fuerza de enlace, más elevada es la influencia de la temperatura. Los procesos de adsorción son exotérmicos (Clark, 1974; Zhang et al., 2012), por lo que un aumento de la temperatura produce una disminución de la adsorción. El comportamiento contrario puede ser debido a que el aumento de temperatura da lugar a la aceleración de los procesos de "adsorción lenta", si bien esto es una consecuencia de una medición de la adsorción para una situación que no es la de verdadero equilibrio termodinámico (Hamaker y Thompson, 1972). Por otra parte, la temperatura afecta a la solubilidad de los plaguicidas, afectando por tanto indirectamente a la adsorción.

➤ *Contenido en humedad del suelo*

El contenido en humedad del suelo tiene una gran importancia en el grado de adsorción y en la bioactividad de los plaguicidas, tanto en fase de vapor como en la acuosa. En general, la adsorción aumenta al disminuir el contenido en agua del suelo (Calvet, 1989). La disminución del contenido de humedad del suelo también puede afectar a la solubilidad del plaguicida (Bailey y White, 1970), afectando por tanto a la adsorción. Según Chiou y Shoup (1985), dependiendo de la humedad del suelo, los constituyentes minerales y orgánicos se comportan de forma diferente en la retención de los compuestos orgánicos. Según estos autores, en suelos secos la adsorción de compuestos orgánicos es debida principalmente a los componentes minerales, mientras que en suelos húmedos es la materia orgánica la que juega el papel más importante. La humedad del suelo determina la solubilidad del plaguicida y la competencia de éste con el agua por los sitios de adsorción. Bajo condiciones de elevada humedad, la adsorción de los plaguicidas en el suelo es baja porque las moléculas de agua desplazan a las del plaguicida de los lugares de adsorción. Por ejemplo, cuando se añade agua a los suelos que contienen aldrín, dieldrín o endrín adsorbidos, estos compuestos se liberan (Weber, 1982).

4.2.7.2. Tipos de adsorción

Existen distintos tipos de adsorción. Según el valor y la naturaleza de la energía de la unión adsorbente/adsorbato, se distingue la adsorción química y la física. Los criterios para distinguir una de otra se resumen en la tabla 4. La adsorción física, asociada con las fuerzas de Van der Waals, es reversible, denominándose desorción al proceso contrario, o sea, de separación del adsorbato de la superficie adsorbente (Bhatnagar y Sillanpää, 2010). Así ocurre que un gas físicamente adsorbido puede ser desorbido de un sólido aumentando la temperatura y reduciendo la presión. Sin embargo, la quimisorción, en la que el adsorbato se une al adsorbente por medio de enlaces químicos primarios, es un proceso irreversible.

Las fuerzas de atracción responsables de la adsorción pueden ser de diferentes tipos y se clasifican en función de mecanismos de adsorción. Cornejo y Hermosín (1996) distinguen entre mecanismos favorecidos por cambios de entalpía del sistema y mecanismos cuya

principal fuerza impulsora es el aumento de la entropía (Tabla 5). Varios mecanismos pueden operar simultáneamente, dependiendo de la naturaleza de la superficie y del compuesto a adsorber.

Tabla 4. Tipos de adsorción y características de cada una de ellas.

CRITERIO	ADSORCIÓN QUÍMICA	ADSORCIÓN FÍSICA
Naturaleza de la interacción	Uniones fuertes (gran afinidad adsorbente-adsorbato)	Uniones débiles (fuerzas de Van der Waals)
Cantidad adsorbida	Determinada por el número de puntos de la superficie (monocapa)	Posibilidad de superposición de múltiples capas de átomos adsorbidos
Características de la superficie	Heterogénea: los sitios de adsorción no son equivalentes desde el punto de vista energético	Más o menos homogénea
Características del fenómeno	Específico	No específico
Características de la adsorción	No sobrepasa los 50 KJ/mol.	De 100 a 1000 KJ/mol
Velocidad de la adsorción	A veces lenta debido a la gran barrera de la energía de activación	Rápida, excepto si hay una difusión a través de los poros
Reversibilidad del fenómeno	Limitada	Muy marcada
Movilidad de las especies adsorbidas	Limitada	Muy grande
Influencia de la temperatura	Débil, y a veces favorece la activación sucesiva de la superficie	Disminuye conforme aumenta la temperatura

Tabla 5. Mecanismos de adsorción relacionados con los cambios de Entalpía y Entropía.

Mecanismos relacionados con	
Cambios de Entalpía (ΔH)	Cambios de Entropía (ΔS)
Fuerzas de Van de Waals	Interacción hidrofóbica
Enlaces de Hidrógeno	
Transferencia de cargas	
Enlace iónico	
Cambio de ligando	

4.2.7.3. Estudio de la adsorción

Para estudiar la adsorción de un plaguicida en un suelo se utilizan dos técnicas de laboratorio: experiencias en "batch" (o en lotes) y experiencias en columnas.

Las experiencias en "batch" se diseñan para estudiar el equilibrio de adsorción en una suspensión de suelo agitado continuamente. Con esta situación se asume un modelo físico de un sistema de partículas de suelo completamente disperso, donde toda la

superficie de las partículas está expuesta y disponible para la interacción con los contaminantes. Estas experiencias se llevan a cabo sobre suspensiones de suelo, preparadas al mezclar el suelo con varias disoluciones del plaguicida objeto de estudio a diferentes concentraciones, establecidas para evaluar la capacidad del suelo para adsorber la mayor cantidad de contaminante posible.

Se realiza una agitación de las muestras a temperatura constante; se separan por centrifugación las fases líquida y sólida y se determina la concentración en equilibrio del plaguicida en la fase líquida.

Las experiencias en "batch" no son totalmente representativas de las condiciones naturales ya que representan las condiciones de un sistema cerrado y ofrecen a la adsorción la mayor superficie específica posible y, por tanto, la máxima posibilidad de interacción. Además, la velocidad de flujo puede asimilarse a flujo nulo, de manera que en estas condiciones puede esperarse el máximo grado de adsorción.

Para reflejar mejor las condiciones que se dan en el campo, se utilizan columnas de suelo. En este caso se pueden controlar y modificar las condiciones de flujo usando una bomba de inyección. Estos experimentos permiten investigar el comportamiento de los plaguicidas a diferentes concentraciones y velocidades de flujo, pudiendo simular los efectos producidos durante los procesos de recarga de los acuíferos.

Esta técnica, conocida como experimentos en columnas empaquetadas (*miscible column experiments*), ha sido ampliamente utilizada para obtener datos de cinética de reacciones y ha sido desarrollada para evitar los principales problemas que tienen las experiencias en "batch", que son:

- Elevada relación suelo/disolución.
- Acumulación de productos y especies desorbidas en un sistema cerrado que puede inducir reacciones secundarias.
- Puede producir incremento de la superficie específica.
- Puede dar lugar a suspensiones no uniformes y no evita transferencias de soluto por procesos de difusión.
- Se ven afectados el muestreo y la separación de fases.

Los métodos con flujo (columnas) son sistemas abiertos en los que el soluto es continuamente añadido y/o extraído. En estos métodos la fase sólida reacciona con una mayor masa de soluto, pero con una relación suelo/disolución más pequeña. En este sentido, proporciona una mejor representación del transporte de solutos en condiciones de campo, de manera que permiten investigar el proceso de adsorción en condiciones de no equilibrio y pueden modificarse la velocidad de flujo y las concentraciones del soluto. Las pruebas de laboratorio en columnas como los test de lixiviación en columnas de suelo permiten investigar, en tiempo real, el comportamiento de lixiviación de materiales granulares, recolectando varias fracciones eluidas en una relación sólido/líquido definida. Los parámetros que pueden influir en los resultados de la prueba son: tamaño de grano del material investigado, porosidad del material empaquetado en la columna y velocidad de flujo del eluyente a través de la columna, es decir, el tiempo de contacto entre el eluyente y el material. Dado que los suelos se tamizan normalmente a tamaños de granos inferiores a 2 mm, el efecto del tamaño de grano es menos relevante para este tipo de material. El tiempo de contacto y la velocidad de flujo no son independientes, sino que están conectados.

El objetivo de los estudios en columnas es hacer pasar agua que contenga un contaminante, opcionalmente junto con un trazador, a través del material del acuífero contenido en una columna, evaluar su movimiento y caracterizar el modelo teórico de comportamiento. El contaminante que pasa se recoge, se analiza y se representa en una gráfica. Con ello se obtiene la información necesaria para la predicción del comportamiento de la sustancia en estudio, conocido el conjunto de factores que intervienen y su influencia en el movimiento y persistencia de los compuestos del suelo. Del ajuste de los parámetros del modelo se extrae información sobre los mecanismos que rigen la interacción del soluto con el medio, para predecir su comportamiento. Con la aplicación de programas de simulación se obtiene un conocimiento más exhaustivo de los procesos de transferencia y su significado físico.

La causa principal que hace que sea necesario el estudio de adsorción de pesticidas mediante columnas de suelo es que el movimiento de éstos a través del suelo es complejo, porque existen muchas variables que condicionan el movimiento de un

plaguicida hacia las zonas profundas del suelo. Dicha complejidad es la que ha conducido al divorcio existente entre los datos estimados de lixiviado de plaguicidas y los valores observados. Para evaluar el transporte de los plaguicidas son habituales los estudios de movilidad de éstos en parcelas experimentales y de cinética de degradación en laboratorio a través de una columna de suelo.

Es importante destacar, como hecho habitual, que los productos químicos se mueven frecuentemente en el suelo y el agua de una forma más errática e impredecible que la determinada a través de estudios experimentales, porque los materiales geológicos son heterogéneos. La mayor parte de las críticas establecidas a los estudios experimentales se basan en la escala de trabajo utilizada para analizar el transporte, la variabilidad espacial de los parámetros hidrológicos del medio natural y las condiciones en las que se lleva a cabo la experimentación, que conducen a que los resultados obtenidos no sean comparables a los observados. No obstante, dado el alto esfuerzo y los elevados costes, los estudios en lisímetros están limitados para investigaciones especiales bajo condiciones de campo y no se recomiendan para otras aplicaciones de rutina, mientras que las pruebas en columnas alcanzan un compromiso más razonable entre coste-esfuerzo y proximidad a las condiciones reales de campo (Kalbe Ute et al., 2014). Debido a ello, para esta Tesis Doctoral se ha escogido el empleo de columnas de suelo, en lugar de realizar un estudio de campo, porque la realización de ensayos de laboratorio permite caracterizar y definir parámetros de transporte en condiciones controladas, que son difícilmente evaluables en situaciones reales.

Isotermas de adsorción

La medida de la adsorción de plaguicidas por suelos y sus componentes suele llevarse a cabo mediante la obtención de isotermas de adsorción, que se miden experimentalmente en el laboratorio haciendo interaccionar cantidades conocidas de adsorbente con disoluciones con diferentes concentraciones iniciales de plaguicida, a una temperatura determinada. Las isotermas de adsorción resultantes representan la cantidad de plaguicida adsorbido (Q_e) frente a su concentración en la disolución de equilibrio (C_e). De acuerdo con Giles et al. (1960), las isotermas de adsorción de contaminantes se pueden

clasificar en 4 clases principales, dependiendo del tramo inicial de la curva. Según estos autores, la forma de la isoterma está relacionada con el mecanismo de adsorción, la naturaleza de la molécula a adsorber y de la superficie adsorbente. En la figura 6 se muestran las 4 clases principales de isotermas de adsorción.

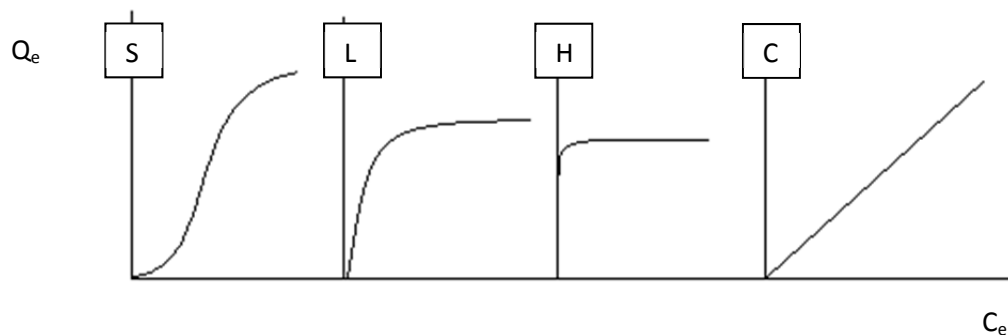


Figura 6. Tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de Giles et al., (1960).

- Isotermas tipo S.

La curvatura inicial indica que la adsorción está facilitada a elevadas concentraciones de soluto. Suelen darse cuando hay una interacción específica entre el soluto y el adsorbente y cuando existe una moderada atracción entre las moléculas adsorbidas o cuando las moléculas de soluto y las de disolvente compiten por los sitios de adsorción del adsorbente. La adsorción del herbicida 2,4-D en óxidos de Fe da lugar a isotermas tipo S, lo que se ha atribuido a interacciones entre los anillos aromáticos de las moléculas adsorbidas de 2,4-D (Celis et al., 1999).

- Isotermas tipo L.

La curvatura inicial de la isoterma indica que a medida que transcurre la adsorción aumenta la dificultad para que las moléculas de soluto encuentren sitios de adsorción vacantes. No suele haber fenómenos de competencia entre el soluto y el disolvente por los sitios de adsorción, por lo que a menudo se habla de adsorción específica. La adsorción del herbicida atrazina al mineral de la arcilla montmorillonita ocurre con isotermas tipo L (Celis et al., 1997).

- Isotermas tipo H:

Se consideran un caso especial de las isotermas tipo L, en la que el soluto tiene tan alta afinidad por el adsorbente que para disoluciones diluidas la adsorción es total. Es poco habitual y suele darse para adsorbatos de alto peso molecular como micelas iónicas o especies poliméricas. Ejemplos de estas isotermas son interacciones entre cationes orgánicos y arcillas o ácidos húmicos, como es el caso de la adsorción de cationes orgánicos de elevado peso molecular en superficies con carga negativa de los componentes de los suelos (Calvet, 1989).

- Isotermas tipo C o de reparto constante:

Se caracterizan por presentar una relación lineal entre la cantidad de soluto adsorbido y la concentración del mismo en la disolución de equilibrio. Debido a que es el tipo de curva que se obtiene para el reparto de un soluto entre dos disolventes inmiscibles, algunos autores utilizan el término de partición o reparto del soluto entre el adsorbente y la disolución (Rutherford et al., 1992). La adsorción de plaguicidas no iónicos en la materia orgánica, suelos orgánicos y sustancias húmicas purificadas ocurre a menudo con isotermas tipo C. Con la mayoría de los compuestos químicos, en un estrecho rango de bajas concentraciones, se obtiene este tipo de isotermas en cualquier adsorbente.

Modelización de las isotermas de adsorción

Para representar numéricamente las isotermas de adsorción de los plaguicidas, éstas suelen ajustarse a ecuaciones matemáticas o modelos de adsorción, entre las cuales destacan las de Freundlich y de Langmuir, siendo el uso de la primera el más extendido en la literatura científica.

La ecuación de Freundlich relaciona la cantidad de soluto adsorbido con la concentración en equilibrio existente en disolución.

Se puede expresar como:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{n_f},$$

o como su expresión logarítmica:

$$\log Q_e = \log K_f + n_f \cdot \log C_e$$

En estas expresiones Q_e es la cantidad de soluto adsorbida a la concentración de equilibrio C_e , mientras que K_f y n_f son constantes características que pueden obtenerse del ajuste lineal de los datos de $\log Q_e$ frente a $\log C_e$.

El valor absoluto de K_f coincide con la cantidad de soluto adsorbido para una concentración de equilibrio $C_e = 1$, por lo que se considera como una medida de la capacidad de adsorción del sólido para el soluto en cuestión.

El parámetro n_f coincide con la pendiente de la representación lineal de $\log Q_e$ frente a $\log C_e$ y se considera una medida de la intensidad de la adsorción.

Los valores de K_f pueden usarse para comparar la capacidad de adsorción de diferentes sistemas adsorbente-adsorbato siempre que las condiciones experimentales hayan sido las mismas (Bowman y Sans, 1985) y los valores de n_f sean similares, pero es importante que el valor de $C_e = 1$ esté dentro o cerca del intervalo de concentraciones experimentales (Hermosín y Cornejo, 1987).

Cuando $n_f = 1$ la ecuación de Freundlich se expresaría:

$$Q_e = K_f \cdot C_e,$$

es decir, la condición de linealidad entre Q_e y C_e se cumple y K_f coincide con el coeficiente de distribución K_d , que se define como el cociente entre Q_e y C_e para una concentración inicial dada y, en este caso, sería independiente de la concentración.

Cuando n_f es distinto de 1, el error inducido al asumir una relación lineal entre Q_e y C_e depende del valor de n_f y de la concentración. A medida que n_f se aleja de la unidad las diferencias entre K_f y K_d se hacen mayores, especialmente para valores de C_e muy diferentes a 1 (Hamaker y Thompson, 1972; Green y Karickhoff, 1990).

Al contrario que la ecuación de Freundlich, la de Langmuir está basada en una serie de consideraciones teóricas. Fue inicialmente desarrollada para la adsorción de gases en sólidos y parte de la premisa de que la superficie del adsorbente posee un número fijo de sitios de adsorción, siendo la energía de adsorción para todos ellos constante e independiente del recubrimiento superficial. Además, cada sitio puede ser ocupado por

una sola molécula de adsorbato y no existe interacción entre las moléculas adsorbidas, por lo que la máxima adsorción corresponde a una monocapa sobre la superficie. En términos de concentración, la ecuación de Langmuir puede expresarse:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m \cdot K}$$

donde Q_e es la cantidad de soluto adsorbido a la concentración de equilibrio C_e , Q_m representa la cantidad de adsorbato correspondiente a una monocapa sobre la superficie, y K es una constante que depende de la energía de adsorción e informa de la afinidad del adsorbente por el adsorbato. Los valores de Q_m y K pueden obtenerse del ajuste lineal de los datos C_e / Q_e frente a C_e .

4.2.7.4. Predicción de la adsorción

La predicción de la adsorción de un plaguicida en un medio determinado es importante para conocer el destino final del contaminante, el grado de impacto ambiental y las posibles técnicas de prevención y descontaminación a utilizar.

Una alternativa para la caracterización experimental de la adsorción, para una determinada combinación pesticida-suelo, es el uso de procedimientos de estimación basados en correlaciones previamente observadas entre la adsorción y propiedades del suelo fácilmente medibles. Estas estimaciones de la adsorción también pueden suministrar una valiosa información en la predicción de cambios en la adsorción, como consecuencia de variaciones espaciales y temporales de las propiedades del suelo. Por ejemplo, Oliveira et al. (1999) identificaron dos patrones distintos para la adsorción de imazetapir en el campo: para áreas con $\text{pH} > 6,25$ y $K_d < 1,5$, la variación de K_d dependía principalmente del pH, y para áreas con $\text{pH} < 6,25$ y $K_d > 1,5$, de otras propiedades del suelo, como el contenido en carbono orgánico. A continuación se describen ejemplos de propiedades fisicoquímicas que han sido correlacionadas con la adsorción de compuestos orgánicos en el suelo:

- **Contenido en carbono orgánico**

La aproximación más aceptada para la estimación de la adsorción a partir de las

propiedades del suelo es la que asume que la adsorción de compuestos orgánicos no polares está relacionada directamente con el contenido en carbono orgánico del suelo. Esta aproximación está basada en el hecho de que, salvo cuando el contenido en carbono orgánico es muy bajo, la adsorción de muchos compuestos orgánicos apolares ocurre principalmente en la materia orgánica del suelo (Koskinen y Harper, 1990). En un buen número de estudios (Grathwohl, 1990; Rutherford et al., 1992; Bintein y Devillers, 1994) se ha discutido la influencia de la materia orgánica de suelos y sedimentos en el comportamiento de la adsorción de químicos orgánicos.

El coeficiente de adsorción K_d se relaciona generalmente con la fracción de carbono asociado con el adsorbente para dar un coeficiente de partición con el carbono orgánico. Hamaker y Thompson (1972) introdujeron una relación basada en el contenido de carbono orgánico del suelo para el análisis de las constantes de adsorción:

$$K_{oc} = K_d / f_{oc}$$

donde el coeficiente de adsorción normalizado al contenido en carbono orgánico (K_{oc}) se obtiene dividiendo el coeficiente de distribución de la adsorción (K_d) por el contenido en carbono orgánico del suelo (f_{oc}). El uso de K_{oc} se ha tenido en cuenta desde su introducción en el estudio de los pesticidas, en la década de los sesenta del siglo pasado (Green y Karickhoff, 1990). Este parámetro asume que los componentes minerales del suelo no son significativamente activos en el proceso de adsorción, y que su utilidad dependerá en gran medida del compuesto, el nivel de carbono orgánico y la naturaleza de la materia orgánica (Ahmad et al., 2001). Pusino et al. (1992) observaron una reducción en la variación de las constantes de adsorción del metolaclor desde 17 a 4 cuando normalizaron la adsorción al contenido en carbono orgánico del suelo. También observaron una disminución en los valores de K_{oc} tras la reducción del contenido en materia orgánica del suelo por tratamiento con H_2O_2 , mostrando el papel de la materia orgánica en la adsorción del herbicida metolacloro. Por el contrario, Celis et al. (1997) observaron un aumento en los coeficientes de adsorción de herbicidas polares con la peroxidación, lo que indica una mayor contribución de las superficies minerales cuando se elimina la materia orgánica. La alta contribución de las superficies minerales en la adsorción de los pesticidas en el suelo es una razón de la variabilidad de los valores de K_{oc} .

Las variaciones en los valores de K_{oc} entre suelos también pueden indicar que la naturaleza de la materia orgánica afecta a su capacidad adsorbente. La materia orgánica del suelo es heterogénea en su naturaleza. Ahmad et al. (2001) estudiaron la composición estructural de la materia orgánica de 27 suelos con diferentes vegetaciones y zonas ecológicas de Australia y Pakistán, y observaron que la variación en los valores de K_{oc} de los pesticidas carbaril y fosadona podría explicarse solamente si se tenían en cuenta las variaciones en el componente aromático de la materia orgánica del suelo. Por otro lado, se ha de tener en cuenta que al utilizar los valores de K_{oc} , obtenidos a partir de suelos con bajos contenidos en materia orgánica, con los de suelos con altas cantidades de materia orgánica, pueden producirse estimaciones mayores o menores a la realidad.

- **Contenido en arcilla**

La fracción mineral del suelo puede contribuir significativamente al proceso de adsorción en los casos de compuestos altamente polares o iones orgánicos, así como para suelos con bajo contenido en carbono orgánico (Sheng, 2001). Se han realizado esfuerzos para incluir esta contribución en los procedimientos de estimación de la adsorción. Así, Hermosín et al., (2000) sugirieron el uso del coeficiente de adsorción normalizado al contenido en arcilla, $K_{arcilla} = K_d / f_{arcilla}$, donde $f_{arcilla}$ representa la fracción arcillosa del suelo (la suma de los componentes inorgánicos y orgánicos presentes en la fracción $<2 \mu\text{m}$). Mostraron que, para muchos pesticidas polares, iónicos e ionizables, ocurría un descenso en el coeficiente de variación desde K_d (o K_f) a $K_{arcilla}$. Este hecho indica el comportamiento más homogéneo de la fracción arcilla en la adsorción del pesticida comparándolo con el del suelo en su totalidad. Debería tenerse en cuenta que los procedimientos de estimación de la adsorción basados en la capacidad adsorbente de la fracción mineral del suelo, requieren un cierto conocimiento de la naturaleza de los minerales presentes en el suelo (filosilicatos expansibles/no expansibles, óxidos metálicos), porque algunos componentes minerales pueden ser considerablemente más adsorbentes que otros.

La predicción de la adsorción a partir de la composición coloidal es aún más compleja si se tiene en cuenta que los procesos de asociación entre los diferentes componentes del suelo pueden alterar en gran medida la capacidad adsorbente de los componentes

individuales. Celis et al. (1998) observaron una reducción del 60% en la capacidad adsorbente de la materia orgánica por su asociación con óxidos de Fe para los herbicidas atrazina y simazina, mientras que los recubrimientos superficiales de Fe duplicaban la capacidad adsorbente de la montmorillonita para estos herbicidas, a pesar de no ser adsorbidas las s-triazinas por el óxido de Fe puro.

- **Contenido en Materia orgánica soluble (MOS)**

En suelos minerales, las principales superficies adsorbentes normalmente disponibles para los plaguicidas son la materia orgánica del suelo, arcilla, óxidos e hidróxidos. La materia orgánica soluble (MOS) puede dividirse en una fracción sólida y otra disuelta en agua, pudiendo asociarse las dos con los pesticidas. La distribución de la asociación de los plaguicidas entre estas dos fracciones puede afectar significativamente la adsorción y movilidad de los plaguicidas en el suelo. La MOS es compleja, y se ha descrito como una red tridimensional basada en carbono que permite la inclusión de solutos de diversos tamaños y formas en los sitios hidrófobos. La adsorción de los plaguicidas en la MOS debería disminuir su transporte en el perfil del suelo. Por el contrario, se ha demostrado que la materia orgánica disuelta (MOD) se mueve a través del perfil del suelo en ausencia de caminos preferenciales. En consecuencia, la formación de complejos entre MOD y las moléculas de plaguicidas podría fomentar la solubilidad de estos plaguicidas en solución. Así, la materia orgánica presente en efluentes de aguas residuales y en compost de lodos de depuradoras, por ejemplo, puede tener efectos dobles en la adsorción debido a la formación de complejos orgánicos con los contaminantes o bien compitiendo con ellos por los sitios de adsorción disponibles, lo que puede conllevar un aumento de la movilidad de estos contaminantes en el suelo (Mudhoo y Garg., 2011).

- **Coefficiente octanol-agua**

En química ambiental se utiliza el coeficiente octanol-agua (K_{ow}), definido como la relación de concentraciones de un compuesto entre el octanol y el agua, como un indicador del grado de hidrofobicidad de cada compuesto, y advierte de su capacidad para acumularse en los organismos vivos y su potencial de adsorción sobre la materia

orgánica de los suelos (compuestos húmicos y fúlvicos). Los pesticidas con valores de K_{ow} elevados (superiores a 4) tienen un potencial de bioacumulación muy alto, tratándose por tanto de compuestos que pueden llegar a transferirse a lo largo de las cadenas tróficas.

Para concluir, se puede afirmar que, en líneas generales la estabilidad y comportamiento de los plaguicidas en el medioambiente vienen condicionados por una serie de factores, muchos de ellos interrelacionados, de manera que no puede definirse un único parámetro como responsable de su destino final en el medio ambiente.

5. FUENTES DE EXPOSICIÓN A PLAGUICIDAS

A pesar de los beneficios en la producción agrícola y del hecho de que los plaguicidas han ayudado a combatir enfermedades humanas y animales, como la malaria, la fiebre amarilla, el dengue y numerosas parasitosis, el uso continuo y desaprensivo de agrotóxicos y la ausencia de normas efectivas de prevención, han determinado la aparición de problemas que inciden sobre la salud humana y la supervivencia de numerosas especies.

Simultáneamente con el aumento del uso de plaguicidas, crecieron muy significativamente los accidentes y enfermedades asociadas con dichas sustancias. Según datos de la OMS (Organización Mundial de la Salud), anualmente se intoxican dos millones de personas por exposición directa o indirecta a plaguicidas. De ese total, las 3/4 partes de afectados pertenecen a los países subdesarrollados, donde se utiliza el 25% de la producción mundial de plaguicidas.

Aunque los pesticidas se han diseñados para ofrecer una alta especificidad de acción, su uso genera innumerables efectos indeseados como la generación de organismos resistentes, la persistencia ambiental de residuos tóxicos, la contaminación de recursos hídricos, y la degradación de la flora y fauna. Al aparecer resistencia en la especie a combatir, se requiere el incremento de las cantidades necesarias de pesticida o la sustitución por agentes más tóxicos, para lograr controles efectivos.

Asimismo, la aplicación sistemática de plaguicidas altera a los equilibrios existentes en las cadenas tróficas al causar la desaparición o disminución de los enemigos naturales de muchas plagas, de descomponedores de materia orgánica, de incorporadores de

nitrógeno y de otras especies vitales para el medioambiente, como por ejemplo los polinizadores. Además de destruir recursos genéticos y farmacológicos conocidos y otros aún no desvelados, el empobrecimiento de la biodiversidad puede conducir a la proliferación de las especies antagónicas de las extinguidas, provocando nuevos desequilibrios ecológicos y nuevas plagas.

Los efectos nocivos de los pesticidas sobre los organismos vivos dependen de muchos factores, entre ellos se encuentran el tipo de pesticida, la forma química de la molécula activa, el tipo de formulación (sólido, líquido o gas), los medios de aplicación (pulverización, dispersión, etc.), las condiciones de empleo, la dosis y el tiempo de exposición. Pero el principal factor que condiciona los efectos de estos productos es el modo de penetración en el organismo (García-Camero, 2005).

5.1 VÍAS DE PENETRACIÓN EN EL ORGANISMO

Las sustancias tóxicas pueden penetrar en el cuerpo mediante ingestión, inhalación y absorción dérmica. En el trabajo con pesticidas el riesgo asociado con estas tres rutas depende del propósito y la manera como se use el producto, la formulación que se emplee y las propiedades físicas y químicas del propio compuesto. No obstante, respecto de otros productos químicos, debe destacarse la relativa importancia del riesgo debido a la posible absorción dérmica (Sánchez-Benito, 2005). En la figura 7 se resumen las principales vías de entrada de los plaguicidas en el organismo y los procesos que tienen lugar, una vez en el mismo.

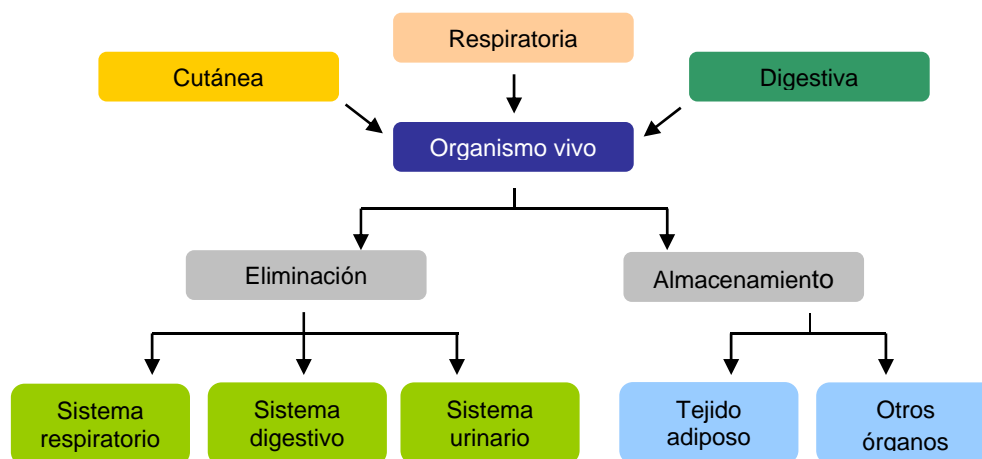


Figura 7. Penetración de los pesticidas y comportamiento en los seres vivos

El contacto con el pesticida y su entrada en el cuerpo humano (a través de la piel, la respiración y la ingestión) generalmente se produce por exposición laboral y en el hogar, debido a usos y aplicaciones incorrectos, falta de medidas preventivas y de protección, almacenamiento inadecuado, reutilización de envases y fumigaciones aéreas. Incluso cuando los pesticidas se aplican correctamente en la agricultura, los residuos pueden quedar en los alimentos, suelos y aguas y entrar en la cadena alimentaria, lo que supone un peligro importante.

En el caso de la exposición a pesticidas por medio del sistema suelo, existen dos formas de exposición, la exposición directa y la indirecta.

La exposición directa tiene lugar a través del contacto directo con el suelo, que puede tener lugar mediante:

- Ingestión de suelo;
- Contacto dérmico con el suelo;
- Inhalación de partículas de suelo.

En estos casos sólo es importante la contaminación de la capa superficial del suelo. La exposición directa a la contaminación de las capas más profundas del suelo sólo supondría un riesgo en el caso de que se realizaran excavaciones.

La exposición indirecta es posible a través de varias vías. Éstas son:

- Consumo de cultivos, hortalizas y frutas de una zona contaminada;
- Ingestión de productos de origen animal, como carne, leche y pescado;
- Ingestión de agua potable contaminada.

5.2. EFECTOS SOBRE LOS ORGANISMOS

Como tipos de acción, cabe considerar tanto efectos locales, producidos sobre la parte del cuerpo directamente expuesta, como efectos sistémicos, que se manifiestan en determinados órganos tras la absorción del producto. También pueden observarse efectos agudos y crónicos, de acuerdo con la evolución en el tiempo de sus manifestaciones.

El contacto directo con los plaguicidas puede causar efectos agudos. Por ejemplo, algunos accidentes han matado y afectado gravemente a trabajadores agrícolas. Los efectos agudos (vómitos, diarrea, aborto, cefalea, convulsiones, coma, muerte, etc.) están asociados a accidentes donde se toma una única dosis de elevada concentración y estos efectos generalmente se manifiestan rápidamente. Los crónicos se deben a exposiciones repetidas y los síntomas suelen aparecer después de un largo periodo de tiempo (que puede ser de años) de contacto con el pesticida, dificultando su detección. Por tanto, el tipo de daño causado a seres humanos por los bajos niveles de esas sustancias y debidos a exposiciones repetidas (cánceres, leucemia, perturbación del sistema inmunológico, daño en el sistema nervioso, daños hepáticos, pérdida de memoria, perturbación endocrina, defectos de nacimiento y otros problemas reproductivos) puede ser difícil de probar de forma concluyente, pues es difícil demostrar que el sistema inmunológico de una persona se ha debilitado más de lo normal y que ello se debe a un producto químico en particular. Dado que la biotransformación y la eliminación de muchos pesticidas es lenta en los seres humanos, el contacto repetido con pesticidas produce efectos acumulativos en las personas expuestas (Sánchez-Benito, 2005).

Existen diversos estudios encaminados a demostrar la conexión entre estos contaminantes y las distintas afecciones a las que pueden dar lugar, pero para muchos aún no hay pruebas tajantes. Por ello, actualmente, la autorización y uso de estas sustancias ha de basarse en el principio de precaución.

5.3. CAUSAS DE LOS EFECTOS NEGATIVOS DE LOS PLAGUICIDAS

Los riesgos derivados de la utilización de pesticidas pueden tener como causa su toxicidad u otras características (corrosivos, irritantes, inflamabilidad y explosivos). Estas causas de riesgo son comunes con muchos de los productos químicos, pero presentan una particularidad destacable en cuanto a la toxicidad, cuyo grado y características son especialmente importantes en los pesticidas.

Si el producto está formado por varios constituyentes, cada uno de éstos ejercerá su acción tóxica particular, pero también podrían manifestarse efectos combinados, tanto

de potenciación como de inhibición. Así mismo debe prestarse atención a los posibles efectos de las impurezas de algunos pesticidas, cuyas toxicidades también pueden ser importantes.

Los mecanismos de acción de los pesticidas sobre el organismo presentan entre sí grandes diferencias. Para algunos productos estos mecanismos son bien conocidos, incluso a nivel molecular, pero para otros son prácticamente desconocidos. Por otra parte, incluso dentro de una misma familia química pueden encontrarse compuestos clasificables desde escasamente peligrosos hasta muy tóxicos. Todo ello hace difícil establecer criterios generales en lo concerniente a la toxicidad de los pesticidas.

Puede decirse que muchos compuestos organoclorados afectan al sistema nervioso central (depresión y narcosis), así como al hígado y al riñón. Se caracterizan también los organoclorados por acumularse en los tejidos grasos, de donde se eliminan de forma gradual. Los compuestos organofosforados y los carbamatos también afectan principalmente al sistema nervioso central, en este caso mediante un proceso de inhibición de la enzima colinesterasa. Los primeros actúan en forma irreversible, mientras que los segundos son inhibidores reversibles de esta enzima. Respecto a estos tres grupos de pesticidas, puede establecerse que su grado de toxicidad generalmente sigue el orden: Organofosforados > Organoclorados > Carbamatos.

En cuanto a otros pesticidas, su acción fisiológica y con ella su toxicidad varía en función de su estructura química, siendo específica para cada uno de ellos. Hay numerosos pesticidas que manifiestan su toxicidad a través de acciones funcionales o bioquímicas en el sistema nervioso, tanto central como periférico, pero hay otros que no presentan efectos sobre el sistema nervioso o, en su caso, éstos son secundarios respecto a los efectos primarios manifestados en sistemas como el hepático, el renal o el pulmonar. Un caso aparte lo constituyen los piretroides que, aun salvando grandes diferencias entre ellos, se caracterizan por unos efectos dérmicos y manifestaciones de alergia respiratoria de tipo asmático. Es por tanto conveniente consultar en cada caso las acciones concretas atribuidas al compuesto en cuestión.

Algunos plaguicidas son compuestos orgánicos persistentes (POPs), por lo que pueden permanecer en el medioambiente durante largos periodos de tiempo sin alterar sus propiedades tóxicas. La solubilidad en agua decrece según aumenta su peso molecular y el tamaño de la molécula, con el consiguiente aumento del carácter lipófilo. La persistencia en el medio también aumenta con el tamaño. Por su carácter lipófilo se pueden bioacumular y concentrar en sedimentos y suelos en una extensión que dependerá de su persistencia en cada medio. Está comprobado que la toxicidad se acrecienta al aumentar el peso molecular y el carácter lipófilo del compuesto. Los organoclorados son un ejemplo de persistencia ambiental pues pueden permanecer en los suelos sin degradación significativa hasta 30 años después de ser aplicados. Esa permanencia favorece la incorporación a las cadenas tróficas, la acumulación en los tejidos grasos humanos y animales y la biomagnificación. Aunque los organoclorados apenas se han usado desde la década de los 80 del siglo pasado en España, aún se detectan sus residuos en tejidos vivos (Sánchez-Benito, 2005).

6. TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN Y PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN

Los pesticidas, tras su uso para el control de las plagas, pueden quedar en el medioambiente (especialmente en los suelos) y provocar graves daños. La solución a este problema pasa por aplicar técnicas de descontaminación que eliminen o reduzcan la peligrosidad ambiental de estos compuestos. El tipo de técnica a utilizar dependerá, no solo de las características técnicas del problema de contaminación, sino también de otros aspectos como el económico o la presión social (El Bakouri et al., 2004).

La protección y recuperación de suelos y acuíferos contaminados ha generado la necesidad de desarrollar técnicas de remediación eficaces. Los procesos bióticos de acumulación de contaminantes orgánicos e inorgánicos por plantas y microorganismos son dependientes del tiempo de generación, por lo que la rápida eliminación de estos compuestos del medio y la descontaminación del agua de bebida, a menudo requieren métodos fisicoquímicos abióticos (Celis et al., 2000).

Para alcanzar los requisitos de calidad medioambiental y mejorar el sistema ecológico, se necesitan nuevos métodos avanzados de eliminación de pesticidas del medio. Entre

ellos se incluyen combinaciones de procesos biológicos, químicos y físicos. Para ello se están realizando trabajos de investigación y de desarrollo de tecnologías para remediar o prevenir la presencia de pesticidas en aguas (Sudhakar y Dikshit, 1999; Carrizosa et al., 2000; Boyd et al., 2001; Shukla et al., 2002; Aslan y Turkman, 2004).

El tratamiento de una zona contaminada por pesticidas se puede realizar aplicando técnicas de descontaminación en el propio sitio "in situ", o bien en instalaciones alejadas de éste, "ex situ", lo que requiere un transporte de los contaminantes y su posterior tratamiento o almacenamiento en depósitos controlados. El tratamiento "in situ" puede realizarse mediante instalaciones fijas o portátiles o con técnicas que aceleren el proceso natural de degradación de estos compuestos y que reduzcan su movilidad (con objeto de que no se extienda la contaminación).

En general, cualquier método de descontaminación se basa en la aplicación de procesos, que pueden ser físicos, químicos y biológicos, a los materiales contaminados con el fin de destruir los contaminantes o modificarlos (Flores-Sánchez, 2001; El Bakouri et al., 2004). Las técnicas a usar dependerán, entre otros muchos factores, del tipo de contaminante, del terreno, del nivel de contaminación de las aguas subterráneas, del tiempo necesario para descontaminar, del costo de la operación, etc.

Los tratamientos de descontaminación más frecuentes pueden agruparse en biológicos (biorremediación), químicos y físicos.

6.1. MÉTODOS DE DESCONTAMINACIÓN BIOLÓGICOS

Los métodos de descontaminación biológicos se basan en el uso de diferentes organismos (plantas, levaduras, hongos, bacterias, etc.) para la degradación de los contaminantes orgánicos. La actividad biológica altera la estructura molecular del contaminante y el grado de alteración determina si se ha producido biotransformación o mineralización. La biotransformación es la descomposición de un compuesto orgánico en otro similar no contaminante o menos tóxico, mientras que la mineralización es la descomposición a dióxido de carbono, agua y compuestos celulares (Ercoli et al., 1995).

La efectividad de esta metodología depende de innumerables factores, entre ellos se encuentran: tipos y concentraciones de los contaminantes y microorganismos, niveles de nutrientes, aireación, temperatura, presencia de inhibidores, biodisponibilidad del contaminante, características del suelo receptor, etc. (USEPA, 1996; Ercoli, 1998; El Bakouri et al., 2004). Este tipo de tratamiento puede ser muy efectivo en la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos y biodegradables en suelos y aguas residuales (Fogg et al., 2003).

6.2. MÉTODOS TÉRMICOS DE DESCONTAMINACIÓN

Los métodos térmicos, se basan en elevar la temperatura del material contaminado para destruirlo o extraerlo. Los productos generados son generalmente gases y sólidos inertes. Esta técnica se ha utilizado con éxito para la eliminación de pesticidas (USEPA, 1990, 2003; El Bakouri et al., 2004). Las desventajas fundamentales de esta técnica son las emisiones gaseosas que se generan durante la combustión de los desechos y el alto costo de los incineradores.

6.3. MÉTODOS QUÍMICOS DE DESCONTAMINACIÓN

Los métodos químicos son un tipo de proceso mediante el cual se logra la degradación de los contaminantes a partir de mecanismos en los que intervienen reacciones químicas. Frecuentemente se trata de reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos, neutralización, precipitación, coagulación, floculación, intercambio iónico y extracción con solventes (USEPA, 1992). En la literatura científica existen distintos ejemplos de descontaminación química. Así, Pierpoint et al. (2003) utilizaron agua enriquecida en ozono para estudiar su efectividad en la degradación de la anilina y trifluralina en columnas de suelo. Lee et al. (2003) eliminaron eficazmente 2,4-D del medio, mediante reducción fotoquímica (sistema luz/ferrioxalato/H₂O₂). Los compuestos orgánicos en las aguas pueden ser oxidados, entre otros, con cloro y ozono. Ambos reactivos pueden dar lugar a la formación de subproductos (Cruz-Guzmán, 2007).

La extracción con solventes es una técnica de tratamiento que consiste en usar un solvente para separar o retirar contaminantes orgánicos peligrosos, como los

pesticidas, de fangos residuales, sedimentos o suelos. Este método no destruye a los contaminantes, sino que los concentra para que sea más fácil reciclarlos o destruirlos por otra técnica (El Bakouri et al., 2004).

6.4. MÉTODOS FÍSICOS DE DESCONTAMINACIÓN

Estos métodos se basan en separar por vía física la contaminación del medio donde se encuentra. Entre estos métodos destaca la adsorción, que es una técnica de descontaminación "in situ", que consiste en limitar la migración de los pesticidas utilizando sustancias orgánicas como adsorbentes. El objeto de esta técnica es retener a los contaminantes en el medio natural y favorecer los procesos naturales de autodepuración, con lo que se reduce así el riesgo de contaminación del ecosistema acuático por infiltración.

Dado que las arcillas y la materia orgánica son los principales componentes que contribuyen en la adsorción de pesticidas en el suelo (Barriuso et al., 1992; Coquet, 2002; Spark y Swift, 2002; El Bakouri et al., 2007, 2008, 2009a) y que la adsorción permite reducir la movilidad de estos productos químicos en los suelos, se ha propuesto la adición de materia orgánica externa como un método para reducir la lixiviación de pesticidas (Zsolnay, 1992; Arienzo et al., 1994; Barriuso et al., 1995, 1996; Cox et al., 1997; Graber et al., 1997; Singh, 2003, 2008; Si et al., 2011). Además, los suelos agrícolas suelen tener un bajo contenido en materia orgánica, por lo que es una práctica común enmendarlos con compost, estiércol, etc. (Lugo et al., 1986; Albarrán et al., 2004; Ferreras et al., 2006).

Por todo lo anterior, en la actualidad existe un creciente interés por estudiar el uso de enmiendas de los suelos con adsorbentes orgánicos de bajo coste y localmente disponibles para la eliminación de pesticidas, como por ejemplo: paja, virutas de madera, mezcla de turba, compost de residuos de jardines, estiércol de vaca, virutas de coco, cáscara de castañas, piel de melón, carbón, madera y paja (Sudhakar y Dikshit, 1999; Gupta y Ali, 2002; Aslan y Turkman, 2004; Shukla et al., 2006; Akhtar et al., 2007; El Bakouri et al., 2007; Memon et al., 2007, 2008; De Wilde et al., 2008; Singh, 2009).

Estas enmiendas del suelo también juegan un papel importante en la reducción de las pérdidas por escorrentía y percolación de pesticidas en campos agrícolas, ya que cambian las propiedades fisicoquímicas del suelo, lo que afecta a la adsorción de los plaguicidas aplicados al suelo (Chiou et al., 1979; Singh, 2008). Además muchas de estas enmiendas son residuos que hay que eliminar, por lo que el uso de éstas en los suelos puede contribuir a solucionar el problema de eliminación de residuos.

La adsorción se ha revelado como uno de los procesos físicos más efectivos para la eliminación de pesticidas (Boyd et al., 2001; Aslan y Turkman, 2004; El Bakouri et al., 2009a; De Wilde et al., 2009), aunque también se utilizan otros tratamientos físicos, como la filtración, la aireación forzada (en el caso de compuestos volátiles), la flotación, la evaporación, la irradiación, etc. El tipo de contaminante a eliminar determinará, en gran medida, la técnica a utilizar (Cruz-Guzmán, 2007).

III. SELECCIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS PLAGUICIDAS Y RESIDUOS ORGÁNICOS ESTUDIADOS

Tesis: Desarrollo de métodos para la reducción de la contaminación por plaguicidas en aguas subterráneas mediante la adición de residuos orgánicos a los suelos

1. INTRODUCCIÓN

El principal objetivo de esta Tesis Doctoral es evaluar la capacidad de determinados residuos orgánicos para adsorber a los plaguicidas. Para ello es necesario, en primer lugar, seleccionar los residuos orgánicos y los pesticidas que van a ser objeto de estudio.

En este capítulo se detalla la metodología que se ha seguido para seleccionar a los plaguicidas y residuos orgánicos y también se presentan las principales características de éstos.

2. PLAGUICIDAS

2.1. SELECCIÓN DE PLAGUICIDAS

Con objeto de seleccionar los plaguicidas que supongan un mayor peligro para el medio ambiente en cuanto a su potencial para contaminar a los ecosistemas acuáticos, se ha realizado un estudio bibliográfico para determinar cuáles son los plaguicidas más utilizados, los que se detectan más frecuentemente en las aguas y los que suponen una mayor peligrosidad por su toxicidad.

Se han consultado varias bases de datos mundiales y europeas sobre uso y consumo de plaguicidas (FAOSTAT, 2010; ECPA, 2005; EUROSTAT, 2010; EEA, 2004; AEPLA, 2010; MMA, 2005). Tras el estudio de estas bases de datos, se ha podido comprobar que en la mayoría de los casos los datos son incompletos, ya que no se recoge información de todos los estados miembros o bien la información se aporta de manera discontinua en el tiempo.

A nivel europeo los datos más completos sobre uso y consumo de plaguicidas se han obtenido de la ECPA (European Crop Protection Association). Según esta asociación los plaguicidas más vendidos son los herbicidas, seguidos de fungicidas e insecticidas (ECPA, 2005).

A nivel español, la Asociación Empresarial para la Protección de las Plantas (AEPLA, 2010) recoge los datos de ventas de plaguicidas por grandes grupos de productos (Tabla 6). Se observa que los más consumidos son los herbicidas, fungicidas e insecticidas, seguidos de fitorreguladores y nematocidas.

Tabla 6. Mercado español de productos fitosanitarios; venta de productos por grupos.

Tipo de producto	Toneladas	Importe (millones euros)
Herbicidas	29387,4	200027,9
Fungicidas	23397	144757,9
Insecticidas	16518,9	142378,7
Nematicidas	10222,7	23701,5
Fitorreguladores	8451,4	41865,4
Molusquicidas y Rodenticidas	4467,7	7273,1
Varios	1900,8	4455,3
Acaricidas	396,1	10733,8

También se ha contactado con las administraciones españolas (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medioambiente, Consejerías de Medioambiente de las Comunidades Autónomas, etc.). De ellos sólo han facilitado información aproximada sobre los plaguicidas más consumidos en las siguientes comunidades: Andalucía, País Vasco y La Rioja. Las restantes comunidades no disponían de información al respecto. Tanto el Ministerio como las Comunidades Autónomas han recomendado que se contactara con AEPLA para obtener mayor información. No obstante, como ya se ha indicado, AEPLA sólo ha podido facilitar datos de consumo por grandes grupos de productos.

Los datos más completos se han obtenido a través de la Consejería de Agricultura y Pesca de la Junta de Andalucía (Dirección General de la Producción Agraria, Servicio de Sanidad Vegetal). Esta Consejería facilitó un listado con los 25 plaguicidas más utilizados en Andalucía, obtenido a partir del análisis de cuáles eran los plaguicidas más utilizados para los principales cultivos del territorio andaluz. Se decide, por tanto, centrar la selección de los plaguicidas para esta Tesis Doctoral en esta información. Según datos de la Consejería de Agricultura y Pesca de la Junta de Andalucía de entre las 25 sustancias activas más empleadas en la comunidad se citan: abamectina, captan, 2,4-D, ciproconazol, clorpirifos, difenoconazol, endosulfán sulfato, mancozeb, tiram,

glifosato, imidachlorpir, lambda cihalotrín (piretrina), cipermetrina, alfa cipermetrín, deltametrina, diurón, fosetil-a.

Por otro lado, también se han estudiado cuales son los pesticidas que más frecuentemente se han encontrado en las aguas superficiales españolas. Así, según Planas et al. (2006) en aguas superficiales españolas se encontraron frecuentemente los siguientes pesticidas: simazina, atrazina, DIA (metabolito de simazina y atrazina), DEA (metabolito de atrazina), terbutilazina, alacloro, metolacloro, molinato, clorpirifos y clorfenvinfos. Su presencia en aguas superficiales es indicativa de un empleo significativo en la agricultura española. Además, se han documentado episodios de contaminación en aguas de pantanos españoles destinadas a abastecimiento humano por terbutilazina y simazina (Donaire, 2007). También se ha tenido constancia de la presencia de varios de estos pesticidas en aguas costeras y de transición de Andalucía (Usero, 2007), en concreto de los pesticidas simazina, atrazina, clorfenvinfos e isodrín.

Por último, se ha investigado cuáles de los pesticidas de los que se ha obtenido documentación como los más usados o los encontrados en aguas, representaban un mayor peligro para el medio ambiente debido a su toxicidad, indicada por la inclusión de ese plaguicida en la Directiva Marco de Aguas como Sustancias Prioritarias (Directiva 2000/60/CE), la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo y el Real Decreto 817/2015).

Finalmente, y en base a los criterios de uso, presencia en aguas, peligrosidad y a que sean representativos de distintas familias químicas y con diferentes propiedades fisicoquímicas, se han seleccionado los siguientes pesticidas:

- | | | |
|---------------|----------------------|----------------|
| - Atrazina | - Endosulfán sulfato | - Alacloro |
| - Clorpirifos | - Clorfenvinfos | - Ciproconazol |
| - Lindano | - Simazina | - Tetraconazol |
| - Trifuralina | | |

Los pesticidas seleccionados se han detectado frecuentemente en aguas superficiales y subterráneas españolas y europeas, y a veces incluso por encima de los límites legislados (Planas et al., 2006; Dores et al., 2008; Usero, 2009; Stamatis et al., 2010; Brewar y Darwin, 2012; Vryzas et al., 2012; Jurado et al., 2012; Barco-Bonilla et al.,

2013; Moreno-González et al., 2013; Herrero-Hernández et al., 2013; ADEQ, 2013). Además, los pesticidas seleccionados para este estudio o sus precursores se han catalogado como Sustancias Prioritarias por la Directiva/39/EU 2013.

2.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS PLAGUICIDAS SELECCIONADOS

- Atrazina

Nombre en inglés: Atrazine

Nombre químico: 2-Cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina

nºCAS: 1912-24-9.

Tipo de compuesto: Organonitrogenado.

Masa molecular: 215,7

Formula química: $C_8H_{14}ClN_5$

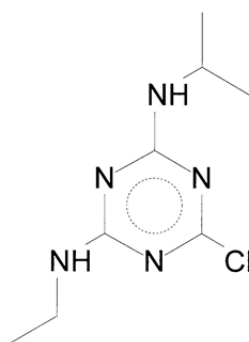


Figura 8.1. Estructura molecular de la atrazina

La atrazina se produce a partir del cloruro del ácido cianúrico con etilamina e isopropilamina. Se utiliza como herbicida selectivo en el control de malezas del maíz y de los espárragos. También se usa como herbicida total en caminos y espacios públicos, así como en suelos no cultivados.

La atrazina inhibe la fotosíntesis y otros procesos metabólicos en las plantas.

Aunque es muy estable y sólo ligeramente soluble en agua, existe la posibilidad de contaminación de las aguas. Puede ser peligrosa para el medio ambiente, debiéndose prestar especial atención a las plantas y a los organismos acuáticos y terrestres.

En los mamíferos son muy pocos los casos agudos de intoxicación con atrazina. Además, casi no se produce adsorción a través de la piel debido a la baja solubilidad de esta sustancia. La atrazina no irrita la piel ni los ojos. Se elimina fácilmente después de

la ingesta y, en el transcurso de las primeras 24 horas, más del 50% es eliminado a través de la orina. Durante su paso por el cuerpo, la atrazina es completamente metabolizada, principalmente a través de la desalquilación oxidativa del grupo amino y por reacción del átomo de cloruro con reactivos tiólicos endógenos.

- **γ -hexaclorociclohexano (lindano)**

Nombre inglés: Lindane

Número de registro del CAS: 59-89-9

Tipo compuesto: Organoclorado

Masa Molecular: 290,83

Fórmula química: $C_6H_6Cl_6$

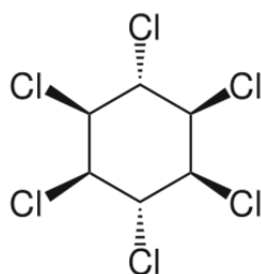


Figura 8.2. Estructura molecular del lindano

El lindano es un polvo cristalino entre blanco y amarillo. En su envase original, es estable durante varios años, pero se descompone en presencia de hierro, aluminio y zinc en polvo y de agua. Los metales se corroen si entran en contacto con el lindano. En medios alcalinos el compuesto no es estable. Se aplica a una amplia gama de insectos que viven en el suelo y comen plantas. También se emplea habitualmente en una gran variedad de cultivos, en la esfera de la salud pública para luchar contra enfermedades transmitidas por insectos y como tratamiento de semillas.

El lindano es muy persistente en la mayoría de los suelos, con una semidesintegración sobre el terreno de unos 15 meses, aunque puede movilizarse en suelos con un bajo contenido en materia orgánica, por lo que puede plantear un riesgo de contaminación de las aguas subterráneas.

El lindano es muy estable en aguas tanto dulces como saladas y es resistente a la fotodegradación. Desaparece del agua debido a mecanismos secundarios, como la adsorción en sedimentos, la descomposición biológica por la microflora y la fauna, y la adsorción por los peces a través de las agallas, la piel y los alimentos.

Los metabolitos principales del lindano son γ -pentaclorociclohexeno, clorobenzenos (tri-hexa) y clorofenoles.

El lindano se acumula moderadamente en los organismos acuáticos. Las plantas pueden absorberlo, no sólo a través de la aplicación directa, sino también de las fases acuosas y de vapor. Este compuesto es persistente cuando las plantas tienen un alto contenido de lípidos, y sus residuos se acumulan menos en ciertos cultivos como la coliflor y las espinacas que en otros como las zanahorias, mientras que en las lechugas la semidesintegración puede ser de sólo tres a cuatro días.

- **Alacloro**

Nombre inglés: Alachlor

Nombre químico: 2-Cloro-2',6'-dietil-N-(metoximetil) acetanilida^oCAS: 15972-60-8

Tipo de compuesto: Organoclorado

Masa molecular: 269,8

Fórmula química: $C_{14}H_{20}ClNO_2$

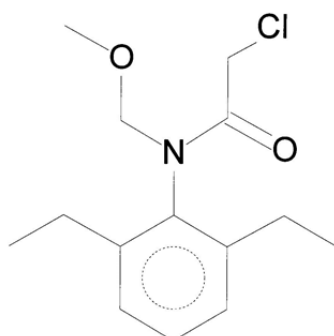


Figura 8.3. Estructura molecular del Alacloro.

El alacloro se presenta generalmente en dos tipos de formulaciones: como concentrado emulsionado, con un contenido del 60% y como granulado que contiene un 40%. Se usa generalmente como herbicidas en ciertos cultivos, como pueden ser el maíz, la col y el algodón.

El contacto prolongado o repetido con este producto puede producir sensibilización de la piel, enrojecimiento de los ojos, dolor, tumefacción, lagrimeo, fotofobia. También puede tener efectos sobre el hígado y la sangre y ocasionar lesiones hepáticas y disminución de los eritrocitos y de la hemoglobina. Esta sustancia es posiblemente

carcinógena para los seres humanos y se acumula en la cadena alimentaria, especialmente en los peces.

- **Clorpirifos**

Nombre inglés: Chlorpyrifos

Nombre químico: Tiofosfato de o,o-dietilo y de o-3,5,6-tricloro-2-piridilo

nºCAS: 2921-88-2

Tipo de compuesto: Organoclorado

Masa molecular: 350,6

Fórmula Química: C₉H₁₁Cl₃NO₃PS

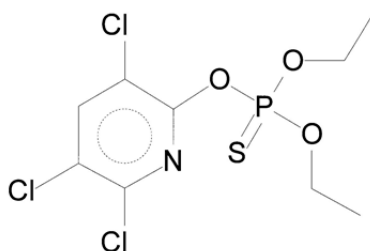


Figura 8.4. Estructura molecular del clorpirifos.

El clorpirifos es un sólido de color blanco de apariencia cristalina y de aroma fuerte. Se usa como insecticida, aracnicida y nematocida. Se utiliza ampliamente en viviendas y en agricultura. En el hogar, se emplea para controlar cucarachas, pulgas y termitas; también se utiliza en collares de animales domésticos para controlar pulgas y garrapatas. En agricultura, se emplea para controlar garrapatas en el ganado y en forma de rocío para el control de plagas de las cosechas. Es poco soluble en agua, de manera que generalmente se mezcla con líquidos aceitosos antes de aplicarse a cosechas o animales.

El clorpirifos entra en el medio ambiente a través de la aplicación directa a cosechas, prados, viviendas y otros edificios, adhiriéndose firmemente a las partículas del suelo. Su solubilidad en agua es baja, de manera que tiene dificultad para pasar a los sistemas acuáticos. Una vez en el medio ambiente se degrada por la luz solar, bacterias o procesos químicos.

Respirar aire en un área donde se ha rociado clorpirifos recientemente puede producir una variedad de efectos nocivos sobre el sistema nervioso, incluyendo dolores de cabeza, visión borrosa, lagrimeo, salivación excesiva, secreción nasal, mareo, confusión, debilidad o temblores musculares, náusea, diarrea y cambios bruscos en los latidos del corazón. La exposición a niveles altos de clorpirifos puede producir pérdida del control intestinal, temblores musculares, convulsiones, pérdida del conocimiento (coma) e incluso la muerte.

- Clorfenvinfos

Nombre inglés: Chlorfenvinphos

Nombre químico: Fosfato de 2-cloro-1-(2,4-diclorofenil) vinilo y de dietilo

nºCAS: 470-90-6

Tipo de compuesto: Organofosforado

Masa molecular: 359,6

Fórmula Química: $C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$

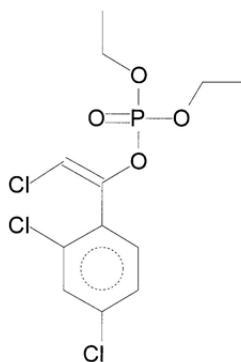


Figura 8.5. Estructura molecular del clorfenvinfos.

Es un líquido incoloro y de leve aroma. Se utiliza como insecticida y aracnicida para controlar plagas caseras tales como moscas, pulgas y ratones. El clorfenvinfos entra en el medio ambiente en flujos de agua después de las lluvias y a través de la filtración de sitios con residuos peligrosos. Es una sustancia muy tóxica para los organismos acuáticos, pudiendo provocar efectos prolongados en éstos, aunque no parece acumularse en plantas o en animales.

El principal efecto del clorfenvinfos es sobre el sistema nervioso. La ingestión de grandes cantidades puede causar náusea, vómitos, calambres estomacales, diarreas, dificultad para respirar y desmayo. Cantidades menores pueden causar dolores de cabeza, mareo, debilidad, confusión, secreción nasal y visión borrosa. Estos síntomas

pueden manifestarse entre 30 y 60 minutos y pueden ser máximos después de 6 a 8 horas. No hay ninguna evidencia de que la exposición de larga duración a pequeñas cantidades de clorfenvinfos cause efectos nocivos en los seres humanos.

- **Endosulfán Sulfato**

Nombre inglés: Endosulfán Sulfate

Nombre químico: 6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,3,4-benzodioxathiepin-3-oxide

n°CAS: 1031-07-8

Tipo de compuesto: Organoclorado

Masa molecular: 422,9

Fórmula Química: C₉H₆Cl₆O₃S

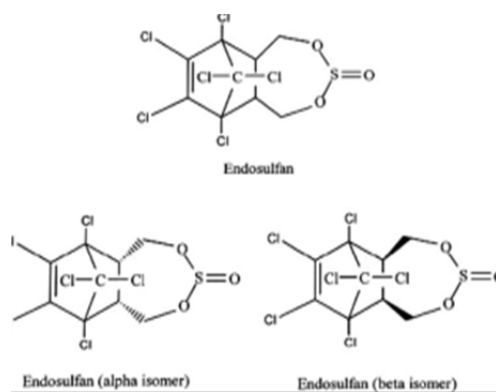


Figura 8.6. Estructuras moleculares del endosulfán y de sus dos isómeros (Kumar y Philip, 2006).

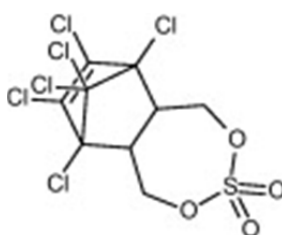


Figura 8.7. Estructura molecular del Endosulfán sulfato

El endosulfán es una mezcla de 2 isómeros, alfa (70%) y beta (30%). Es un pesticida clorado del grupo de los ciclodienos y se usa frecuentemente en el control de insectos en alimentos, cultivos no alimentarios y como protector de la madera.

Cuando se aplica, las partículas en aerosol pueden viajar a largas distancias por el aire. La contaminación por endosulfán puede encontrarse con frecuencia en el medio ambiente incluso a considerables distancias de su punto original de aplicación

(Sethunathan et al., 2002; Siddique et al., 2003). Se ha detectado también en la atmósfera, suelos, sedimentos, estuarios, aguas superficiales, aguas de lluvia y en alimentos (United States Department of Health y Human Services, 1990; Sudhakar et al., 1999; Berrakat et al., 2002; Doong et al., 2002; Bhattacharya et al., 2003; Cerejeira et al., 2003; Golfopoulos et al., 2003; Kumar y Philips, 2006). Dado que el endosulfán se ha encontrado en aguas subterráneas, se hace evidente que tiene una movilidad significativa a través del suelo (Masse et al., 1994; Johnson et al., 1995; Ro et al., 1997; Spark y Swift, 2002).

Este pesticida puede persistir en el suelo y en los sistemas acuáticos de 3 a 6 meses o más (Kumar y Philip, 2006). En el agua el endosulfán tiene una vida media de 35 a 150 días. No se disuelve fácilmente en agua y en este medio se une a las partículas de sólidos disueltas o en los sedimentos; también puede acumularse en el cuerpo de los peces y de otros organismos acuáticos.

El beta-endosulfán es más persistente que su isómero alfa. El endosulfán puede descomponerse por fotólisis, hidrólisis y biodegradación. El endosulfán-diol, el endosulfán-lactona, el endosulfán-éter, etc., son algunos de los otros subproductos. Los principales productos que se encuentran en el suelo son el endosulfán-diol, el endosulfán-sulfato y el endosulfán-lactona. Los productos de la descomposición en el agua son el endosulfán-diol y el endosulfán-sulfato.

El endosulfán sulfato es el principal producto de la degradación de ambos isómeros, es igualmente tóxico y es más persistente en el medio ambiente que sus compuestos de origen. La producción de endosulfán-sulfato aumenta con el incremento de la temperatura.

La toxicidad y efectos adversos del endosulfán están bien caracterizados. En mamíferos, el endosulfán se transforma en endosulfán-diol, de baja toxicidad y en parte, también se forma endosulfán sulfato, de toxicidad similar a la del endosulfán. Así mismo, se ha demostrado su poder de biomagnificación en los animales. Es extremadamente tóxico para los peces y los invertebrados acuáticos, y se considera un contaminante prioritario por las agencias medioambientales internacionales (Kumar y

Philip, 2006). Las recomendaciones de la EPA para proteger la salud pública se basan en los niveles de su metabolito, el endosulfán sulfato.

- **Trifluralina**

Nombre inglés: Trifluralin

Nombre químico: 2,6-dinitro-N,N-dipropyl-4-(trifluoromethyl) benzenamine

nºCAS: 1582-09-8

Tipo de compuesto: Dinitroaniline

Masa molecular (g mol⁻¹): 335.28

Fórmula Química: C₁₃H₁₆F₃N₃O₄

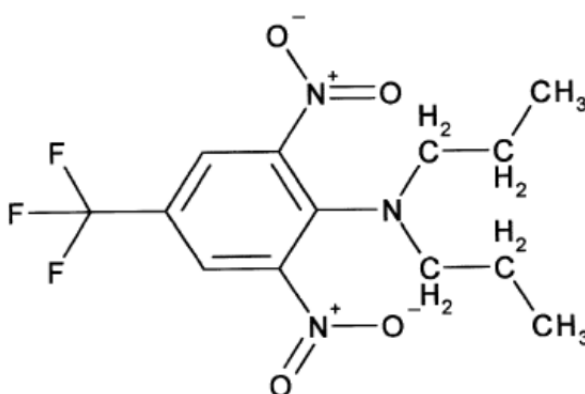


Figura 8.8. Estructura molecular de la trifluralina

Es sólido, en forma de cristales naranjas e inodoro. Es uno herbicidas de la familia de las dinitroanilinas, se utiliza en el control de malas hierbas y forrajes, cereales, vegetales, semillas oleaginosas y cosechas de ciertas frutas. Se aplica al suelo para eliminar semillas al emerger éstas, mediante la penetración en la región del hipocotilo e inhibe el crecimiento de la raíz; por lo tanto, la trifluralina no controla las malezas ya desarrolladas.

Esta sustancia puede ser peligrosa para el medio ambiente; es altamente tóxica para los peces (LC₅₀ de 0.089 mg L⁻¹) y otros organismos acuáticos, así como para las abejas, y puede persistir en el suelo durante meses (DT₅₀ de 67 a 126 días). Este herbicida está catalogado como sustancia prioritaria en la normativa europea de aguas (EC, 2000/60). Esta sustancia puede causar efectos nocivos prolongados en el medio acuático.

En los seres humanos provoca irritación, dolor de los ojos y sensibilización de la piel.

Este herbicida se ha utilizado ampliamente en numerosos países, por ejemplo en Reino Unido (Cooke et al., 2004), para una gran variedad de usos como el control de césped y ciertos cultivos de hoja ancha (por ejemplo, cultivos frutales y verduras), en el control de malezas en áreas de plantas ornamentales y arbustos, y en silvicultura y en los caminos.

- Simazina

Nombre inglés: simazine

Nombre químico: 6 -chloro-N2,N4-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine nºCAS: 1031-07-8

Tipo de compuesto: Triazina

Masa molecular: 201.66

Fórmula Química: C₇H₁₂ClN₅

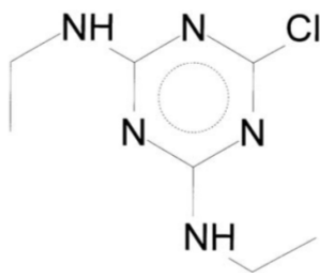


Figura 8.9. Estructura molecular de la simazina

Es un herbicida del grupo de las triazinas, que actúa a través de la radícula y de las raíces; una vez absorbido es traslocado por la planta hasta alcanzar los meristemas apicales, impidiendo la asimilación del CO₂ y la reacción de Hill, interfiriendo en la función clorofílica. Este compuesto no actúa sobre las semillas.

Está recomendado en el control de preemergencia de numerosas monocotiledóneas y dicotiledóneas anuales. El primer año, se aconseja aplicar las dosis máximas toleradas por el cultivo. Se diluye y se pulveriza directamente al suelo, tras lo cual se recomienda regar si no se producen lluvias inmediatas. Su eficacia es mayor cuando actúa sobre plantas jóvenes establecidas y suelo húmedo. No se aconseja en suelos arenosos o turbosos. Hay un buen número de cultivos que son sensibles a este pesticida, como: arroz, avellana, cebolla, crucíferas, cucurbitáceas, espinaca, lechuga, remolacha, soja, tabaco, tomate, trébol, trigo y zanahoria.

Aunque posee una baja toxicidad en los peces, está clasificada como muy tóxica para otros organismos acuáticos, tiene una persistencia en el agua de meses. Por su resistencia a degradarse en bajas concentraciones, se han encontrado trazas de esta sustancia a grandes distancias desde sus puntos de utilización. La simazina tiene también una elevada persistencia en el suelo.

Es una sustancia nociva y carcinogénica. Se puede absorber por inhalación del aerosol, a través de la piel y por ingestión. Si la exposición es de corta duración la simazina provoca irritación de los ojos y puede tener efectos sobre el sistema nervioso. Si la exposición es prolongada o repetida puede producir sensibilización de la piel, tener efectos sobre el hígado, los riñones y el sistema circulatorio y puede originar lesión genética en humanos y retrasos en el desarrollo del recién nacido.

- **Ciproconazol**

Nombre inglés: cyproconazole

Nombre químico: (2RS,3RS;2RS,3SR)-2-(4-chlorophenyl)-3-cyclopropyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol (IUPAC); α -(4-chlorophenyl)- α -(1-cyclopropylethyl)-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol (CAS)

Tipo de compuesto: Triazol

Masa molecular (g mol⁻¹): 291.78

Fórmula Química: C₁₅H₁₈ClN₃O

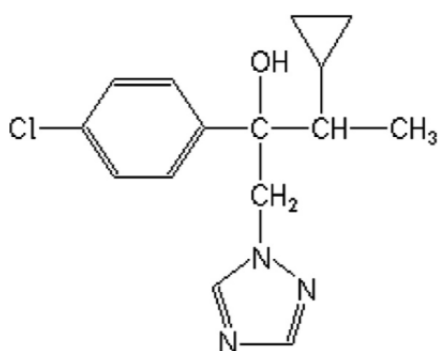


Figura 8.10. Estructura molecular del Ciproconazol

Es un fungicida del grupo triazol, tiene una acción inhibitoria de la síntesis del ergosterol, componente de la membrana celular de numerosos hongos. Se adsorbe rápidamente por la planta (en 30 minutos) y se difunde por su interior en sentido ascendente y lateral. Tiene efectos curativos en las plantas, si se aplica durante el

periodo que media entre la infección y la aparición de los primeros síntomas, que suele durar 2 - 4 días, según el hongo de que se trate y las condiciones climáticas. También tiene efecto preventivo, durante 8 - 12 días. Controla una gran variedad de hongos en diversos cultivos, especialmente roya (café, cereales, papa y habichuela/frejol), y moho blanco (*Sclerotium spp*) en ajo y cebolla. Detiene el desarrollo de los hongos interfiriendo con la síntesis del ergosterol en la membrana celular del patógeno, más exactamente inhibiendo la demetilación del lanesterol. Actúa en el momento de la penetración (acción preventiva) y principalmente en la formación de haustorios secundarios del hongo dentro de los tejidos de la planta (acción curativa). Es sistémico y se transloca acrópetamente (ascendentemente) a través del xilema de las plantas.

En el suelo se degrada en un tiempo moderado ($DT_{50} = 3$ meses). No se observa potencial de acumulación ni de lixiviación. Se ha encontrado que después de la administración oral en mamíferos es rápidamente absorbido, extensamente metabolizado y excretado.

- **Tetraconazol**

Nombre inglés: tetraconazole

Nombre químico: 2-(2,4-dichlorophenyl)-3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propyl 1,1,2,2-tetrafluoroethyl ether (IUPAC); 1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)propyl]-1H-1,2,4-triazole (CAS)

Tipo de compuesto: Triazol

Masa molecular ($g\ mol^{-1}$): 372.15

Fórmula Química: $C_{13}H_{11}Cl_2F_4N_3O$

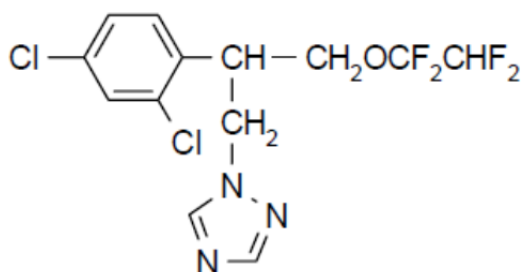


Figura 8.11. Estructura molecular del Tetraconazol

Es un fungicida de aplicación foliar, perteneciente al grupo triazol, con actividad sistémica, penetra en los tejidos y se mueve en sentido ascendente en unión de la

savia. Actúa inhibiendo la síntesis del ergosterol. Es efectivo en el control de diversas enfermedades de origen fúngico en plantaciones y cultivos de alcachofa, arbustos ornamentales, cucurbitáceas, frutales de pepita, melocotonero, nectarino, ornamentales herbáceas, remolacha azucarera, tomate y vid. Su acción inhibitoria en los hongos, conlleva una acumulación de 14-Cesteroles anómalos y la correspondiente reducción de ergosterol, lo que afecta las membranas celulares de los hongos, de tal manera que se vuelven afuncionales.

El tetraconazol puede comportarse tanto como un compuesto hidrófilo como lipófilo. Su tasa de solubilidad conlleva a una excelente actividad sistémica. Es estable en solución acuosa con pH de 4 a 9.

No se han detectado efectos en neurotoxicidad, teratogenicidad, mutagenicidad, carcinogenicidad, genotoxicidad o Parkinson. En cambio, los efectos sobre la disrupción endocrina son probables. Otros efectos crónicos son que provoca hepato y nefrotoxicidad, amiloidosis, apoptosis de células renales, prolongación del tiempo parcial de tromboplastina, aumento de la albúmina, globulina y colesterol, hipertrofia folicular del tiroides. Se han observado cuerpos apoptóticos en los riñones, adenoma y carcinoma hepático. En ratas expuestas a alta dosis disminuyó el consumo de alimento y el crecimiento. Se han observado variaciones en la osificación (costillas supernumerarias y osificación esquelética mayor) en fetos de ratas expuestas.

En la tabla 7 se resumen las principales características de los plaguicidas seleccionados.

III. SELECCIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS PLAGUICIDAS Y RESIDUOS ORGÁNICOS ESTUDIADOS

Tabla 7. Características físico-químicas de los pesticidas en estudio.

	Atrazina	Simazina	Alacloro	Clorfenvinfos	Clorpirifos	Trifluralina	Ciproconazol	Tetraconazol	Endosulfán sulfato	Lindano
Tipo	Herbicida	Herbicida	Herbicida	Insecticida, acaricida	Insecticida	Herbicida	Fungicida	Fungicida	Metabolito	Insecticida,
Grupo químico	Triazina	Triazina	Cloroacetamida	Organofosforado	Organofosforado	Dinitroanilina	Triazol	Triazol	-	Organoclorado
Fórmula química	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ F ₄ N ₃ O	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₄ S	C ₆ H ₆ Cl ₆
Masa molecular (g mol⁻¹)	215,68	201,66	269,77	359,6	350,89	335,28	291,78	372,15	422,92	290,82
Sw (20 °C, mg L⁻¹)	35	5	240	145	1,05	0,221	93	156,6	0,48	8,52
	Bajo	Bajo	Moderado	Moderado	Bajo	Bajo	Moderado	Moderado	Bajo	Bajo
pK_a	1,7	1,62	0,62	-	No aplicable	No aplicable	No aplicable	0,65	-	-
	Base muy débil	Base muy débil	Ácido fuerte	-	No disociable	No disociable	No disociable	Ácido fuerte	-	-
DT₅₀ (típica) en suelos (días)	75	60	14	40	50	181	142	61	-	980
Persistencia	Moderado	Moderado	No persistente	Moderado	Moderado	Persistente	Persistente	Moderado	-	Muy persistente
K_{oc} (suelo) (L Kg⁻¹)	89-513	130	124	295 - 680	2785-31000	105-30903	-	-	5194	871-1671
	Moderadamente móvil	Moderadamente móvil	Ligeramente móvil	Ligeramente móvil	Inmóvil	Inmóvil	-	-	Inmóvil	Ligeramente móvil
Log K_{ow}	2,7	2,3	3,09	3,8	4,7	5,27	3,09	3,56	3,66	3,50
	Bajo	Bajo	Moderado	Moderado	Alto	Alto	Moderado	Alto	Alto	Alto
Presión de vapor a 25°C (mPa)	0,039	0,00081	2,9	0,53	1,43	9,5	0,026	0,18	-	4,4
	No volátil	No volátil	Intermedio	No volátil	Intermedio	Intermedio	No volátil	No volátil	-	Intermedio
Constante de Henry a 25°C (Pa m³ mol⁻¹)	1,50 · 10 ⁻⁰⁴	5,60 X 10 ⁻⁰⁵	3,20 X 10 ⁻⁰³	-	0,478	10,2	5,00 X 10 ⁻⁰⁵	3,60 X 10 ⁻⁰⁴	-	1,483 X 10 ⁻⁰⁶
	No volátil	No volátil	No volátil	-	Intermedio	Intermedio	No volátil	No volátil	-	No volátil
DT₅₀ (fotólisis en agua) (días) a pH 7	2,6	1,9	0,5	-	29,5	0,4	40	217	-	28
	Medio	Medio	Rápido	-	Lento	Rápido	Lento	Lento	-	Lento
Índice GUS	3,30	2	0,8	1,87	0,15	0,13	3,1	1,68	-	-
	Alto	Transición	Bajo	Transición	Bajo	Bajo	Alto	Bajo	-	Alto
Potencial de transporte por unión a partículas	Medio	Medio	Medio	Bajo	Alto	Alto	Medio	Alto	-	Medio

NOTAS: Sw: solubilidad en agua. pK_a: constante de disociación ácida. DT₅₀: Vida media del pesticida. K_{oc}: constante de adsorción normalizada al contenido en carbono orgánico. K_{ow}: coeficiente de partición octanol-agua.

3. RESIDUOS ORGÁNICOS

3.1. SELECCIÓN DE RESIDUOS ORGÁNICOS

La selección de residuos orgánicos para este estudio se realizó sobre la base de su abundancia, peligrosidad, facilidad de obtención y coste de los residuos.

En la tabla 8 se muestran, por grandes grupos (agropecuarios, industriales y urbanos) las toneladas anuales de estos residuos generados en España (Instituto Nacional de Estadística, 2009).

Tabla 8. Producción de residuos según origen de actividad (toneladas anuales)

Tipo	Residuos	Toneladas	% del total
Agropecuarios	Ganaderos	110.967.000	31,57
	Agrícolas	52.000.000	14,79
	Forestales	15.600.000	4,44
	TOTAL	178.567.000	50,8
Industriales	Otros	101.000.000	28,74
	Agroalimentarios	6.500.000	1,85
	Peligrosos	4.412.000	1,26
	TOTAL	111.912.000	31,84
Urbanos	Escombros	29.000.000	8,25
	Domiciliarios	19.000.000	5,41
	Lodos	13.000.000	3,7
	TOTAL	61.000.000	17,36

Según la Agencia Andaluza de la Energía (2013), las industrias y residuos con mayor uso y potencial en Andalucía son:

- Extractoras, almazaras y entamadoras: orujo, hueso y hoja de olivo.
- Arroceras: cascarilla de arroz.
- Desmotadoras: residuos de algodón.
- Cerveceras: bagazo de cerveza.
- Fábricas de muebles, envases y serrerías: astilla y serrín.
- Industrias cárnicas y mataderos: residuos cárnicos no MER (Material Específico de Riesgo).
- Fábrica de corcho: residuos del corcho.

- Conserveras de pescado: residuo pescado.
- Fábricas de biodiesel: glicerina.
- Industria del vino: residuos del vino.
- Industria de frutos secos: cáscara de frutos secos.
- Fábricas de pasta de papel.

Atendiendo a su producción, representatividad de cada uno de los grandes grupos de residuos, facilidad de obtención desde la fuente de producción, facilidad de transporte y que no presenten peligro para el medio ambiente, se seleccionaron para este estudio a los siguientes residuos orgánicos:

- Cama o estiércol de pollo (también conocido como yacijas)
- Orujillo
- Compost de lodos de depuradoras
- Cascarilla de arroz
- Cáscaras de pipas
- Serrín
- Compost de residuos sólidos urbanos (Compost de RSU)
- Restos de desmotadora de algodón
- Ecoproteína

3.2. DESCRIPCIÓN DE LOS RESIDUOS ORGÁNICOS SELECCIONADOS

➤ **Compost de lodos de aguas residuales**

Durante el proceso de depuración de las aguas residuales urbanas se forman lo que se conoce como lodos EDAR (Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales). Estos residuos acumulan la materia orgánica, nutrientes y contaminantes (metales pesados, microorganismos y dioxinas, entre otros) que estaban presentes en el agua que se ha tratado. La composición de estos lodos está condicionada, por tanto, por el origen y composición de las aguas que se depuran y el tipo de tratamiento al que se someten.

Según cifras del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente la producción de lodos en España presenta un crecimiento constante en los últimos años,

alcanzando en 2009 la cifra de 1.205.000 toneladas. El destino final de los lodos ya tratados es uno de los graves problemas que se plantean en el proceso de depuración de aguas residuales. Actualmente existen tres posibles destinos: transporte a vertederos controlados, incineración o uso como abono agrícola (tras un tratamiento en una planta de compostaje de lodos). El 83% tiene como destino el uso para suelo agrícola, el 8% se almacena (posteriormente se elimina en vertederos controlados), el 5% se incinera y el 4% se engloba dentro de “otros destinos”.

El uso agrícola de los lodos EDAR es uno de los destinos más frecuentes a nivel mundial, ya que permite la reutilización de residuos, a la vez que suple carencias de materia orgánica en regiones, sobre todo, áridas y semiáridas, cada vez más extendidas. Es necesario, por tanto, un estricto control y regulación de estos lodos que eviten los posibles efectos nocivos en el suelo, las plantas, los animales y el ser humano. En España, la generación de lodos procedentes de EDAR y su posterior destino para uso agrícola está regulado y permitido por el Real Decreto 1310/1990 (transposición de la directiva 86/278 de la Unión Europea). En este Real decreto se indica que los lodos EDAR sólo son aptos para uso agrícola si el contenido en metales pesados es inferior a unos límites establecidos (Tabla 9). Si el contenido en metales es mayor se les considerará, según su contenido, como residuo peligroso o no peligroso, en el último caso se procederá a su valoración energética, uso en restauración o eliminación final en vertedero. Si se considera residuo peligroso se deberá proceder a su valorización o eliminación a cargo de un gestor autorizado.

Tabla 9. Concentraciones máximas de metales pesados que pueden contener los lodos para su aplicación como material fertilizante en la agricultura (Real Decreto 1310/1990).

Parámetro	Valores límite (mg kg ⁻¹ materia seca)	
	Suelos con pH < 7	Suelos con pH > 7
Cd	20	40
Cu	1000	1750
Ni	300	400
Pb	750	1200
Zn	2500	4000
Hg	16	25
Cr	1000	1500

La reutilización con fines agrícolas, forestales o en la recuperación de espacios alterados representa una solución ambientalmente acertada para la disposición final de los lodos (Peña et al., 2014). Entre los procedimientos más utilizados para la adecuación de los lodos de depuradora al uso agrícola se encuentra el compostaje. Éste consiste en someter a los lodos a un proceso natural de fermentación aeróbica (en presencia de oxígeno) y por el que la materia orgánica se degrada de forma biológica.

El Consejo de Ministros aprobó, con fecha de 1 de junio de 2001, el Plan Nacional de Lodos de Depuradoras de Aguas Residuales. En él se planificó la gestión de este tipo de residuos, se estableció el marco adecuado para su correcta valorización y reciclaje y se dio prioridad al compostaje (por encima de la valorización energética).

El compostaje consiste en acelerar los procesos naturales de fermentación de la materia orgánica, en presencia de oxígeno, mediante un control de la proporción de nutrientes, temperatura y humedad del proceso. De esta manera se obtiene el compost, producto orgánico totalmente estabilizado que se puede utilizar como fertilizante y corrector de suelos.

Para poder compostar los lodos, dado su elevado contenido de humedad, es necesario aportar un material orgánico estructurante (restos de poda o de comida), pues de lo contrario no se puede garantizar la presencia de oxígeno en el proceso. Esta práctica, además, aporta otros nutrientes al compost, con lo que se mejora notablemente su calidad.

El compostaje presenta una serie de ventajas frente a la aplicación directa de los lodos, entre ellas se encuentran las siguientes:

- Es una excelente enmienda orgánica de suelos, que mejora sus propiedades físicas (estabilidad, porosidad, permeabilidad) y químicas (actividad biológica).
- Facilita la retención de humedad en el suelo.

- Se garantiza la destrucción de los gérmenes que pudiera haber en la materia orgánica, dada la temperatura a la que se produce el compost (entre 60 y 70 °C).
- Una vez producido, puede almacenarse durante periodos de tiempo suficientemente largos.
- Es más fácil de manejar que los lodos.
- El transporte desde el centro de producción (planta de compostaje) es más barato que el de lodos (se transporta menos agua).
- Las instalaciones de compostaje pueden tratar conjuntamente o en líneas diferentes, distintos flujos de residuos orgánicos.
- Puede aprovecharse para otros usos además de la agricultura, como restauración de espacios degradados, revegetación de obra pública, recubrimiento de vertederos).
- Mejora la calidad del suelo y la actividad microbiológica, siendo la cantidad de pesticida adsorbida mayor, por lo que es menos tóxico para las bacterias del suelo y las lombrices de tierra (Tejada et al., 2011; Peña et al., 2014).

➤ **Cama de pollo (o estiércol de pollo)**

Entre las excretas que se acumulan en áreas localizadas merecen considerarse las producidas en avicultura. Entre estas destaca la cama de pollo, que es una mezcla de estiércol con un sustrato constituido por materiales fibrosos como serrín, paja y cáscara de diversos granos, como arroz.

Los usos que actualmente se le dan son:

- Abono. El uso que tradicionalmente se ha dado a la cama de pollo es el de fertilizante. Es un estiércol muy rico en nitrógeno. También contiene bastante calcio, por lo que hay que tenerlo en cuenta en suelos calcáreos y básicos. El empleo de estiércol de pollo como enmienda conlleva un aumento de la respiración microbiana (Ferrerías et al., 2006), es decir, mejora la actividad microbiológica de suelos.
- Suplemento alimenticio para ganado.

➤ **Orujillo**

En España se genera una importante cantidad de la denominada biomasa del olivar, ya que la producción de aceite de oliva es uno de los productos más preciados en el país, siendo fuente además de subproductos con un contenido energético importante. En Andalucía durante el año 2011 se alcanzó una superficie de 1.500.000 ha de olivar, que en una campaña media producen unas 4.650.000 de toneladas de aceituna. De éstas, aproximadamente 4.300.000 t/año se destinan a obtención de aceite de oliva, y las restantes 350.000 t/año van a la industria de aderezo de aceituna de mesa. La cantidad media de aceite que se produce es de 900.000 t/año (Agencia Andaluza de la Energía, 2013). Además, este cultivo y sus industrias derivadas generan una serie de subproductos con un contenido energético elevado. Mediante una tecnología adecuada, puede obtenerse a partir de ellos energía térmica y eléctrica e, incluso, biocarburantes para el transporte. Los subproductos susceptibles de valorización energética son el orujo, orujillo, el hueso de aceituna y la poda de olivar. El balance de masas del proceso de la industria del aceite se muestra en la siguiente figura:

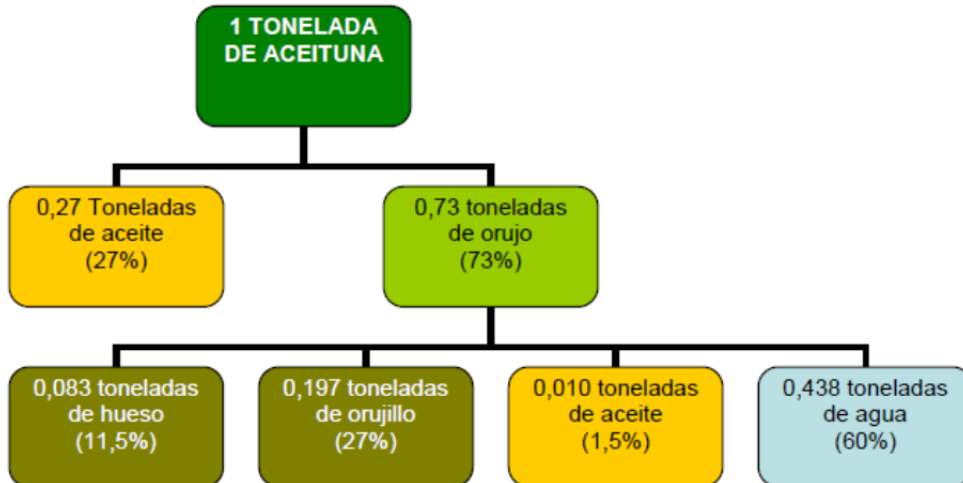


Figura 9. Balance de masas del proceso de la industria del aceite. Producción del orujillo

Del sistema tradicional de obtención del aceite se obtienen dos fases: aceite y residuo prensado seco, que es el orujo.

Del sistema en 3 fases se obtiene:

- Aceite
- Hueso de aceituna

- Agua sucia/negra
- Residuo húmedo, orujo o alperujo, que contiene restos de pulpa, huesos y agua. Por cada tonelada de aceituna procesada se obtienen aproximadamente 0,27 toneladas de aceite de oliva y 0,73 toneladas de orujo. Es decir, una campaña media genera unas 3.000.000 t/año de orujo con una humedad aproximada del 60-65%. El orujo generado en las almazaras se almacena en balsas para su procesamiento posterior, que puede tratarse de un proceso físico de segunda centrifugación, también llamado repaso y/o un proceso químico en las extractoras, obteniéndose aceite de orujo. Una opción alternativa a la extracción es destinar el orujo repasado a la producción de energía eléctrica, previo secado hasta una humedad aproximada del 40% para facilitar la combustión del mismo. Aproximadamente el 30% del orujo generado en Andalucía se somete a este proceso. Este residuo se lleva a una almazara para obtener aceite de orujo. Del proceso de obtención de aceite de orujo a partir del alperujo se obtiene:
 - Aceite de orujo
 - Residuo líquido, o alpechín
 - Residuo seco (50% Humedad), que se lleva a secar hasta el 12% de humedad. Este residuo es el orujillo.

El orujo agotado u orujillo es el subproducto del proceso de extracción del aceite de orujo. El orujillo es un subproducto semisólido resultante de la mezcla de huesos, restos de pulpa y agua. Se obtiene del proceso de extracción de aceite de oliva del sistema en 3 fases. Los orujos agotados se diferencian sobre todo por su menor contenido en aceite y agua, ya que han sido deshidratados durante el proceso de extracción. Los orujos agotados, parcialmente deshuesados, están formados fundamentalmente por la pulpa (mesocarpio) y todavía contienen una pequeña proporción de cáscaras, que no pueden ser separadas completamente utilizando los procedimientos del tamizado y la corriente de aire (FAO, 1985). El orujillo contiene una gran cantidad de fibra, celulosa y algunas proteínas (Tabla 10).

Se trata de un subproducto con una humedad en torno al 10% que tiene unas buenas propiedades como combustible, con un poder calorífico en torno a 4.200 kcal/kg en

base seca, y que puede utilizarse tanto para la producción de energía térmica en industrias como para la generación de energía eléctrica. Una parte del orujillo generado en las extractoras se autoconsume en la propia instalación, tanto en el secado del orujo como en calderas para la generación de vapor para el proceso.

Tabla 10. Constituyentes del orujillo.

	Contenido (%)
Agua	6,9 - 10
Proteínas	6,00
Grasas	0,3 - 1,5
Celulosa	26,40
Sales	6,50
Materiales extraíbles	53,20

En algunos casos, y de forma cada vez más frecuente, el secado en las extractoras se realiza mediante cogeneración con gas natural, lo que supone para las extractoras una fuente de ingresos adicional por venta de la energía eléctrica producida. La cogeneración implica un menor autoconsumo de orujillo en la extractora, lo que hace que quede disponible para otros usos. En una campaña media se generan unas 840.000 t/año de orujillo. El consumo de orujillo en las plantas andaluzas de producción eléctrica en el año 2010 ascendió a 510.000 toneladas, y el autoconsumo en la propia industria supuso 125.000 toneladas, lo que indica que en una campaña media existe una disponibilidad aproximada de 200.000-300.000 t/año, para otros usos térmicos y para exportación.

Entre los usos actuales del orujillo están:

- Combustible. Es la aplicación más habitual del orujo extractado.
- Fertilizante. Las cenizas que contiene el orujo agotado, son buenas para fertilización por su contenido en fósforo, potasio y calcio.
- Alimentación animal. Cuando este orujo extractado se somete al deshuesado se obtiene un producto llamado “pulpa de aceituna” que se utiliza para alimentación animal.
- Otros. Tiene aplicaciones de gran interés en la fabricación de carbón activo y como aditivo en la fabricación de sustancias plásticas biodegradables.

Los residuos del aceite de oliva pueden ser enmiendas valiosas de suelos y fuente de materia orgánica. La adición de estos residuos a suelos agrícolas ha sido propuesta como una solución para su eliminación (Albarrán et al., 2004; López-Piñeiro et al., 2007; Kavdir y Killi, 2008), ya que estos materiales están libres de metales pesados y de microorganismos patógenos y que su aplicación aumenta significativamente la estabilidad de los agregados del suelo, teniendo un gran potencial para mejorar la estructura bruta del suelo en un corto periodo de tiempo.

Los principales residuos resultantes de la producción de aceite de oliva son alperujo y orujillo. El alperujo es un subproducto sólido pero con alto contenido en humedad, procedente del sistema de extracción de aceite de oliva con centrifugación en dos fases. El orujillo es el subproducto obtenido cuando se trata al alperujo con otra centrifugación, para extraer el aceite residual. Diversos estudios han demostrado efectos beneficiosos sobre la microbiota del suelo cuando se utiliza el alperujo como enmienda (Alburquerque et al., 2004; Delgado-Moreno y Peña, 2009). En cuanto al orujillo, Calmet et al. (1997) revelaron que éste tiene una toxicidad mínima o inexistente, debido al bajo número de sustancias fenólicas y contenido de lípidos en comparación con el alperujo. Es más, López-Piñeiro et al. (2007) informaron que el orujillo puede ser una valiosa enmienda de suelo al actuar como fuente de materia orgánica, N y K, y que este material mantiene un efecto positivo en las propiedades del suelo durante, al menos 24 meses.

➤ **Cascarilla del Arroz**

El arroz es la semilla de la planta monocotiledónea *Oryza sativa*. Es uno de los principales cultivos en todo el mundo. Como grano de cereal, es la comida básica más importante para una gran parte de la población mundial.

La industria del arroz produce varios subproductos o residuos como por ejemplo cascarilla y piel del arroz, cenizas de la cascarilla, salvado de arroz (Bhatnagar y Sillanpää, 2010). La cáscara del arroz se ha empleado con éxito para eliminar diversos contaminantes de soluciones acuosas: arsénico, iones de antimonio, metales, tintes, fenoles, compuestos fluorados y pesticidas (Nasir et al., 1998; Khalid et al., 1998, 1999,

2000; McKay et al., 1999; Daifullah et al., 2003; Mahvi et al., 2004; Kumar y Philip, 2006; Chandrasekhar y Pramada, 2006; Wang y Lin, 2008; Lakshmi et al., 2009). Zafar et al. (2007) han utilizado el salvado de arroz tratado con ácido (H_3PO_4) como adsorbente de bajo coste para retirar níquel, obteniendo una capacidad máxima de adsorción de 102 mg g^{-1} a pH 6. La cascarilla del arroz térmica y químicamente tratada se ha empleado para la extracción de 2,4-diclorofenol de soluciones acuosas por Akhtar et al. (2006), obteniendo una capacidad de adsorción máxima ($98 \pm 1.2\%$) comparable a la del carbón activo comercial ($96.6 \pm 1.2\%$). El salvado de arroz también se ha utilizado por Adachi et al. (2010) para la limpieza de compuestos organoclorados y de benceno de agua residual industrial. Estos autores propusieron que este efecto se debía a absorción intracelular por partículas denominadas esferosomas. Estos mismos autores estudiaron en 2001 la descontaminación de 22 pesticidas diferentes mediante el uso de salvado de arroz (Adachi et al., 2001), con capacidades de adsorción de entre 22 a 99%, encontrando que los pesticidas con alta lipofibilidad eran removidos fácilmente por este adsorbente.

➤ **Cáscara de Pipa**

Este residuo proviene de la industria del aceite de girasol, que es un aceite de origen vegetal que se extrae del prensado de las semillas (denominadas pipas) de la planta de girasol, *Helianthus Annus*. Tras una limpieza previa, por el proceso de descascarillado se obtienen las semillas o pipas de girasol. El uso de este aceite es culinario y también industrial, al emplearse como combustible biológico para producir biodiesel de automóviles. La superficie de siembra de girasol en España en el año 2012 fue de 320.000 ha a nivel nacional (Olimerca, 2013).

Las cáscaras de las pipas de girasol también se aprovechan. De ellas se obtiene energía o se incorporan como alimento en piensos animales. En cuanto a su capacidad de adsorción, estas cáscaras se han utilizado con éxito para la adsorción del tinte diazo Reactive Black 5) y methyl violet (Hameed, 2008).

➤ **Restos de desmolidoras de Algodón**

El algodón (*Gossypium hirsutum*) es uno de los cultivos comerciales más importantes a escala mundial. Es la principal fuente de fibras naturales para las industrias textiles, constituyendo una de las fuentes más abundantes de biomasa agroindustrial. Globalmente, se plantan más de 12 millones de hectáreas de algodón a lo largo de 80 países produciendo aproximadamente 26 millones de toneladas de algodón procesado. La gran extensión de este cultivo conlleva una gran producción de residuos de desmolidoras de algodón. Solamente en EE.UU se estima que la industria del algodón produce alrededor de 2.26 millones de toneladas al año de residuos de desmolidoras de algodón (McIntosh et al., 2014). En la UE este cultivo se encuentra localizado principalmente en Grecia y en España. Este cultivo se concentra en España en dos regiones: Andalucía y Murcia. A lo largo de las últimas décadas, el algodón ha experimentado una modernización de las técnicas aplicadas, que sitúan a España entre los países con mayor rendimiento unitario a escala mundial.

Una desmolidora es una máquina que separa rápida y fácilmente las fibras de algodón de las vainas y de sus semillas, que en ocasiones son pegajosas. La desmolidora usa una pantalla y unos pequeños ganchos de alambre que empujan el algodón a través de ella, mientras unos cepillos eliminan continuamente los hilos de algodón sueltos para evitar atascos.

Los residuos de las desmolidoras se eliminan, bien por vertido directo en vertederos o mediante compostaje para cobertura y mantillo de suelos.

Tunç et al., (2009) han investigado el uso potencial de residuos de plantas de algodón (tallos, pieles) como adsorbentes para la eliminación de tintes. Sherif et al. (2008) estudiaron el destino del pesticida imidacloprid en suelos y plantas después de su aplicación a cosechas de algodón y encontraron que la enmienda de suelos con este residuo, redujo el total de pesticida extraído de la planta.

➤ **Serrín**

La industria de la madera es una de las principales fuentes de biomasa en Andalucía (Agencia Andaluza de la Energía, 2013).

El uso de residuos de la madera como adsorbentes de bajo coste se ha desarrollado como una nueva tecnología para la inmovilización de pesticidas en suelo y en "biobeds" (Gupta y Suhas, 2009; Rodríguez-Cruz et al., 2007; Diez et al., 2013), así como para la inmovilización de fenoles (Larous y Meniai, 2012). Estos trabajos de investigación se han centrado en la adsorción de estos compuestos mediante estudios tipo "batch", o bien la biodegradación.

Otro posible uso del serrín es como biocombustible.

➤ **Compost de lodos de residuos sólidos urbanos (compost de RSU)**

El uso en la agricultura del compost de residuos sólidos urbanos está aumentando progresivamente como acondicionador del suelo y fertilizante, y también se están estudiando sus propiedades para la adsorción de pesticidas (Baglieri et al., 2011; Coppola et al., 2007). El uso de este compost como enmienda es una práctica común para mejorar las propiedades físicas, químicas y biológicas de los suelos empobrecidos, debido al aporte de materia orgánica.

La legislación comunitaria europea considera que los biosólidos, compost de lodos y compost de residuos sólidos urbanos pueden contribuir beneficiosamente en la lucha contra el cambio climático, debido a su acción secuestrante de carbono, (reduciendo por tanto las emisiones de CO₂) y de otros contaminantes atmosféricos (European Communities, 2001). La USEPA ha estimado que cada tonelada de compost puede secuestrar unos 50 Kg de C (183 Kg de CO₂) (Carbonell et al., 2011).

Sin embargo, los máximos beneficios del reciclaje son que da lugar a una economía más sostenible, además de la reducción de los fertilizantes químicos. No obstante, se presenta el inconveniente de que la mayor parte de las fuentes de entrada de metales en los suelos agrícolas la constituye el uso de compost de residuos sólidos urbanos, junto con compost de lodos, los fertilizantes minerales, y la irrigación con aguas residuales tratadas (Carbonell et al., 2011), con los consecuentes riesgos medioambientales. De acuerdo con la legislación española, la calidad de estos tipos de compost debe ser evaluada en base a, entre otros parámetros, la concentración de metales (Real Decreto 1310/1990). También, se ha discutido sobre la posibilidad de

que otros microcontaminantes presentes en estos residuos puedan causar efectos adversos en los organismos y modificar las propiedades de los suelos. En relación a esto último, Gworek et al. (2013) estudiaron la posible influencia de vertidos de residuos municipales en la distribución de dibenzo-p-dioxinas policloradas y dibenzofuranos (PCDDs/Fs) en ambientes naturales y no encontraron relación entre el residuo mencionado y la presencia de estas sustancias en el medioambiente.

➤ **Ecoproteína**

Es un residuo que se produce de la obtención de combustibles a partir de cereales, y que se puede utilizar en los actuales motores de combustión interna.

El cereal se introduce en las unidades de proceso, donde se muele, se mezcla con agua, se calienta con vapor y se le añaden enzimas y nutrientes, para obtener un mosto fermentable. Este mosto se fermenta con levaduras, se destila para separar los sólidos y, finalmente, se deshidrata para obtener etanol anhidro.



Figura 10. Esquema del proceso de obtención de ecoproteína. Fuente: 2005 - 2007 Abengoa Bioenergía(<http://www.abengoabioenergy.com/web/es/index.html>)

Las vinazas se envían a unas máquinas centrífugas llamadas decantadores, que separan la mayor parte de los sólidos en suspensión (fibra, celulosa, etc.) de los sólidos disueltos (restos de azúcares y proteínas solubles). Se obtiene así una torta de sólido húmedo que se envía, conjuntamente con el jarabe obtenido en la evaporación, a la unidad de secado. El producto seco (restos de grano secos de destilería con solubles, o GSDS (DDGS en la Figura 10, del inglés) se lleva a peletizar, donde se obtiene el GSDS en pelets o Ecoproteína, que, como su nombre indica, es un compuesto proteínico que

se puede utilizar como alimento animal. Si la calidad de la ecoproteína no es suficiente para la alimentación animal, se podría gestionar como enmienda de suelos para adsorbentes de contaminantes.

IV. MÉTODOS EXPERIMENTALES

Tesis: Desarrollo de métodos para la reducción de la contaminación por plaguicidas en aguas subterráneas mediante la adición de residuos orgánicos a los suelos.

1. INTRODUCCIÓN

Antes de pasar a detallar los métodos experimentales se considera de interés hacer un resumen de las principales actividades experimentales realizadas en esta Tesis Doctoral (agrupadas en función de los objetivos).

Uno de los principales objetivos de este trabajo de investigación es evaluar la capacidad de determinados residuos orgánicos para adsorber los plaguicidas seleccionados, para conseguir este objetivo se han realizado las siguientes actividades: toma de muestra y caracterización de suelos y residuos orgánicos, puesta a punto de las técnicas de extracción de plaguicidas así como de análisis de los mismos, estudios de adsorción y de desorción de plaguicidas. Los estudios de adsorción se han realizado en sistemas cerrados, poniendo en contacto el suelo (o los residuos o el suelo enmendado) con una solución acuosa de pesticidas. A partir de ellos, y bajo distintas condiciones, se determina la cantidad óptima de residuo orgánico y el tiempo de equilibrio, se realizan estudios cinéticos y los resultados se ajustan a diversos modelos matemáticos para caracterizar la cinética de adsorción. Bajo este tipo de metodología, se han determinado también las isotermas de adsorción y los resultados se han ajustado a modelos matemáticos para caracterizar el proceso de adsorción.

Otro importante objetivo es la determinación de la eficacia de la adición de los residuos orgánicos al suelo para reducir los plaguicidas que pueden escapar en los lixiviados hacia las aguas subterráneas. Para alcanzar este objetivo se han diseñado columnas de suelo y de suelo enmendado. Se han realizado estudios de lixiviación y se han obtenido las curvas de rotura y las de elución acumulada a partir de las concentraciones de pesticida eluido diariamente y de pesticida eluido acumulado, respectivamente. También se han calculado las constantes de adsorción a partir de los resultados obtenidos en estas pruebas.

A continuación se describen los métodos de toma, preparación y caracterización de las muestras de suelos y de residuos orgánicos, los métodos de extracción y análisis de plaguicidas, los experimentos de adsorción (donde se incluyen estudios cinéticos, isotermas de adsorción y estudios de desorción) y los experimentos de lixiviación.

2. TOMA, PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE SUELOS Y DE RESIDUOS ORGÁNICOS

El suelo seleccionado para este trabajo pertenece a un terreno agrícola situado en el Suroeste de España (N 37° 04' 32'', W 5° 53' 41''). Se han tomado muestras de la capa superior (0-25 cm), que han sido secadas al aire en el laboratorio durante una semana y posteriormente se han secado a 70°C en estufa durante tres días, tras lo que se han homogeneizado y se han pasado por un tamiz de 2 mm de luz de malla.

Como ya se ha indicado en el capítulo III de esta Tesis Doctoral, los residuos orgánicos seleccionados son: compost de lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas mezclado con restos de poda, orujillo, estiércol de pollo, serrín, compost de residuos sólidos urbanos, cáscaras de pipas de girasol, cascarilla de arroz, ecoproteína y restos de desmontadoras de algodón.

El compost de lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas mezclado con restos de poda lo ha suministrado EMASESA (Empresa Metropolitana de Abastecimiento y Saneamiento de Aguas de Sevilla); el estiércol de pollo, los residuos de desmontadora de algodón y el compost de residuos sólidos urbanos (RSU) se han obtenido de una granja agrícola y ganadera localizada en la villa agrícola de Trajano (Sevilla); el orujillo lo ha aportado una industria de aceite de oliva del Sur de España; las cáscaras de pipa, que son un residuo de la producción de aceite de girasol, se han adquirido en una semillería comercial; la cascarilla del arroz la ha suministrado la Fábrica de Arroces Hervás (Sevilla), el serrín se ha adquirido en una carpintería (Sevilla) y la ecoproteína se ha obtenido de la planta experimental del grupo de bioenergía de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Sevilla.

Cada residuo orgánico se ha secado al aire durante una semana y a continuación a 70°C en una estufa durante 3 días. Posteriormente, se ha homogeneizado y se ha molido en un molinillo eléctrico y se ha pasado por un tamiz de 1 mm de luz de malla.

2.1. CARACTERIZACIÓN DE SUELOS Y RESIDUOS ORGÁNICOS

Para obtener información sobre la naturaleza física y química de los suelos y los

residuos orgánicos se han utilizado métodos normalizados de caracterización. En el suelo, se ha determinado la conductividad, pH, capacidad de intercambio iónico y carbonatos siguiendo la metodología y los procedimientos propuestos en el manual *Métodos de Análisis de Suelos, Parte 2* (Page et al., 1982).

Se ha analizado la textura del suelo mediante un equipo Sedigraph (micrometrics SediGraph 5100), y la composición mineralogía por difracción de Rayos X en agregados orientados (Bruker modelo D8 Advance A25, D8I-90 y D8C). El contenido en carbono orgánico del suelo y de los residuos orgánicos se ha determinado mediante un analizador de carbono elemental (COT-V CHS Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu Corporation, Japan). El análisis elemental de los residuos y del suelo se ha realizado con un EDS (Energy Dispersive X-ray). La conductividad eléctrica se ha obtenido utilizando un conductímetro (WTW 3210) y el pH del suelo se ha medido en una mezcla de suelo/agua desionizada (1:2, p/p) utilizando un pH-metro (Thermo 920A).

La superficie específica de los residuos orgánicos se ha determinado mediante el método de adsorción gaseosa para superficies secas de Brunauer, Emmett y Teller (BET), basado en las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 °K en el rango de presión relativa de 0.03 a 0.3 (Micromeritics Gemini Mod. 2360 ID:853 con micromeritics Flow Prepo60, Star driver Windows Application).

También se ha comprobado que las muestras de residuos orgánicos y suelos no contengan inicialmente a ninguno de los pesticidas objeto de estudio (los valores han sido, en todos los casos, inferiores a los límites de detección de los métodos analíticos empleados).

3. MÉTODOS DE EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE PLAGUICIDAS

Sobre la base de experiencias previas del grupo de investigación donde se ha realizado esta Tesis Doctoral (Departamento de Ingeniería Química y ambiental de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de la Universidad de Sevilla) se ha escogido como técnica de análisis de los pesticidas a la cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS), con SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) como método de extracción de

muestras. En una primera etapa se optimizaron los factores que afectan a la extracción de los pesticidas en el Twister (barra magnética recubierta de polidimetilsiloxano, sobre la se realiza la extracción) y su posterior desorción e introducción en el cromatógrafo.

También una parte de los análisis de los pesticidas se ha realizado durante una estancia de la doctoranda en un centro de investigación de EEUU (Departamento de Ciencias Ambientales de la Universidad de California, Riverside). En este caso se empleó un cromatógrafo de gases con espectrometría de masas en tándem, previa extracción de los pesticidas con solventes orgánicos, tanto de la fase líquida como sólida.

3.1. ANÁLISIS CON GC-MS, PREVIA EXTRACCIÓN CON SBSE

3.1.1. Puesta a punto de los métodos de extracción

La eficiencia de adsorción de plaguicidas para cada residuo orgánico y el suelo se ha determinado a partir de la recuperación del plaguicida residual en las soluciones, mediante la técnica de cromatografía gaseosa acoplada a espectrómetro de masas (CG-MS), previa extracción mediante la técnica denominada Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) que se realiza con la ayuda de una barra magnética o Twister.

La técnica de extracción SBSE consiste en la adsorción de los pesticidas contenidos en la solución recuperada utilizando una varilla de agitación o Twister, suministrada por la empresa Gerstel (Mullheim a/d Ruhr, Germany). Los Twisters comerciales consisten en una varilla magnética encapsulada en vidrio de diferentes tamaños, recubierta externamente con polidimetilsiloxano (PDMS). Esta barra se introduce en la solución acuosa cuyo contenido en plaguicidas se quiere determinar. La adición de cloruro sódico y los consecuentes cambios en la fuerza iónica de la solución pueden influir de manera importante en la extracción de plaguicidas. Generalmente, a mayor contenido de sal, mejor extracción de los plaguicidas más hidrófilos, pero peor extracción de los más hidrófobos. Posteriormente, esta solución se agita magnéticamente durante un tiempo, lo que permite la adsorción de los analitos en el PDMS del Twister.

Los factores que determinan la eficacia de extracción son: longitud del twister, volumen de muestra, contenido en NaCl y tiempo de extracción. Como no es posible trabajar en las condiciones óptimas de extracción y concentración para todos los plaguicidas, es necesario llegar a unas condiciones de compromiso. Para determinar estas condiciones se han realizado una serie de pruebas que han consistido en preparar una mezcla con todos los plaguicidas y a continuación se han hecho variaciones sobre el método (concentración de NaCl, volumen de muestra, etc.) hasta obtener el más adecuado, lo que ha permitido establecer las siguientes condiciones operatorias:

- Longitud del Twister de 20 mm, para un volumen de muestra de 100 mL.
- Adición a las muestras de NaCl. Para las sustancias más polares (atrazina y simazina), la eficiencia de la extracción se incrementa con el aumento de la fuerza iónica, mientras que para el caso de los pesticidas apolares la adición de NaCl reduce su recuperación. Sobre la base de estos resultados se determina, como solución de compromiso, adicionar 20 g de NaCl a 100 mL de muestra.
- Tiempo de extracción de 14 horas.

Bajo estas condiciones los límites de detección (DLs) obtenidos son: $0.001 \mu\text{g L}^{-1}$ para endosulfán sulfato, tetraconazol y ciproconazol, $0.003 \mu\text{g L}^{-1}$ para clorfenvinfos, $0.005 \mu\text{g L}^{-1}$ para alacloro, $0.007 \mu\text{g L}^{-1}$ para lindano, $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ para clorpirifos, atrazina y trifluralina y $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ para simazina. Las desviaciones estándares relativas (RSD) son menores del 15% y los porcentajes de recuperación del 94 al 107%.

3.1.2. Descripción del método de análisis mediante GC-MS

Después de la extracción y bajo las condiciones estipuladas durante la puesta a punto del método de extracción, los Twister se colocan en viales de vidrio encapsulados con un tapón magnético (187×4 mm diámetro interno). El análisis se ha realizado utilizando un sistema de desorción térmica TDS2 de Gerstel, equipado con un automuestreador aMPS 2 de Gerstel y un inyector vaporizador automático (denominado CIS-4). El análisis por cromatografía gaseosa se ha realizado mediante un

cromatógrafo Agilent 6890 acoplado a un selector de masas (Agilent Technologies 5973).

Durante el análisis, el muestreador automático introduce el Twister en la Unidad de Desorción Térmica (denominada TDU) y a continuación ésta incrementa su temperatura, desde 40 °C hasta 280 °C, y permanece a esta última temperatura durante 7 minutos, lo que provoca la desorción de los analitos que son arrastrados por una corriente de helio hasta el CIS-4. Durante el proceso de desorción el CIS-4 permanece a una temperatura de 30 °C, lo que permite retener en el liner (relleno de Tenax y lana de vidrio) los compuestos desorbidos del Twister. A continuación el CIS-4 aumenta su temperatura hasta llegar a 300 °C lo que provoca la desorción de los analitos retenidos en el liner, que son transportados hasta el interior de la columna cromatográfica por una corriente de helio.

La separación cromatográfica se ha realizado en una columna de sílice DB-5 MS (29.5 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm diámetro interior, Agilent Technologies). Después de completar la etapa de desorción, la temperatura del horno se mantiene a 70 °C durante 2 minutos, tras lo que se incrementa de 70 a 150 °C a 25 °C min⁻¹, posteriormente hasta 200 °C a razón de 3 °C min⁻¹, y finalmente hasta 260 °C a 8 °C min⁻¹. El flujo de helio (gas portador) se ajusta utilizando el software RTL, de modo que el compuesto alacloro se eluya a un tiempo de retención constante de 17.03 min. El espectrómetro de masas opera en el modo de control selectivo SIM. Los tiempos de retención experimentales así como las masas monitorizadas (m/z) para los iones principales y secundarios se presentan en la tabla 11.

La cantidad de pesticida se determina como la diferencia entre la cantidad inicialmente presente en la solución y que queda después del equilibrio. Las curvas de calibración se construyen representando concentraciones diferentes frente a las áreas de cuenta, y han sido lineales para todos los compuestos con valores de r² mayores que 0.99 (p < 0.01), indicativo de una buena linealidad.

Tabla 11. Tiempo de retención e iones empleados con el método SIM.

Nombre del compuesto	Exp_RT	T Ion	Q1	Q2	Q3
Trifluralina	11,64	306	264	307	290
Simazina	12,91	201	186	44	173
Atrazina	13,16	200	215	202	173
Lindano	13,46	181	183	219	111
Alacloro	17,03	160	188	45	146
Clorpirifos	19,23	197	199	314	97
Tetraconazol	19,88	336	338	171	-
Clorfenvinfos	21,56	267	323	269	325
Ciproconazol	24,84	222	224	223	-
Endosulfán-sulfato	26,69	272	274	229	237

Notas: Los datos para Ciproconazol, Tetraconazol, no aparecen en las librerías NIST y PEST; se han tomado del estudio Guo-Fang Pang et al. (2006). Exp_RT: tiempo de retención experimental. Tion: ion principal (target ion). Q₁, Q₂, Q₃: iones de cuantificación secundarios.

3.2. ANÁLISIS CON GC-MS-MS

En este caso se ha determinado la cantidad de plaguicida adsorbido en el residuo orgánico y/o suelo, previa extracción con un solvente orgánico (extracción líquido/sólido o L/S), así como la concentración de plaguicida que queda sin adsorber en la solución acuosa, previa extracción con solvente orgánico (extracción líquido/liquido o L/L). Este tipo de técnicas de extracción y concentración, se basan en la separación de plaguicidas debido a su mayor partición hacia el solvente utilizado. Una vez separado y concentrado en el solvente orgánico se analiza por GC-MS-MS.

3.2.1. Puesta a punto de los métodos de extracción Líquido/Sólido

Las muestras de suelo se han enmendado con un 10% de residuo orgánico y se les ha añadido 0,1 mL de solución patrón de pesticida de 10 ppm en acetona, tras lo que se dejan en contacto durante 3 horas. Después se les añade 2 mL de agua para empapar el sedimento y que se asemeje a las condiciones posteriores de los estudios de adsorción. Se adicionan 40 mL de disolvente (DCM: Acetona 1:1 v/v) y el patrón interno (0.1 mL de solución 1 µg L⁻¹ de decaclorobifenil en acetona). Se dejan en un sonicador durante 20 minutos (Ultrasound Bath IS30H, Fisher Scientific, Pittsburgh, PA). La lechada se centrifuga a 5000 g durante 15 minutos, y el sobrenadante se pasa por un embudo que contenía un filtró de un papel Whatman N° 41 (Whatman, Maidstone, UK) y 20 g de sulfato sódico anhídrido (para eliminar el contenido en humedad). El extracto se concentra en un rotavapor a 40°C. El residuo seco se disuelve

en 10 mL de hexano y posteriormente se diluye 10 veces con hexano. Una alícuota del extracto final se analiza por GC-MS-MS, para determinar la concentración adsorbida (Q_e).

Para cada uno de los análisis se han realizado 4 réplicas. Las recuperaciones alcanzadas con este método se han determinado utilizando un patrón interno de decaclorobifenil (Tabla 12).

Tabla 12. Porcentajes de recuperación de los pesticidas estudiados por extracción en fase sólida del suelo y del suelo enmendado con 10% de residuo orgánico.

	Suelo	Compost de lodos	Estiércol de pollo	Orujillo	Media
Atrazina	66,0 ± 4,4	73,9 ± 6,3	97,1 ± 6,8	99,2 ± 3,7	84,1
Lindano	60,2 ± 1,9	57,7 ± 3,0	71,3 ± 8,2	84,9 ± 2,3	68,6
Alacloro	72,8 ± 1,2	74,0 ± 4,1	94,9 ± 4,1	92,7 ± 4,0	83,6
Clorpirifos	60,9 ± 5,8	58,4 ± 7,2	75,6 ± 4,3	85,8 ± 1,9	70,2
Clorfenvinfos	73,0 ± 7,1	85,0 ± 3,3	127 ± 6	113 ± 6	99,6
Endosulfán sulfato	88,6 ± 8,0	83,9 ± 8,1	115 ± 2	109 ± 7	99,2

3.2.2. Puesta a punto de los métodos de extracción Líquido/Líquido

El tipo de extracción líquido/líquido tradicional se caracteriza por ser laborioso y requerir altas dosis de tiempo y solventes orgánicos. Como alternativa, Delgado-Moreno et al. (2007), propusieron un nuevo método de extracción líquido/líquido basado en la separación de fase líquida y solvente mediante congelación, con el que obtuvieron resultados positivos para la extracción de triazinas de soluciones acuosas. En esta Tesis Doctoral, se ha estudiado la aplicabilidad de este método para la mezcla de los plaguicidas objeto de estudio.

Se han evaluado, por tanto, dos métodos de extracción líquido/líquido: mediante extracción tradicional (Método 1) y mediante el método alternativo (Método 2).

Método 1 de extracción L/L:

Se han probado dos relaciones de disolución:solvente (cloruro de metileno): 2:1 (denominado Método 1(A)) y 1:1 (v/v) (denominado Método 1(B)).

Para determinar la concentración total de pesticida en la fase acuosa C_e ($\mu\text{g L}^{-1}$) se añaden 100 μL de solución stock de pesticida de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (en acetona) a 20 mL de

solución 0.01 M CaCl_2 . A esta disolución se le adicionan 10 mL de cloruro de metileno (Método 1(A)) o 20 mL de cloruro de metileno (método 1(B)) y posteriormente el patrón interno (500 μL de solución $1 \mu\text{g L}^{-1}$ en acetona). La mezcla, en un matraz separador, se agita vigorosamente durante 1 minuto, tras lo cual se deja que se separen la fase acuosa y el solvente. La fracción de cloruro de metileno se recoge, haciéndola pasar por un embudo que contiene un filtro Whatman Nº 41 y 20 g de sulfato sódico anhídrido (para eliminar el contenido en humedad). La fase acuosa restante se extrae con cloruro de metileno fresco, mediante dos pasos adicionales de extracción. Todas las fases de solvente obtenidas de la misma muestra se concentran en un rotavapor a 35°C . Las muestras se llevan a sequedad total y se reconstituyen en 5 mL de hexano. Se toma una alícuota de 1 mL para someterla a análisis por GC-MS-MS. Se han realizado 7 réplicas en todas las pruebas.

Los valores de recuperación, expresados como valor medio, se recogen en la tabla 13.

Tabla 13. Porcentajes de recuperación de los pesticidas de la fase líquida por extracción L/L mediante los métodos de extracción 1 (A) y 1(B) y método 2.

	Método 1(A)	Método 1(B)	Método 2
Atrazina	$55,9 \pm 15,3$	$70,25 \pm 13,6$	$11,7 \pm 6,2$
Lindano	$57,8 \pm 39,5$	$80,5 \pm 12,5$	$81,0 \pm 18,0$
Alacloro	$69,9 \pm 28,0$	$73,8 \pm 10,0$	$37,9 \pm 15,9$
Clorpirifos	$78,5 \pm 34,2$	$84,5 \pm 11,8$	$77,8 \pm 11,4$
Clorfenvinfos	$61,6 \pm 23,5$	$76,3 \pm 11,9$	$13,4 \pm 6,3$
Endosulfán sulfato	101 ± 34	$85,7 \pm 10,8$	$80,4 \pm 11,6$

NOTAS: Método 1: extracción líquido/líquido; 1(A): relación de disolución:solvente: 1:1 v/v y 1(B): relación 1:2 (v/v). Método 2: extracción L/L con congelación.

Método 2 de extracción L/L:

Para determinar la concentración total de pesticida en la fase acuosa C_e ($\mu\text{g L}^{-1}$) se añaden 100 μL de solución stock de pesticida de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (en acetona) a 20 mL de solución 0.01 M CaCl_2 . A continuación se adicionan 10 mL de solvente (hexano) y posteriormente el patrón interno (100 μL de solución $1 \mu\text{g L}^{-1}$ decaclorobifenil en acetona). Se agita durante 14 horas, tras lo que se procede a la congelación de las muestras para permitir la separación de la fase acuosa y del solvente. Transcurridas 2h se trasvasa el solvente, no congelado, a un tubo de ensayo y se seca con corriente de nitrógeno hasta que quedan unos 0.5 mL. La solución de solvente recuperada, se

completa con hexano hasta 1 mL, y se trasvasa a un vial de cromatografía, tras lo cual se procede a su análisis, mediante GC-MS-MS. Se realizan 7 réplicas para este experimento.

Los valores de recuperación, expresados como valor medio, se recogen en la tabla 13.

Los resultados muestran que el método 1(B) es, en general, el más adecuado para la extracción en los estudios de adsorción. También se observa que con el método 2 se obtienen buenas recuperaciones para compuestos con baja solubilidad en agua como lindano, clorpirifos y endosulfán sulfato, mientras que para los más polares, como atrazina, alacloro y clorfenvinfos, los porcentajes de recuperación resultan muy bajos.

3.2.3. Descripción del método de análisis mediante GC-MS-MS

El análisis de los plaguicidas extraídos, tanto de la fase sólida como de la acuosa, se ha realizado con un equipo de cromatografía gaseosa Varian 3800 (Varian Instruments, Sunnyvale, CA) acoplado a un espectrómetro de masas Varian 1200 de triple-cuadrupolo y a un muestreador automático Combi Pal (CTC Analytics, Zwingen, Switzerland). Para la separación cromatográfica se utiliza una columna DB-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm; J&W Scientific, Folsom, CA). La temperatura de entrada es de 250°C. La temperatura del horno se programa para que comience a 80°C, con una rampa de temperatura de 25°C min⁻¹ hasta alcanzar los 160°C, seguida de otra rampa de 5°C min⁻¹ hasta los 300°C y, por último, se mantiene constante a 300°C durante 5 minutos. El espectrómetro de masas opera en el modo de electrón ionizado a 70 eV y en el modo de muestreo de ión selectivo. Los fragmentos de masa monitorizados son m/z 103 a 200 para atrazina m/z 111 a 218 para lindano, m/z 117 a 160 para alacloro, m/z 258 a 314 para clorpirifos, m/z 267 a 323 para clorfenvinfos y m/z 239 a 273 para endosulfán sulfato. La línea de transferencia, fuente iónica y temperatura del cuadrupolo se establecen a 300, 230 y 150°C, respectivamente. El flujo del gas portador (nitrógeno) es de 60 mL min⁻¹. Bajo estas condiciones experimentales, los tiempos de retención de atrazina, lindano, alacloro, clorpirifos, clorfenvinfos y endosulfán sulfato son: 9.80, 10.13, 12.08, 13.30, 14.80 y 19.30 min, respectivamente.

Las rectas de calibración se han construido utilizando al menos 6 concentraciones diferentes de pesticidas, en un rango de 5 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, y se obtienen representando concentración frente a cuentas de área. Los ajustes de la recta son lineales para todos los compuestos, con valores de r^2 superiores a 0.99, lo que es indicativo de una buena linealidad. Los límites de detección (LD) se han calculado dividiendo la menor de las concentraciones detectada para cada analito (con una relación señal-ruido inferior a 3) por la concentración de solución analizada de cada uno de ellos (Delgado-Moreno et al., 2010b). Se han realizado al menos 5 determinaciones repetidas para cada punto de concentración de la recta.

La cuantificación se hace por medio de la inyección de soluciones estándar de concentraciones conocidas de cada uno de los analitos estudiados, y también mediante el uso de estándares internos. Los valores de LD resultantes son de 0.02 ng L^{-1} para lindano y clorpirifos, 0.04 ng L^{-1} para clorfenvinfos y endosulfán sulfato, 0.08 ng L^{-1} para alacloro y 0.19 ng L^{-1} para atrazina. Los límites de cuantificación son 0.64, 0.07, 0.25, 0.03, 0.15 y 0.11 ng L^{-1} para atrazina, lindano, alacloro, clorpirifos, clorfenvinfos y endosulfán sulfato, respectivamente.

4. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

Para evaluar la capacidad de adsorción de los plaguicidas seleccionados por los residuos orgánicos objeto de estudio, se han realizado una serie de pruebas.

En primer lugar, se ha determinado la cantidad óptima de residuo orgánico a añadir, es decir, la cantidad de residuo orgánico a partir de la cual no aumenta la capacidad de adsorción de éstos. Se han puesto en contacto soluciones de los plaguicidas elegidos con diferentes cantidades de cada uno de los residuos orgánicos seleccionados, en recipientes cerrados y con agitación magnética, durante un tiempo fijo, tras lo cual se toma una alícuota de cada solución y se somete a análisis mediante la técnica GC-MS, para poder calcular la concentración de plaguicida sin adsorber. Esta dosis de adsorbente es la empleada para el resto de estudios de adsorción.

En segundo lugar, se ha estudiado el tiempo de equilibrio de la adsorción y el modelo cinético que mejor describe la adsorción de los plaguicidas sobre los residuos orgánicos objeto de estudio. Para ello, se han puesto en contacto soluciones de los plaguicidas elegidos con la cantidad de residuo orgánico determinada a partir de la prueba anterior, en recipientes cerrados y con agitación magnética, durante diferentes tiempos. A continuación se toma una alícuota de cada solución y se somete a análisis, mediante cromatografía gaseosa (GC-MS), para poder calcular la concentración de plaguicida sin adsorber. Se determina el tiempo de contacto a partir del cual todos los residuos orgánicos alcanzaban su máxima capacidad de adsorción. Los datos experimentales se han analizado siguiendo varios modelos cinéticos (primer y segundo orden y modelo de difusión intra-partícula).

Por último, se han determinado las isothermas de adsorción, poniendo en contacto soluciones de concentración creciente de los pesticidas seleccionados con una cantidad determinada de suelo (o de residuo orgánico o de suelo enmendado con residuo orgánico) a una temperatura estable y durante el tiempo de equilibrio determinado previamente. Estas isothermas son las representaciones de la cantidad de plaguicida adsorbida por unidad de masa de residuo orgánico, en función de la concentración de plaguicida en el equilibrio a una determinada temperatura. A partir de las isothermas de adsorción, se determinan los coeficientes que caracterizan la adsorción de cada plaguicida por cada residuo orgánico, lo que permite comparar un adsorbente con otro, así como con los resultados obtenidos en otros estudios.

4.1. EFECTO DE LA DOSIS DE ADSORBENTE

Se ha determinado la cantidad de residuo orgánico a partir de la cual la capacidad de adsorción no aumenta de una manera significativa. Esta dosis de adsorbente es la que se emplea para el resto de estudios de adsorción.

Para determinar la capacidad de adsorción de los pesticidas se han utilizado varias dosis de adsorbente (0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7 y 1 g), en 50 mL de una solución de pesticida de concentración $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ y con agitación durante 8 h a 150 rpm. A continuación, se centrifuga la solución a 5000 g durante 10 min, se recupera el

sobrenadante y se analiza mediante GC-MS, previa extracción con Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), según lo descrito en el apartado 3.1 de este capítulo.

Se ha calculado la cantidad de pesticida adsorbido como la diferencia entre la concentración inicial de pesticida, C_i (determinada a partir de una solución de referencia sometida a las mismas condiciones pero sin residuo orgánico) y la concentración de pesticida encontrada en la solución de equilibrio, C_e .

4.2. ESTUDIO CINÉTICO

4.2.1. Determinación del tiempo de equilibrio

Los experimentos cinéticos se han realizado siguiendo la técnica "batch" propuesta por la guía nº 106 para el control de químicos, de la Organización por el Desarrollo Económico (OECD, 2000). En cada experimento, se han tomado 50 mL de solución de pesticidas, se pusieron en contacto con 0.6 g de cada uno de los residuos orgánicos y se agitaron a 150 rpm en un agitador magnético (H+P Labor Technik, AG POLY 15 "Twister", Germany) y a temperatura constante. Tras la agitación, la solución se ha centrifugado a 5000 g durante 10 minutos y se ha recuperado el sobrenadante, que se somete a la extracción de los pesticidas que contenía mediante SBSE y se analiza por GC-MS.

Se han determinado las concentraciones de los pesticidas en solución a diferentes intervalos de tiempo: tras 5 minutos de agitación y contacto, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 240 y 480 min. También se opera a las mismas condiciones con una muestra sin residuo orgánico.

Se ha calculado la cantidad de analito adsorbido, Q_t ($\mu\text{g adsorbato/g adsorbente}$) a un tiempo t , mediante la siguiente ecuación:

$$Q_t = \frac{C_i - C_t}{W} V$$

Donde C_i y C_t ($\mu\text{g L}^{-1}$) son las concentraciones, iniciales y en a un tiempo t , en fase líquida del adsorbato, V es el volumen de solución de pesticida en litros y W es la masa de adsorbente (g).

Para calcular la concentración inicial de pesticida, C_i ($\mu\text{g L}^{-1}$), se incluye una disolución de pesticida de control sin residuo orgánico, para tener en consideración la posible pérdida de pesticidas por degradación u otros procesos. La cantidad adsorbida se calcula como la diferencia de la concentración de pesticida en la fase acuosa entre la disolución de control y las muestras con residuo orgánico.

También se ha estudiado la adsorción de todos y cada uno de los plaguicidas y residuos orgánicos seleccionados. Todos los experimentos se han realizado por duplicado.

4.2.2. Modelización de la cinética de adsorción

Los datos obtenidos en el estudio cinético se han ajustado a 3 modelos cinéticos.

El primero es el denominado modelo cinético de primer orden. La forma integral de este modelo se expresa según la siguiente ecuación, denominada de Lagergren (Lagergren, 1898):

$$\log_{10}(Q_e - Q_t) = \log_{10}Q_e - 0.4342 K_1 t$$

Donde t es el tiempo (min), Q_e y Q_t son las cantidades de pesticida adsorbidas en el equilibrio y a tiempo t ($\mu\text{g g}^{-1}$), respectivamente y K_1 es la constante de equilibrio para el modelo de primer orden (min^{-1}), que puede determinarse representando $\log_{10}(Q_e - Q_t)$ frente a t .

La forma integrada del segundo modelo cinético (de segundo orden) se expresa mediante la siguiente ecuación (Ho y McKay, 1999):

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

donde K_2 es la constante cinética de segundo orden ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), que se puede calcular representando t/Q_t frente a t , con lo que se obtiene una línea recta de pendiente $1/Q_e$ y ordenada en el origen de $1/(K_2 Q_e^2)$.

El tercer modelo es el de difusión intrapartícula, que está basado en la teoría propuesta por Weber y Morris (Weber y Morris, 1963) y cuya ecuación es:

$$Q_t = x_i + k_i t^{1/2}$$

Donde x_i es una constante proporcional al grosor de la capa límite ($\mu\text{g g}^{-1}$) y k_i es la constante de difusión intrapartícula ($\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{1/2}$). Los valores de x_i y k_i se obtienen de la ordenada en el origen y de la pendiente, resultantes de representar Q_t frente a $t^{1/2}$.

4.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Una isoterma de adsorción es una expresión funcional que correlaciona la cantidad de soluto adsorbida por unidad de cantidad de adsorbente y la concentración de adsorbato en el volumen de solución a una temperatura dada y bajo condiciones de equilibrio.

A partir de las isotermas de adsorción, se han determinado los coeficientes que caracterizan la adsorción de cada plaguicida con cada residuo orgánico, lo que permite comparar un adsorbente con otro, así como con los resultados obtenidos en otros estudios.

En esta Tesis Doctoral se han obtenido las isotermas de adsorción siguiendo dos métodos diferentes:

Los experimentos de adsorción del suelo enmendado, que son experiencias en sistemas cerrados (o "batch") en los que se ponen en contacto las soluciones de los plaguicidas elegidos con el suelo sin enmendar y con el suelo enmendado con los residuos orgánicos seleccionados. Con ello se persigue evaluar la influencia de la adición de enmiendas orgánicas en la adsorción del suelo. Además, se ha estudiado la influencia de la dosis de enmienda en el suelo. Para ello se han empleado 3 dosis diferentes de residuos orgánicos en suelos: 2, 5 y 10% (p/p).

El método de extracción y concentración de los pesticidas adsorbidos en el suelo o en el suelo enmendado se realiza mediante extracción sólido/líquido con solvente orgánico; también se determina la cantidad de pesticida remanente en la disolución mediante extracción líquido/líquido. Por último, el análisis de los pesticidas extraídos se hace mediante cromatografía de gases en tándem (GC-MS-MS). El objetivo de estos

experimentos de adsorción es estudiar los mecanismos de adsorción de los plaguicidas estudiados sobre el suelo y el suelo enmendado con diferentes residuos orgánicos.

Estos experimentos se han realizado durante una estancia de la doctoranda de tres meses en un centro de investigación de EEUU (Departamento de Ciencias Ambientales de la Universidad de California, Riverside). Con objeto de reducir tiempo y recursos, los estudios se han hecho utilizando sólo los plaguicidas lindano, alacloro, clorpirifos, clorfenvinfos, atrazina y endosulfán sulfato y los residuos orgánicos utilizados para enmendar el suelo han sido compost de lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas, estiércol de pollo y orujillo.

Los experimentos de adsorción del suelo o de los residuos orgánicos por separado también se han hecho en sistemas cerrados o "batch". En este caso, se ponen en contacto soluciones de los plaguicidas elegidos, a diferentes concentraciones, con cada uno de los residuos orgánicos en recipientes cerrados y con agitación magnética, durante el tiempo de equilibrio obtenido anteriormente. Así pues, en este caso, se estudia la adsorción de una mezcla de plaguicidas con diferentes características físico-químicas sobre cada uno de los residuos o bien sobre el suelo solo. Con ello se persigue evaluar la capacidad de adsorción individual de cada uno de los residuos orgánicos propuestos con los distintos plaguicidas estudiados.

La cantidad de plaguicida adsorbido se ha determinado mediante GC-MS, tras extracción con SBSE.

4.3.1. Experimentos de adsorción del suelo enmendado

Se han obtenido las isotermas de adsorción para los pesticidas en suelos sin enmendar y enmendados, mediante el método "batch". En el caso de las muestras de suelos sin enmendar se mezclan, en un tubo de ensayo de 50 mL, 2.5 g de muestra de suelo y 20 mL de una solución acuosa de plaguicida (relación sólido: solución de 1:8). En el caso de las muestras de suelos enmendados se procede igual, con la única diferencia de que los 2,5 g de suelo contienen 2, 5 y 10% (p/p) de residuos orgánicos.

Las soluciones de acuosas de plaguicida, anteriormente citadas, se preparan partiendo de soluciones en acetona de concentraciones iniciales de los pesticidas de: 20, 50, 100, 200, 500 y 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ en un volumen final de 20 mL. A continuación se evapora completamente el solvente (acetona) en una campana extractora y se añaden 20 mL de solución acuosa 0.01 M CaCl_2 . Es de señalar que para todos los plaguicidas se han preparado soluciones de hasta 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, excepto para endosulfán sulfato, cuya máxima concentración preparada fue 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, debido a que no es soluble en agua a concentraciones superiores.

Como ya se ha indicado, las soluciones acuosas de pesticidas se añaden a las muestras de suelos sin enmendar y enmendados y, a continuación, se agitan las muestras en un agitador de vaivén durante 24 horas a 15 r.p.m. y a temperatura ambiente (estudios cinéticos previos de los plaguicidas estudiados indicaron que 24 h eran suficientes para alcanzar el equilibrio). Una vez alcanzado el equilibrio se separan, las fases acuosa y la sólida, mediante centrifugación a 5000 g durante 15 min (Delgado-Moreno et al., 2010b). A continuación se extrae el pesticida residual en el sobrenadante mediante extracción L/L (apartado 3.2.2) y se analiza mediante GC-MS-MS, con lo que se determina C_e . Los pesticidas adsorbidos sobre el residuo sólido se extraen mediante extracción L/S (apartado 3.2.1) y se analizan mediante GC-MS-MS, determinándose los μg de pesticidas adsorbidos por gramo de adsorbente.

Cada uno de los experimentos se ha realizado por duplicado y se han empleado blancos (sin suelo) como control.

4.3.2. Experimentos de adsorción del suelo y de los residuos orgánicos

De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio cinético y con objeto de alcanzar un compromiso entre la eficiencia de adsorción y la duración del ensayo, se ha elegido 4 horas como tiempo de equilibrio para obtener las isotermas de adsorción.

Las pruebas se han realizado añadiendo 0.6 g de los adsorbentes orgánicos estudiados a 50 mL de solución de pesticida, con diferentes concentraciones (0.005 a 1 mg L^{-1}) a temperatura ambiente y con una relación sólido/líquido: 0.012. Estas mezclas se agitan a 150 rpm en agitador magnético y se centrifugan a 5000 g durante 10 minutos. A

continuación se analiza el sobrenadante mediante GC-MS, con lo que se determina C_e . Cada uno de los experimentos se ha realizado por duplicado

La capacidad de adsorción Q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$) del adsorbente se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W}$$

donde C_i y C_e son, respectivamente, las concentraciones inicial y en el equilibrio en fase líquida ($\mu\text{g L}^{-1}$) de pesticida; V es el volumen de solución (L) y W es la cantidad de adsorbente empleada (g).

4.4. ESTUDIOS DE DESORCIÓN

Los plaguicidas son adsorbidos por la materia orgánica, donde quedan retenidos, aunque posteriormente pueden ser desorbidos, con mayor o menor facilidad, por lo que es recomendable realizar también un estudio de desorción.

Para ello, tras los estudios de adsorción, se ha separado la solución acuosa del residuo orgánico mediante centrifugación. Se reemplaza la misma cantidad de sobrenadante retirado con solución 0.01 M de CaCl_2 , y se tienen en contacto en las mismas condiciones que las seguidas en el proceso de adsorción, es decir, en un agitador magnético a 150 rpm durante 4 h. A continuación, mediante centrifugación, se separa el residuo de la solución acuosa y se analiza ésta, mediante GC-MS, para determinar el porcentaje de pesticida que se ha desorbido. Este proceso de desorción se ha realizado en 3 etapas consecutivas, es decir, la disolución resultante de la primera etapa de desorción se separa del residuo mediante centrifugación y se analizan los pesticidas desorbidos que había en la solución mediante GC-MS; al residuo sólido que queda tras la centrifugación, se le vuelve a adicionar una solución acuosa 0.01 M de CaCl_2 , con la que nuevamente se tiene en contacto en las mismas condiciones que las seguidas en el proceso de adsorción. El proceso anterior se repite una vez más, hasta completar las tres etapas de desorción.

4.5. MODELIZACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN

4.5.1. Ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich

Se han utilizado las isotermas de adsorción para estudiar el equilibrio de los plaguicidas entre la solución acuosa y la fase sólida.

Para el ajuste de los datos experimentales se han empleado dos de los modelos más comunes (Langmuir y Freundlich).

El modelo de Langmuir implica la adsorción en monocapa en una serie de sitios de adsorción localizables y con una energía uniforme. La forma lineal de la ecuación de Langmuir es (Langmuir, 1918):

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{(Q_m \cdot K)} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m}$$

Donde C_e ($\mu\text{g L}^{-1}$) es la concentración de pesticida en solución, Q_e es la cantidad de adsorbato adsorbida por unidad de masa de adsorbente ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el equilibrio, Q_m ($\mu\text{g g}^{-1}$) es la máxima capacidad de adsorción relativa a la superficie total que puede ser cubierta, y K representa la entalpía de la adsorción (constante e independiente de la temperatura, relativa a la afinidad existente ente el adsorbente y el adsorbato). Los valores de Q_m y K se pueden determinar representando C_e/Q_e frente a C_e .

El segundo modelo es el de Freundlich, característico de superficies heterogéneas, resultante de interacciones extremadamente fuertes entre los solutos. La forma lineal de este modelo es la siguiente:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n_f}$$

Donde Q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$) es la cantidad de pesticida adsorbido por gramo de adsorbente y C_e ($\mu\text{g L}^{-1}$) es la concentración del pesticida en la solución tras el equilibrio. Las constantes de Freundlich (k_f y n_f) se correlacionan con la máxima capacidad de adsorción en multicapa y con la intensidad de la adsorción, respectivamente (Hussein et al., 2004; El Bakouri et al., 2009a). La isoterma de adsorción también puede expresarse en su forma

lineal, al aplicar logaritmos, y los valores de k_f y n_f pueden obtenerse representando el $\log Q_e$ frente a $\log C_e$.

$$\log Q_e = \log k_f + \frac{1}{n_f} \log C_e$$

El modelo de Freundlich se ha aplicado también a los datos obtenidos a partir de los experimentos de desorción.

Los coeficientes de histéresis (H) se calcularon según la siguiente ecuación:

$$H = \frac{(n_{fa})}{(n_{fd})} \times 100$$

Donde n_{fa} es la pendiente de la isoterma de adsorción y n_{fd} de la de desorción.

4.5.2. Cálculo del coeficiente de adsorción lineal

Los valores del coeficiente de adsorción lineal K_d también se calcularon a partir de los datos experimentales de las isotermas de adsorción, según:

$$Q_e = K_d \cdot C_e$$

El coeficiente de adsorción K_d se relaciona generalmente con la fracción de carbono asociado con el adsorbente, para dar un coeficiente de partición normalizado al carbono orgánico K_{oc} (Correia et al., 2007; Delgado-Moreno et al., 2010; Kumar y Philip, 2006; Si et al., 2011):

$$K_{oc} = \frac{K_d}{(\%OC)} \times 100$$

Se asume que el coeficiente de partición K_{oc} es constante, para un compuesto químico en particular, cuando la adsorción está relacionada con la cantidad de carbono orgánico del suelo. Como las isotermas obtenidas en esta Tesis Doctoral no fueron lineales, los valores de K_{oc} se tuvieron que calcular para una concentración específica.

El valor de K_{oc} se ha obtenido como la relación entre Q_e (calculada utilizando la ecuación de Freundlich) y C_e para una concentración fija, $C = 0.5 \text{ mg L}^{-1}$ o $C = 0.2 \text{ mg L}^{-1}$ (para los estudios de adsorción del suelo enmendado o del suelo y los residuos orgánicos por separado), al ser los últimos puntos de concentración comunes para los

pesticidas estudiados (endosulfán sulfato en los estudios de adsorción del suelo enmendado y trifluralina en los del suelo y los residuos orgánicos por separado). Se ha elegido esta concentración al ser este punto de concentración de la isoterma común para todos los plaguicidas estudiados, incluido el endosulfán sulfato. Por lo tanto, los valores de K_{oc} no pueden generalizarse, sino que sólo pueden indicar diferencias en la adsorción entre sustratos normalizados al contenido en carbono orgánico, para un nivel concreto de contaminación. Para determinar la concentración inicial (C_i) se han analizado muestras de control (sin suelo) por duplicado.

5. EXPERIMENTOS DE LIXIVIACIÓN

Otro de los objetivos de esta Tesis Doctoral es la determinación de la eficacia de la adición de los residuos orgánicos a un suelo en la reducción de los plaguicidas que escapan en los lixiviados hacia las aguas subterráneas (tras un periodo de riego o de lluvia).

5.1. DISEÑO Y OPERACIÓN DE LAS COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN

El estudio del movimiento vertical en el suelo de pesticidas se ha realizado mediante el riego de suelos y de suelos enmendados en columnas de vidrio de 4.5 cm de diámetro interno. Estas columnas cuentan con un embudo final relleno de lana de vidrio y con dos llaves, que permiten controlar el flujo de salida. Sobre este embudo, se deposita una capa de 1.5 cm de esferas de vidrio (2.5 mm ID) con objeto de evitar la pérdida de partículas de suelo hacia los lixiviados. Sobre esta capa, se adiciona otra de suelo de 10 cm de altura (o de suelo enmendado con 10% de residuo orgánico). Sobre esta capa, se deposita otra de esferas de vidrio (2.5 mm ID) de 1.5 cm con el fin de disminuir la evaporación de la solución de riego y a su vez permitir una homogénea distribución de la misma tras su aplicación. Las columnas se recubren con papel de aluminio para evitar la fotólisis de los pesticidas retenidos (Figura 11). De igual modo, los lixiviados se recogen en botes de vidrio de color topacio envueltos en papel de aluminio.

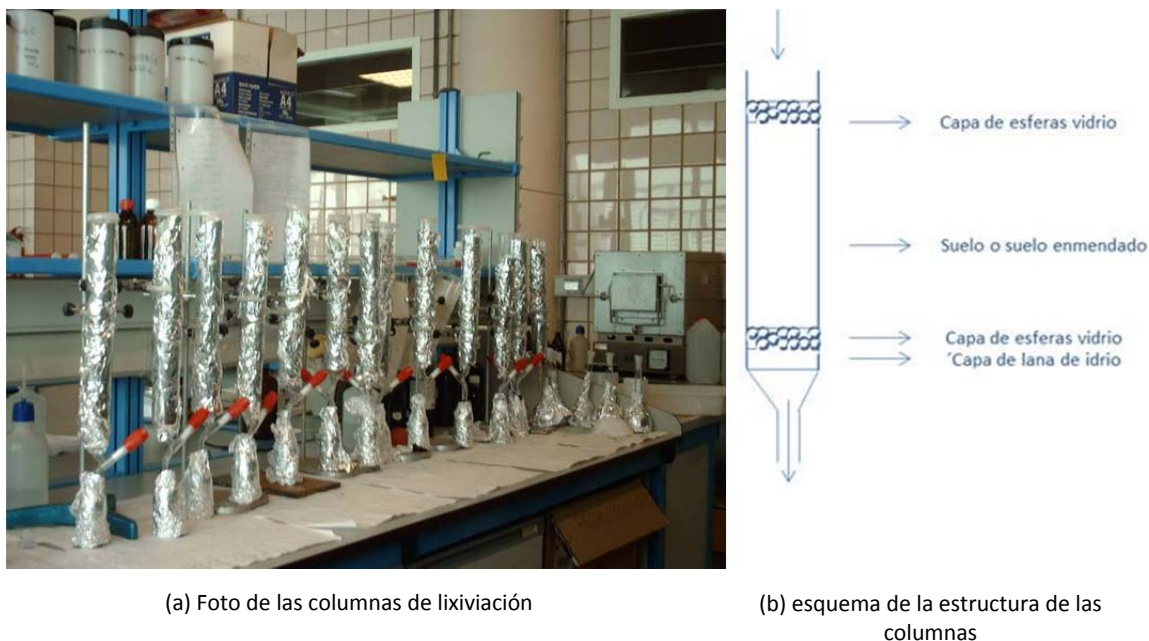


Figura 11. Columnas de suelo y suelo enmendado

Para estudiar el efecto de las enmiendas de suelo en la lixiviación de los pesticidas, cada residuo orgánico se mezcla con el suelo en una proporción del 10 % (p/p). Esta dosis es equivalente a unas 200 t ha^{-1} , que a su vez corresponde a las dosis comúnmente utilizadas en experimentos de columnas de suelos (Albarrán et al., 2004, Cabrera et al., 2010, Delgado-Moreno et al., 2007, Gámiz et al., 2012, López-Piñeiro et al., 2010).

Un día antes de la adición de pesticida al suelo se tratan las columnas con 250 mL de solución 0.1 M de CaCl_2 , para minimizar la variación en el contenido en agua del suelo entre columnas y permitir que la capa superior del suelo se consolide antes de la aplicación de los solutos. Se permite que esta solución acuosa percole por efecto de la gravedad durante 24 horas.

Después de la saturación de las columnas a su capacidad de campo, se añade, por separado y en pruebas independientes, cada uno de los pesticidas seleccionados para los estudios de lixiviación, disueltos en metanol. En la tabla 14 se indica la dosis de pesticida aplicado en cada columna (en la mayoría de los caso es de 20 veces la dosis habitual de campo).

Tabla 14. Dosis de pesticida aplicado en cada columna

Pesticida	Dosis de campo	Dosis columnas (mg/columna)
Clorpirifos	25 kg/Ha	1,820
Trifluralina	3 L/Ha	0,464
Alacloro	1 Kg/Ha	1,610
Simazina	3-9 L/Ha	0,380
Atrazina	1,5 - 4,5 L/ha	0,308
Clorfenvinfos	4 Kg/Ha	6,420

Después de la aplicación de pesticida, las columnas se cierran durante 4 horas (el mismo tiempo de equilibrio utilizado en los experimentos de adsorción) para facilitar el contacto de la solución de plaguicida con el suelo. Transcurrido este tiempo, se abre la llave y se permite el libre drenaje hasta el día siguiente, en el que se realizan 5 riegos con 10 mL de solución de lavado (CaCl_2 0.01 M) cada dos horas.

El riego de las columnas se repite cada día hasta que las concentraciones de pesticidas detectadas en los lixiviados son muy pequeñas y sin variación entre días. Por lo tanto, la duración del experimento es variable, dependiendo del tipo de pesticida estudiado. En este estudio, fueron de 19 días para atrazina, 28 para simazina, 49 para clorpirifos, 50 para alacloro, 63 para trifluralina y 116 días para clorfenvinfos. Una vez recogidos, los lixiviados se refrigeran a 4°C hasta que se analizan por GC-MS.

Los volúmenes de poro (mL) se calculan como la diferencia entre el volumen de riego inicialmente añadido y el recogido en los lixiviados.

5.2. CURVAS DE ROTURA

Las curvas de rotura, (o BTCs, del inglés Breakthrough curves) se obtienen representando el porcentaje de pesticida detectado en los lixiviados cada día frente al tiempo (días).

Con objeto de comparar la lixiviación de los distintos plaguicidas en las diferentes columnas de suelo, se han determinado los siguientes parámetros:

- Punto de rotura: día en que se produce el mayor porcentaje de pesticida detectado en el lixiviado.
- VP día: volumen de riego aplicado menos volumen recogido en el lixiviado el día de mayor pico de elución.

5.3. CURVAS ACUMULADAS

La capacidad de adsorción en el equilibrio o máxima capacidad de adsorción de cada columna (Q_{eq}) se determina como la cantidad de pesticida adsorbido por gramo de adsorbente (X) al final de la prueba de lixiviación. La cantidad total de pesticida adsorbida se calcula como la diferencia entre la cantidad inicial aplicada a la columna y la cantidad de pesticida eluido acumulado (Q_{total} ; μg) al final del experimento

$$Q_{eq} = \frac{Q_i - Q_{tot}}{X}$$

La concentración de plaguicida acumulado al final de experimento se ha calculado como la suma de la cantidad de pesticida detectado en los lixiviados cada día, Q_{et} (μg). Representando los μg totales acumulados frente al tiempo (días), se obtiene las curvas de elución acumuladas.

Los valores experimentales de K_d se han calculado como el coeficiente entre la concentración acumulada al final del experimento, C_{et} ($\mu\text{g L}^{-1}$) y Q_{eq} . También se ha calculado K_{oc} , mediante la siguiente expresión:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\%COT} \times 100$$

donde $K_d = Q_{eq} / C_{et}$.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tesis: Desarrollo de métodos para la reducción de la contaminación por plaguicidas en aguas subterráneas mediante la adición de residuos orgánicos a los suelos.

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos tras el análisis de caracterización del suelo y los residuos orgánicos empleados y la realización de los experimentos de adsorción y de lixiviación de los pesticidas.

2. CARACTERIZACIÓN DEL SUELO Y DE LOS RESIDUOS ORGÁNICOS

El suelo empleado en esta Tesis Doctoral tiene unos contenidos en arena, limo y arcilla de 12.6, 50.0 y 37.4 %, respectivamente. El ajuste de los resultados obtenidos al diagrama textural USDA, revela que se trata de un suelo con textura franco arcillo limosa (Figura 12).

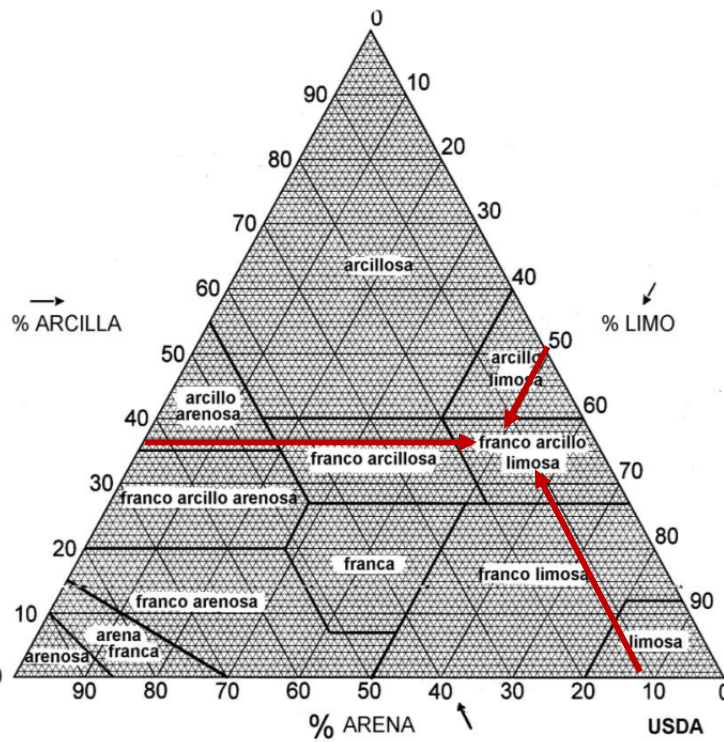


Figura 12. Diagrama textural USDA

En la tabla 15 se recogen los valores del contenido en carbono orgánico total (COT), superficie específica (SE) y pH, tanto de los residuos orgánicos y del suelo por separado como del suelo enmendado con un 10% de residuo orgánico.

Tabla 15. Contenido en carbono orgánico total (%), superficie específica (m^2g^{-1}) y pH del suelo y de los distintos residuos orgánicos.

	COT	SE	pH (A)	pH (B)
Cáscara de Pipa	49,3	0,69	5,60	6,44
Cascarilla de arroz	46,2	0,64	6,30	6,20
Ecoproteína	50,2	0,13	4,90	6,96
Estiércol de Pollo	17,9	0,85	7,20	7,06
Compost de RSU	25,4	1,60	8,10	7,53
Serrín	50,0	0,43	6,80	6,45
Compost de Lodos	11,8	7,32	8,20	6,61
Orujillo	48,9	0,25	5,40	7,04
Restos desmotadoras de Algodón	40,3	0,56	7,10	7,13
Suelo	0,73	84,7	7,74	

NOTAS: COT: carbono orgánico total. SE: superficie específica. (A): resultados para el suelo enmendado con 10% de residuo orgánico. (B): valores obtenidos para el suelo o los residuos orgánicos aislados.

De todos los adsorbentes, el suelo es el que presenta el menor contenido en carbono orgánico. Por el contrario, la superficie específica del suelo es muy superior a la de los residuos orgánicos estudiados. Estos bajos valores se deben a que los residuos orgánicos, a diferencia de los suelos, no contienen minerales de la arcilla, que tienen una elevada superficie específica (Rutherford et al., 1992).

El análisis elemental de los residuos orgánicos (Tabla 16) revela que los componentes mayoritarios son el carbono (57.7% de valor medio) y el oxígeno (33.7% de valor medio). También se observa que estos residuos contienen muy bajas concentraciones (inferiores al límite de detección en un buen número de casos) de los elementos pesados regulados por el Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes. Como excepción a lo anterior, el contenido en Cu del estiércol de pollo está por encima de los límites permitidos. Sin embargo, es de señalar que según este Real Decreto, el estiércol de pollo utilizado en esta Tesis Doctoral está fuera de su ámbito de aplicación al no haber sido sometido ningún proceso de transformación, y puede comercializarse a granel, tal como se describe en el Reglamento (CE) n.º 1069/2009, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009.

El elevado contenido de Cu en el estiércol de pollo seleccionado para este trabajo, sugiere que sería necesaria la evaluación de este mismo estiércol de pollo en otras temporadas, para discernir si se trata de una contaminación puntual o si este residuo

es fuente potencial de contaminación por este metal. Adicionalmente, se ha realizado un estudio bibliográfico sobre el contenido en Cu de otros estiércoles de pollo, cuyo resultado confirma que el empleo de este residuo como enmienda no conllevaría peligro medioambiental (Ziegler y Heduit, 1991; Li et al., 2006; Li-lan et al., 2010; Huang et al., 2011; Cely et al., 2015).

Tabla 16: Contenido elemental (%) de los residuos estudiados

Muestra	Elemento (%)														
	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Cu
C. Pipa	67,3	ND ^a	29,6	ND ^a	0,7	ND ^a	ND ^a	0,3	0,1	ND ^a	1,3	0,7	ND ^a	ND ^a	ND ^a
Ecoproteína	61,0	ND ^a	35,2	0,1	0,3	0,1	1,9	0,1	ND ^a	0,2	1,1	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a
C. Lodos	46,6	ND ^a	38,1	ND ^a	0,8	1,4	3,0	0,9	1,9	0,3	0,4	5,4	ND ^a	1,2	ND ^a
Serrín	68,0	ND ^a	32,0	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a
Compost de RSU	50,1	ND ^a	30,2	1,4	0,6	1,3	3,1	ND ^a	1,3	1,0	0,9	8,2	0,1	1,8	ND ^a
Orujillo	56,3	2,4	37,4	ND ^a	0,4	ND ^a	0,3	ND ^a	ND ^a	0,2	2,4	0,6	ND ^a	ND ^a	ND ^a
R. Algodón	59,3	ND ^a	31,4	ND ^a	0,6	0,3	0,5	0,4	0,5	0,9	4,4	1,5	ND ^a	0,2	ND ^a
E. Pollo	53,4	1,6	33,2	0,1	0,5	0,8	2,7	0,3	0,2	0,5	1,8	3,4	ND ^a	1,2	0,3
Cascarilla de arroz	57,8	ND ^a	36,6	ND ^a	0,1	ND ^a	4,8	ND ^a	ND ^a	ND ^a	0,6	0,1	ND ^a	ND ^a	ND ^a

^a: ND: No detectado.

Los lodos de depuradoras, tienen regulado su uso en el sector agrario por el Real Decreto 1310/1990. En base a éste, ninguno de los elementos estudiados supera las concentraciones máximas legisladas para metales pesados.

Todos los resultados obtenidos en el análisis de pesticidas en el suelo y en los residuos orgánicos están por debajo de los límites de cuantificación de los métodos analíticos empleados.

3. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en los estudios cinéticos y en la determinación de las isotermas de adsorción y desorción de los plaguicidas estudiados. Previamente se muestran los resultados correspondientes al estudio de la influencia de la dosis de adsorbente en los estudios anteriormente citados.

3.1. INFLUENCIA DE LA DOSIS DE ADSORBENTE

Se ha estudiado la capacidad de adsorción de los pesticidas por el suelo y por los residuos orgánicos, a diferentes dosis de substrato (0.01 a 1 g). En la figura 13 se representa la capacidad de adsorción media (%) de cada una de las matrices orgánicas estudiadas para la mezcla de todos los pesticidas seleccionados en este trabajo (atrazina, alacloro, ciproconazol, clorfenvinfos, clorpirifos, endosulfán sulfato, lindano, simazina, tetraconazol y trifluralina).

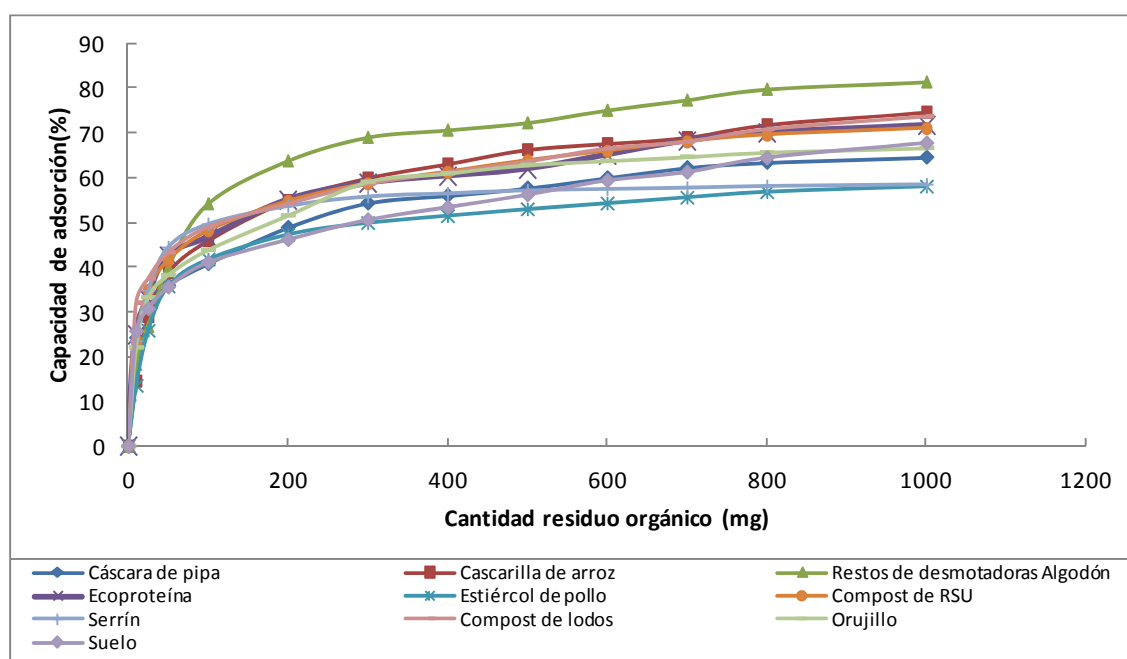


Figura 13. Capacidad de adsorción media en las matrices orgánicas estudiadas y el suelo, para la mezcla de los 10 pesticidas estudiados.

El porcentaje de pesticida adsorbido se eleva con la cantidad de adsorbente aplicada para todos los residuos orgánicos y el suelo. En general, la capacidad de adsorción se incrementa rápidamente desde un 10-20% a un 60-70% cuando la dosis de adsorbentes aumenta de 0.01 a 0.6 g. Al superar los 0.6 g, la capacidad de adsorción media asciende débilmente, hasta alcanzar valores máximos entre el 65 y el 80%.

A dosis de adsorbente bajas, el incremento que se produce en el porcentaje de adsorción de pesticida es muy alto, probablemente debido al aumento de los sitios de adsorción disponibles. No obstante, a mayores dosis de adsorbente, el incremento en

la adsorción es menor. Este hecho puede explicarse si se tiene en cuenta que la adsorción de plaguicidas ocurre en dos fases, la primera con una rápida formación de una monocapa, seguida de una segunda etapa de equilibrio, que es más lenta (Mondal et al., 2008). El hecho de que a elevadas dosis no se produzca un incremento significativo en la adsorción podría estar relacionado con la saturación de los sitios de adsorción superficiales, tanto porque éstos estén ocupados por el adsorbato, como porque las altas concentraciones de plaguicidas no permitan la adsorción, debido a fuerzas estéricas de repulsión entre las partículas adyacentes (Khenifi et al., 2010; Metivier-Pignon et al., 2007).

En la figura 14 se puede observar que, en general, el equilibrio se alcanza para una dosis en torno a 0.6 g de residuo o suelo para todos los plaguicidas en estudio. Se ha elegido este valor (0.6 g de adsorbente) para la realización de los experimentos posteriores.

Al estudiar la figura 15 se observa que la mayor variabilidad de la capacidad de adsorción de los residuos orgánicos para un mismo pesticida se presenta para los que tienen mayor solubilidad en agua y menor hidrofobicidad (atrazina, simazina, alacloro, tetraconazol, clorfenvinfos), mientras que se obtiene una mayor homogeneidad para los plaguicidas más hidrófobos (lindano, clorpirifos, endosulfán sulfato y trifluralina). Es decir, para el caso de los pesticidas más solubles en agua, el tipo de adsorbente empleado es un factor que se debe considerar a la hora de diseñar planes de descontaminación o de prevención de la contaminación por estas moléculas.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

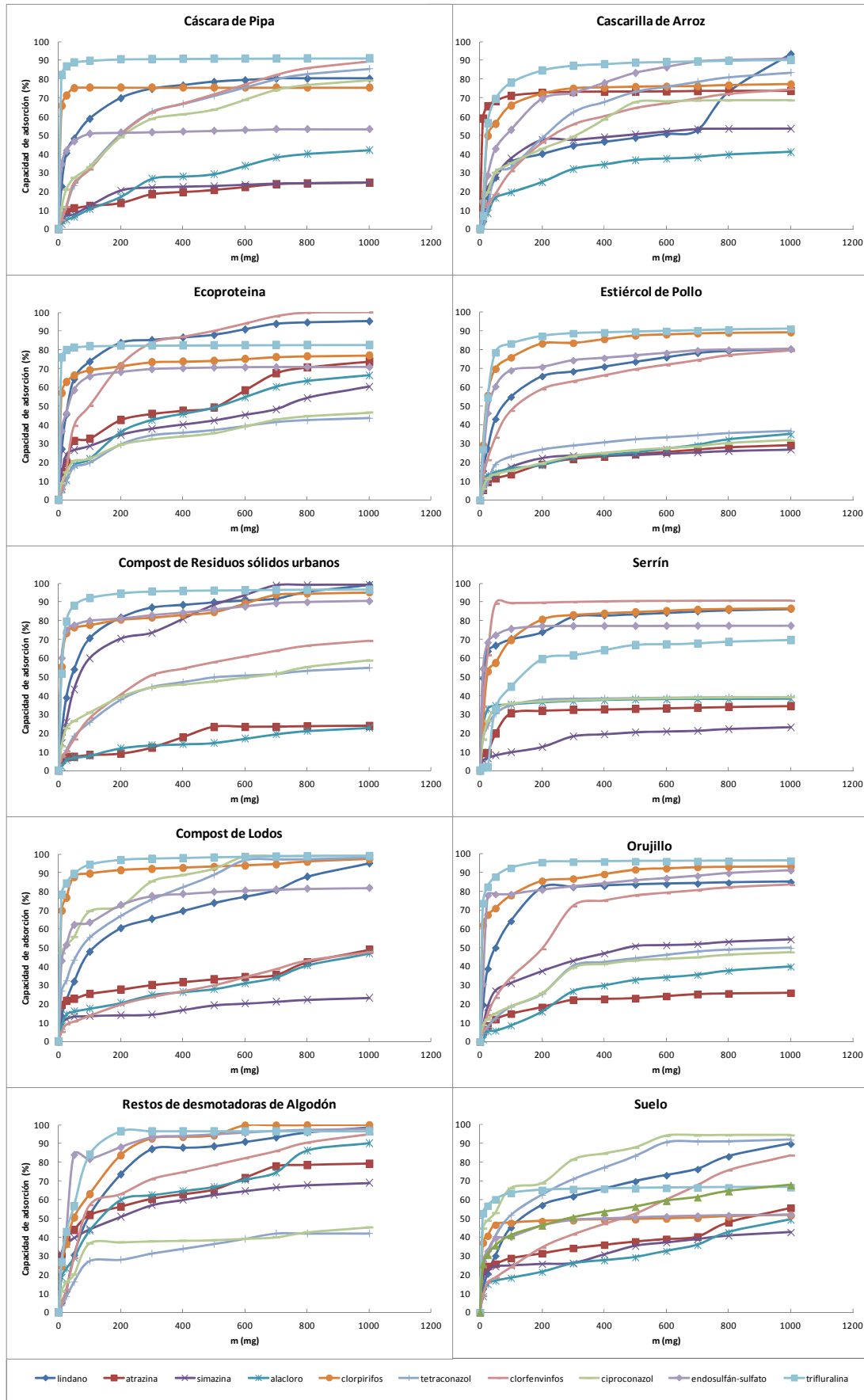


Figura 14. Capacidad de adsorción de las matrices orgánicas y el suelo en función de la dosis de adsorbente empleada

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Figura 15. Adsorción de los pesticidas estudiados en los residuos orgánicos y el suelo, con una dosis de residuo de 600 mg.

En general, los pesticidas con mayor peso molecular y con mayor hidrofobicidad (clorfenvinfos, clorpirifos, endosulfán sulfato, lindano, trifluralina) se adsorben en mayor proporción. Lo anterior está respaldado por una correlación positiva entre la capacidad de adsorción del plaguicida y las citadas características del adsorbente (r entre 0.59 y 0.67 para el peso molecular y r entre 0.64 y 0.88 para k_{ow} , para $n=10$ y $p<0.05$). Lou et al. (2012) obtuvieron también una mayor adsorción para las moléculas con mayor peso molecular en la adsorción, y explicaron que estas moléculas podían formar lazos y bucles sobre la superficie del adsorbente mediante un mecanismo de adsorción de "lazo y cola" ("loop and tail adsorption"), mientras que las moléculas de menor peso molecular tienden a adsorberse en las partículas de adsorbente en fila ("train adsorption"). Rutherford et al., (1992) y Sheng (2001), también encontraron una relación directa entre k_{ow} (coeficiente de partición octanol/agua) y la capacidad de adsorción. Cuanto mayor sea el k_{ow} , más grande será la apetencia del pesticida por el octanol frente al agua, lo que se traduce en general en una mayor afinidad por la materia orgánica que por la solución acuosa.

Existe un coeficiente de correlación negativo (valores de r entre -0.26 y -0.76, $n=10$, $p<0.05$) entre la solubilidad del pesticida en agua (S_w) y la capacidad de adsorción. Esto está de acuerdo con la premisa general de una mayor contribución del contenido en materia orgánica en la adsorción y, por tanto, mayor apetencia de ésta por las moléculas con menor solubilidad en agua y mayor hidrofobicidad. El suelo sin enmienda es una excepción a lo anterior, ya que su capacidad de adsorción tiene una correlación positiva con la solubilidad en agua de los pesticidas ($r > 0$, $n=10$, $p<0.05$). Esto se puede explicar si se tiene en cuenta la gran capacidad que tiene la arcilla presente en el suelo para adsorber los pesticidas hidrófilos, tal y como han demostrado previamente otros autores (Celis et al., 1997, 1998; Sheng, 2001; Hermosín et al., 2000, Albarrán et al., 2004; Mudhoo y Garg, 2011; Smernik et al., 2015).

Atendiendo a las características de los residuos orgánicos estudiados, se observa que, en general, existe una correlación positiva entre la capacidad de adsorción media (%) de cada residuo orgánico para los 10 plaguicidas en estudio y el contenido en carbono

orgánico total (%COT) de los distintos substratos, lo que corrobora la influencia positiva del contenido en materia orgánica en la adsorción (Lichtenstein et al., 1964; Hamaker y Thompson, 1972; Chiou et al., 1985; Green y Karickhoff, 1990; Pusino et al., 1992; Ahmad et al., 2001; Coquet, 2002; Spark y Swift, 2002; Ferreras et al., 2006; Kumar y Philip, 2006; El Bakouri et al., 2007; El Bakouri et al., 2009a). Esto se ha sugerido anteriormente también a partir de las características de los plaguicidas, en base a la relación entre capacidad de adsorción y las constantes K_{oc} (r entre 0.50 y 0.83, para $n=8$ y $p<0.05$) y K_{ow} (r entre 0.64 y 0.88, para $n=10$ y $p<0.05$). Una excepción a lo anterior la constituye la relación negativa obtenida para tetraconazol y ciproconazol. Por otra parte, se obtiene una correlación negativa con la superficie específica para todos los plaguicidas, excepto para ciproconazol y tetraconazol, lo que puede deberse a la contribución de los minerales de arcilla en la adsorción de esos dos pesticidas. De hecho, el suelo muestra una capacidad de adsorción igual o mayor al 90% para estos dos pesticidas (siendo el primer o segundo mejor adsorbente para estos plaguicidas), mientras que para el resto está entre el 33 y el 72% (alacloro y clorfenvinfos, respectivamente). Un hecho similar fue observado por Celis et al. (2006). Adicionalmente, también se observa una desviación para estos dos pesticidas (ciproconazol y tetraconazol) cuando se estudia la relación entre la composición elemental de los adsorbentes y la adsorción. En concreto, se obtiene una relación directa entre el porcentaje de adsorción de todos los plaguicidas y el contenido en los elementos S, Cl, y K de los adsorbentes para todos los plaguicidas excepto para ciproconazol y tetraconazol, lo que afianza la anterior hipótesis de que otros componentes del residuo orgánico deben tener un mayor peso en la adsorción de estos dos pesticidas.

3.2. ESTUDIO CINÉTICO

En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos para determinar el tiempo de equilibrio de la adsorción (tiempo de contacto pesticida/adsorbente a partir del cual todos los residuos orgánicos alcanzan su máxima capacidad de adsorción) y en la modelización de la cinética de adsorción.

3.2.1. Determinación del tiempo de equilibrio

Para determinar el tiempo de equilibrio se ha representado la capacidad de adsorción (Q_t : μg de pesticida adsorbidos por gramo de adsorbente) de cada uno de los adsorbentes para los plaguicidas estudiados en función del tiempo de contacto (Figura 16). Se observa que ésta aumenta con el tiempo hasta alcanzar el equilibrio.

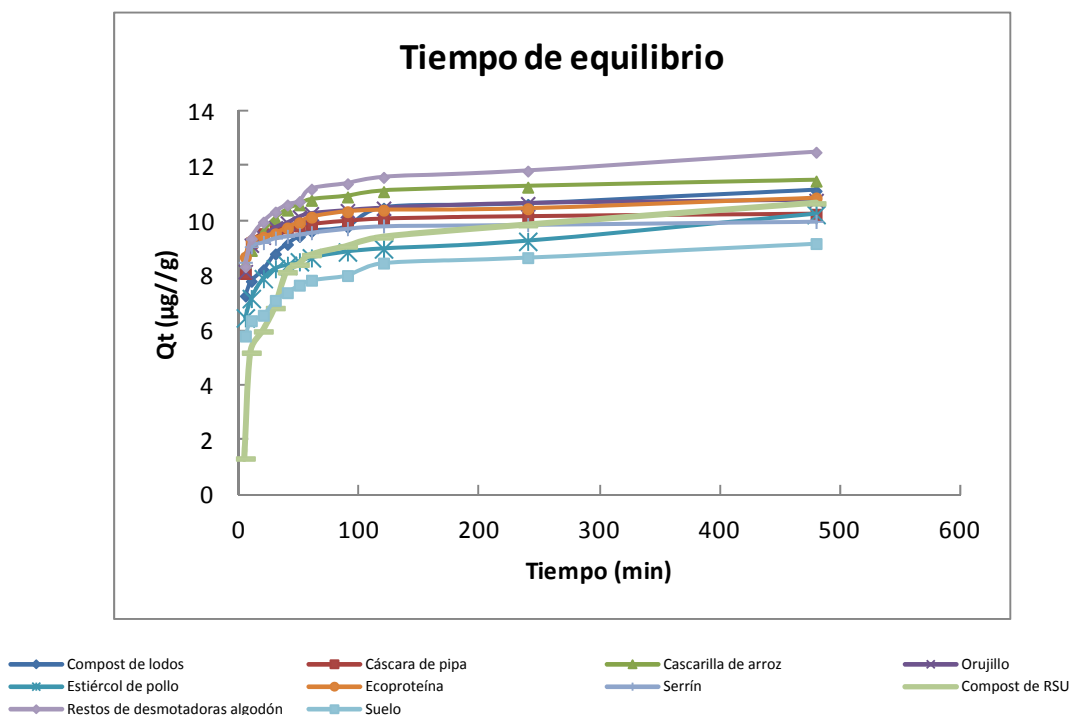


Figura 16. Capacidad de adsorción media en los residuos orgánicos y el suelo para la mezcla de pesticidas, en función del tiempo de contacto.

En general, el equilibrio en el proceso de adsorción se alcanza en torno a las 4 h para todas las combinaciones plaguicida/adsorbente. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos previamente por Kyriakopoulos et al. (2005), quienes establecieron un tiempo de equilibrio de 4 h o incluso menor para la adsorción de trifluralina en adsorbentes poliméricos porosos. Kravvariti et al. (2010) obtuvieron un tiempo de equilibrio de 4 horas en la adsorción de clorpirifos en "biobeds", constituidas por mezclas de arcillas bentonitas y caolinitas. Un tiempo similar (5 h) se encontró en estudios de adsorción de simazina y atrazina en dos suelos agrícolas diferentes (Kumar y Singh, 2013).

En la mayoría de los casos, la adsorción es rápida, produciéndose en su mayor parte en los primeros 20 minutos. Los pesticidas se adsorben en los residuos orgánicos en un

proceso en tres etapas. En la primera, durante los primeros 20 minutos de contacto con el adsorbente, entre el 36 y el 67% de los pesticidas se transportan a los macroporos. Esta adsorción rápida inicial es un fenómeno superficial (Kumar y Philip, 2006). Durante la segunda etapa, se produce una ligera disminución en la adsorción, probablemente debido a una difusión lenta de los pesticidas en los poros de menor tamaño y a irregularidades en la superficie adsorbente (El Bakouri et al., 2008, 2010). La etapa final tiene lugar después de 120 min de contacto y permanece incluso después de 4 horas.

La figura 16 también muestra que la cinética de adsorción se corresponde con curvas de adsorción de tipo L, según la clasificación propuesta por Giles et al. (1960), lo que significa que el equilibrio entre los plaguicidas en solución y los adsorbidos a las partículas no ocurre instantáneamente, sino que, conforme se ocupan los sitios de adsorción, resulta más difícil la adsorción de las moléculas de plaguicida.

En la figura 17 se han representado las curvas de adsorción de cada pesticida individualmente, lo que ofrece más detalle en relación con el tiempo de equilibrio. Sólo en el caso de residuos de algodón, estiércol de pollo y compost de RSU se observa un ligero incremento en la adsorción posterior a los 240 min para simazina y alacloro.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

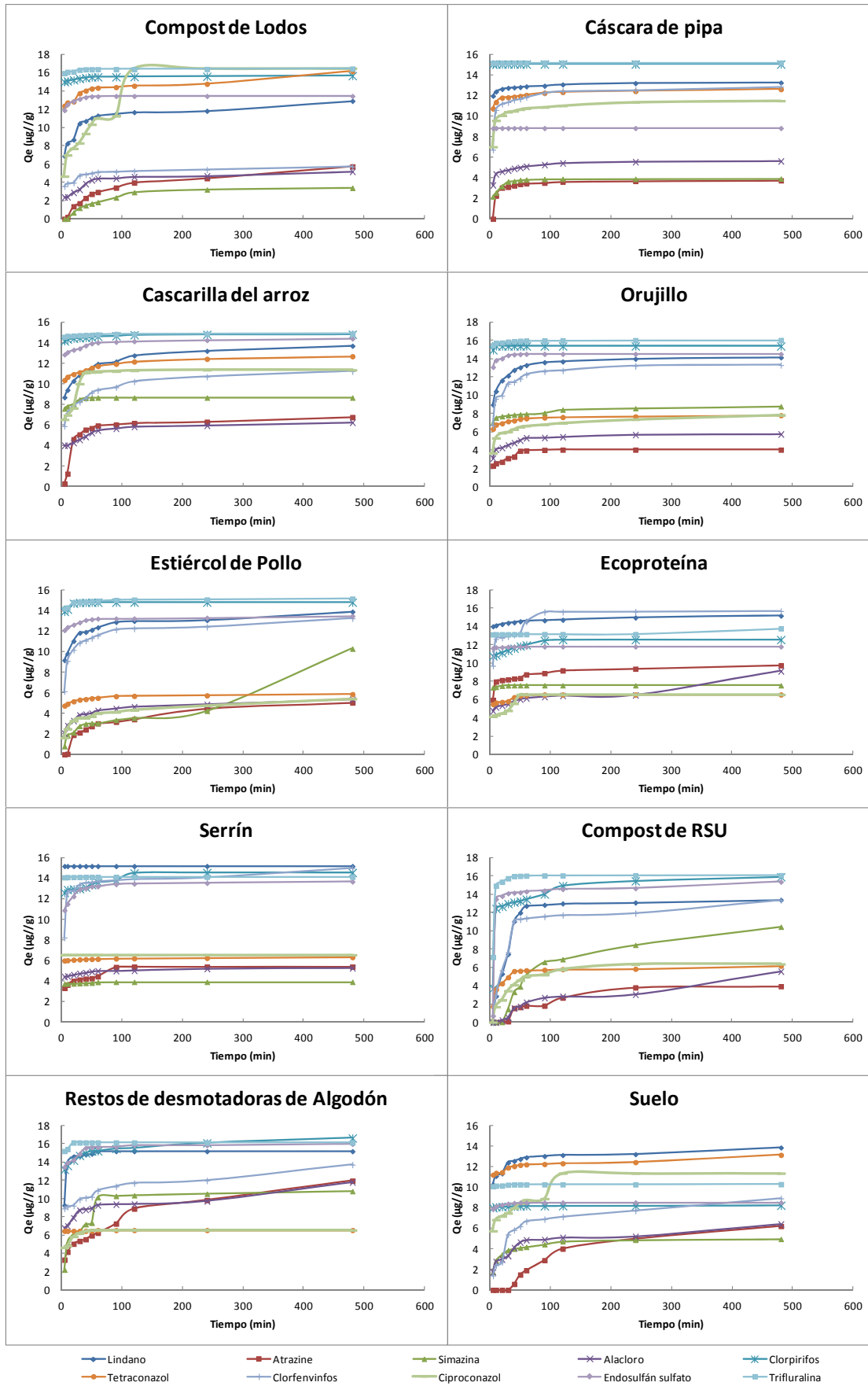


Figura 17. Curvas cinéticas para la adsorción de los pesticidas estudiados en los residuos orgánicos y el suelo

3.2.2. Modelización de la cinética de adsorción

Tras la determinación del tiempo de equilibrio, los resultados obtenidos se han ajustado a modelos cinéticos de primer y segundo orden, con objeto de explicar la cinética de adsorción para los pesticidas estudiados. Además, se ha aplicado el modelo de difusión intrapartícula o de Morris-Weber para discriminar con mayor precisión el proceso de adsorción, y diferenciar los factores más determinantes en la cinética de adsorción de los pesticidas sobre los residuos orgánicos seleccionados.

3.2.2.1. Modelos cinéticos de adsorción de primer y segundo orden

Tras el estudio para determinar el tiempo de equilibrio, los datos obtenidos se han ajustado a las ecuaciones de primer (Lagergren) y segundo orden (Ho y McKay). El modelo cinético de primer orden depende principalmente de la concentración del adsorbato y suele atribuirse a procesos físicos de adsorción. Por el contrario, el modelo cinético de segundo orden deriva de procesos donde la etapa que limita la velocidad es una reacción de intercambio (El Bakouri et al., 2009a; Ada et al., 2009), y asume que la tasa de adsorción está más controlada por la adsorción química y que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos del adsorbente (IUPAC, 1997; Ho y McKay, 1999a; Wankasi, 2006; Hameed et al., 2008; Herrejón y Limón, 2008).

La aplicabilidad de estos modelos se ha verificado mediante la representación lineal del $\log_{10} (Q_e - Q_t)$ frente al tiempo, para el caso del modelo de primer orden de Lagergren y de t/Q_t frente a t para el modelo de segundo orden de Ho y McKay. Las constantes cinéticas obtenidas a partir de la pendiente y la ordenada en el origen (k_1 y k_2 , min^{-1} y $\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$ para los modelos de primer y segundo orden, respectivamente), así como los valores experimentales y estimados de Q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$), junto con los coeficientes de determinación (R^2) se resumen en la tabla 1 del Anexo. Q_e es la cantidad de pesticida adsorbida por gramo de adsorbente correspondiente al tiempo de equilibrio, y se ha utilizado para el cálculo de k_1 y k_2 .

En general, el modelo de segundo orden describe mejor la cinética de adsorción de los plaguicidas seleccionados sobre los residuos orgánicos propuestos ya que, por una

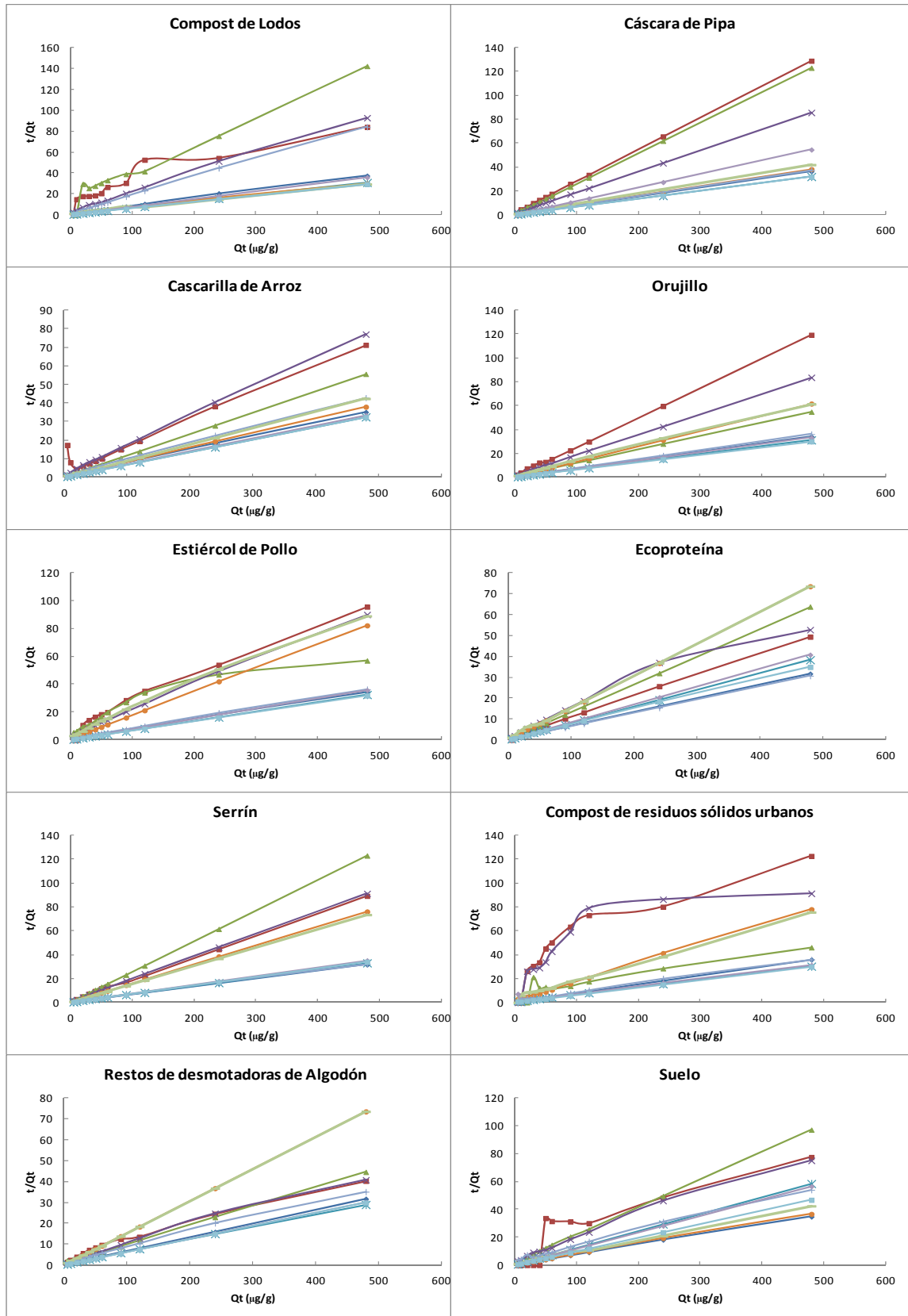
parte, los coeficientes de determinación R^2 obtenidos para el modelo de primer orden son, en general, inferiores a los que se obtienen con el modelo de Ho y McKay (Tabla 1 del Anexo); además, esto se confirma visualmente mediante la representación de t/Q_t frente a t que en la mayoría de los casos resulta una recta (Figura 18).

Por otra parte, si los valores estimados de Q_e ($Q_{e_{est}}$) a partir de cada modelo se comparan con los datos experimentales de Q_e ($Q_{e_{exp}}$), se observan valores más cercanos entre los $Q_{e_{exp}}$ y $Q_{e_{est}}$ a partir del segundo modelo (Tabla 1 del Anexo).

En consecuencia, debido a que en la mayoría de los casos los coeficientes de correlación están próximos a la unidad y los valores de $Q_{e_{exp}}$ y $Q_{e_{est}}$ muestran menos diferencias en el caso del modelo de segundo orden, se concluye que la adsorción de los plaguicidas estudiados se ajusta más al modelo cinético de segundo orden y, por tanto, las interacciones químicas entre adsorbente y plaguicida son determinantes en la cinética de adsorción. El modelo cinético de segundo orden ha sido descrito con éxito para muchos procesos de adsorción (Alhamed, 2009; Gupta y Suhas, 2009), especialmente para los de contaminantes de soluciones acuosas como pesticidas, tintes, iones metálicos y sustancias orgánicas (Pavlovic et al., 2013).

Sólo en algunos casos determinados, en base a los valores de R^2 junto a la similitud entre $Q_{e_{exp}}$ y $Q_{e_{est}}$, se observa que la adsorción de algunos de los plaguicidas estudiados sigue una cinética de primer orden. Este es el caso de la adsorción de atrazina en compost de lodos, de la simazina en estiércol de pollo, del alacloro en ecoproteína y compost de RSU. Como se mencionó anteriormente, el modelo cinético de primer orden, depende principalmente de la concentración del adsorbato y ofrece una buena descripción de la adsorción de contaminantes a muy bajas concentraciones, donde las interacciones físicas y de transferencia de masas son más importantes que las reacciones químicas en la adsorción.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



— Lindano — Atrazina — Simazina — Alaclor — Clorpirifos — Tetraconazol — Clorfenvinfos — Ciproconazol — Endosulfán-Sulfato — Trifluralina

Figura 18. Representación del modelo cinético de Ho y McKay para la adsorción de los pesticidas estudiados sobre los residuos orgánicos y el suelo

Velocidad de adsorción (K_2)

En general, se observa que existe una adsorción mayor y más rápida (mayor K_2) para los compuestos menos solubles en agua (menor S_w), con mayor hidrofobicidad y (mayor K_{ow}) y coeficiente de adsorción normalizado al contenido en carbono orgánico (K_{oc}), como son endosulfán sulfato, clorpirifos y trifluralina (Tabla 1 del Anexo). Los pesticidas con mayor valor teórico de K_{oc} se adsorben también más rápidamente, lo que sugiere que los pesticidas más fuertemente adsorbidos (con mayores valores de K_d o K_{oc}) muestran también un proceso de adsorción más rápido, lo que está de acuerdo con resultados previos obtenidos por De Wilde et al. (2008) y El Bakouri et al. (2009a). Todo lo anterior es respaldado por una relación inversa entre K_2 y S_w , y directa entre K_2 y K_{ow} o K_{oc} .

Las constantes cinéticas de adsorción de la trifluralina son las más rápidas para 5 de los adsorbentes estudiados (compost de lodos, cascarilla de arroz, serrín, compost de RSU, residuos de desmotadoras de algodón y suelo) en base a K_2 . También se observa que la trifluralina es el segundo pesticida más rápido en adsorberse para el resto de los residuos orgánicos estudiados, con excepción de la ecoproteína. Por lo tanto, la trifluralina además de ser el pesticida para el que se obtienen las mayores tasas de adsorción en cuanto a cantidad (% de adsorción, figura 14), también es el que se adsorbe más rápidamente. No obstante de lo anterior, existen ciertas combinaciones en las que las velocidades de adsorción de otros pesticidas destacan sobre las demás. Estos casos concretos son el de la adsorción de endosulfán sulfato en cáscara de pipa (K_2 : $83.5 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, Tabla 1 del Anexo), y la combinación de clorpirifos-orujillo (K_2 : $3.21 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), que superan incluso a la trifluralina.

Por otro lado, en el caso del residuo orgánico ecoproteína, el pesticida que se adsorbe con mayor rapidez es la simazina, contrariamente al comportamiento general observado por el que los pesticidas hidrófilos son los más lentos en la adsorción (atrazina, alacloro, simazina o clorfenvinfos). Es de destacar que este es el único residuo orgánico para el que se obtiene una relación inversa entre velocidad de adsorción y K_{ow} , y que de los 4 pesticidas citados, la simazina es la que posee menor solubilidad en agua.

3.2.2.2. Estudio de la difusión intrapartícula. Modelo de Morris-Weber.

El proceso de adsorción puede describirse por las siguientes etapas consecutivas (Plazinski et al., 2009):

1. Transporte del soluto a través de la solución.
2. Transferencia de masa del soluto desde la capa límite a la superficie del adsorbente.
3. Difusión del soluto en el líquido contenido en los poros de las partículas del adsorbente y a lo largo de las paredes del poro (difusión intrapartícula).
4. Adsorción y desorción de las moléculas de soluto en y desde la superficie del adsorbente. A este paso también se le denomina reacción superficial.

Con el objetivo de determinar qué etapa es más importante en el proceso de adsorción estudiado, se ha aplicado la ecuación del modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris para determinar el mecanismo de adsorción de los plaguicidas estudiados. El modelo de difusión intrapartícula asume que la difusión externa o la transferencia de masa es despreciable, y que la difusión intrapartícula es el único paso que controla la velocidad de adsorción, lo que normalmente es cierto para soluciones homogéneas (Zequn et al., 2011).

De la representación de Q_t frente a $t^{1/2}$ y a partir de la ecuación de Weber-Morris ($Q_t = x_i + k_i t^{1/2}$), se obtienen unas constantes (k_i y x_i) que son los valores de la ordenada en el origen y la pendiente de la línea recta resultante de representar Q_t frente a $t^{1/2}$, respectivamente. x_i es una constante proporcional al grosor de la capa límite ($\mu\text{g g}^{-1}$), es decir, cuanto mayor es la ordenada en el origen, más grande es el efecto de la capa límite (Pavlovic et al., 2013; Mall et al., 2006), y k_i es la constante de difusión intrapartícula ($\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{1/2}$). Los valores obtenidos para este modelo en esta Tesis Doctoral se recogen en la tabla 2 del anexo.

En general, ni la difusión a través de la capa límite ni la difusión intrapartícula (valores de x_i y K_i) parecen resultar determinantes, al tiempo que los valores de R^2 para este

modelo no resultan satisfactorios, por lo que el factor limitante en la adsorción de los compuestos estudiados puede atribuirse a la cuarta etapa de adsorción, es decir, a la resistencia interna de las moléculas hacia la reacción química y no a la difusión intrapartícula, lo que está de acuerdo con el mejor ajuste de los datos a la ecuación de segundo orden utilizada (Ho y McKay).

Los valores de R^2 son casi siempre inferiores a los obtenidos para el modelo de segundo orden y en algunas ocasiones muy bajos. Sólo se observa una excepción en la que se obtiene un mejor ajuste al modelo de Weber-Morris, en lugar de al de segundo orden, y es para la adsorción de alacloro en compost de RSU. En este caso, además, el modelo de primer orden resulta más adecuado para explicar la adsorción de este pesticida sobre este residuos orgánico, en base a los valores de R^2 y a la similitud entre los valores de Q_e estimados a partir del modelo de primer orden y los valores de Q_e experimentales, tal y como se ha discutido en el apartado anterior (3.2.2.1). Algunos estudios han puesto de manifiesto que las ecuaciones comúnmente utilizadas con el modelo de difusión porosa (un tipo de modelo de difusión intrapartícula), son matemáticamente equivalentes a la ecuación de primer orden (Plazinski et al., 2009); esto está de acuerdo con lo observado en esta Tesis Doctoral, por lo que en los casos en que la ecuación de primer orden define mejor la cinética de adsorción con respecto a la de segundo orden, también pueden ser descritos por la cinética de tercer orden o de Weber-Morris.

En general, en el modelo de Weber-Morris, la representación de Q_t frente a $t^{1/2}$ puede ser multilínea, es decir, la representación no suele resultar una recta, sino una curva con diferentes pendientes, lo que indica que tienen lugar dos o más pasos en el proceso de adsorción, que se corresponden con las etapas de adsorción anteriormente comentadas (Chiou y Chuang, 2006; Mall et al., 2006; Osma et al., 2007; El Bakouri et al., 2009a; Dotto y Pinto, 2011; Dawood y Sen, 2012).

De este modo, cuando la representación de Q_t frente a $t^{1/2}$ consta de varios tramos, la primera forma de la curva, (con mayor pendiente), se atribuye a la difusión a través de la capa límite de las moléculas de soluto (etapas 1 y 2 o difusión externa). La siguiente parte de la curva describe la adsorción gradual, donde la difusión intrapartícula

controla la velocidad de adsorción (etapa 3). La última fase o meseta se atribuye a la etapa final del equilibrio, donde la difusión intrapartícula comienza a disminuir debido a la baja concentración de soluto en la solución y tienen lugar los procesos de adsorción/desorción o reacción superficial (etapa 4). Adicionalmente, si la regresión pasa a través del origen, se asume que la difusión intrapartícula es el único paso limitante en la velocidad de adsorción. Los ajustes al modelo de Weber-Morris para este estudio se representan en la figura 19.

En la mayoría de los casos, los ajustes de los datos a la ecuación de Weber-Morris (Figura 19) dan lugar a una curva en la que se diferencian al menos dos partes: la primera, corresponde a la transferencia externa de masa, seguida de la parte correspondiente a la difusión intrapartícula y, finalmente, a la reacción superficial. Esta última etapa es la más marcada en los casos estudiados y, en algunos casos, la única (por ejemplo, la adsorción de tetraconazol en serrín o compost de RSU). Esto está de acuerdo con los bajos coeficientes de correlación (R^2) obtenidos para el modelo intrapartícula, mostrados en la tabla 2 del anexo, los cuales indican que la representación no es lineal a lo largo de toda la escala de tiempo estudiada para la mayoría de los pesticidas estudiados, o lo que es lo mismo, que la representación no da lugar a una línea recta sino a una curva con diferentes tramos.

Plazinski et al., (2009) explicaron que el carácter cóncavo de la representación de la cantidad adsorbida frente al tiempo, puede deberse al efecto combinado del transporte del soluto desde la solución a la superficie y a la velocidad de reacción superficial. Las moléculas de pesticida son transportadas a la superficie externa de los residuos orgánicos por difusión a través de la capa límite; cuanto mayor sea la resistencia de las moléculas a esta difusión externa, mayor será la constante x_i . Una vez superada esta fase, las moléculas de pesticida son transportadas desde la superficie del adsorbente hacia y a lo largo de los poros, por difusión intrapartícula; la constante K_i indica el grado en que esta etapa tiene lugar y, finalmente, se alcanza la etapa de equilibrio. De acuerdo a lo anterior, en esta Tesis doctoral se obtiene unos valores de K_i o constante de Weber-Morris mayores para los casos en los que x_i es menor, es decir, en los que el efecto de la capa límite es menor.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

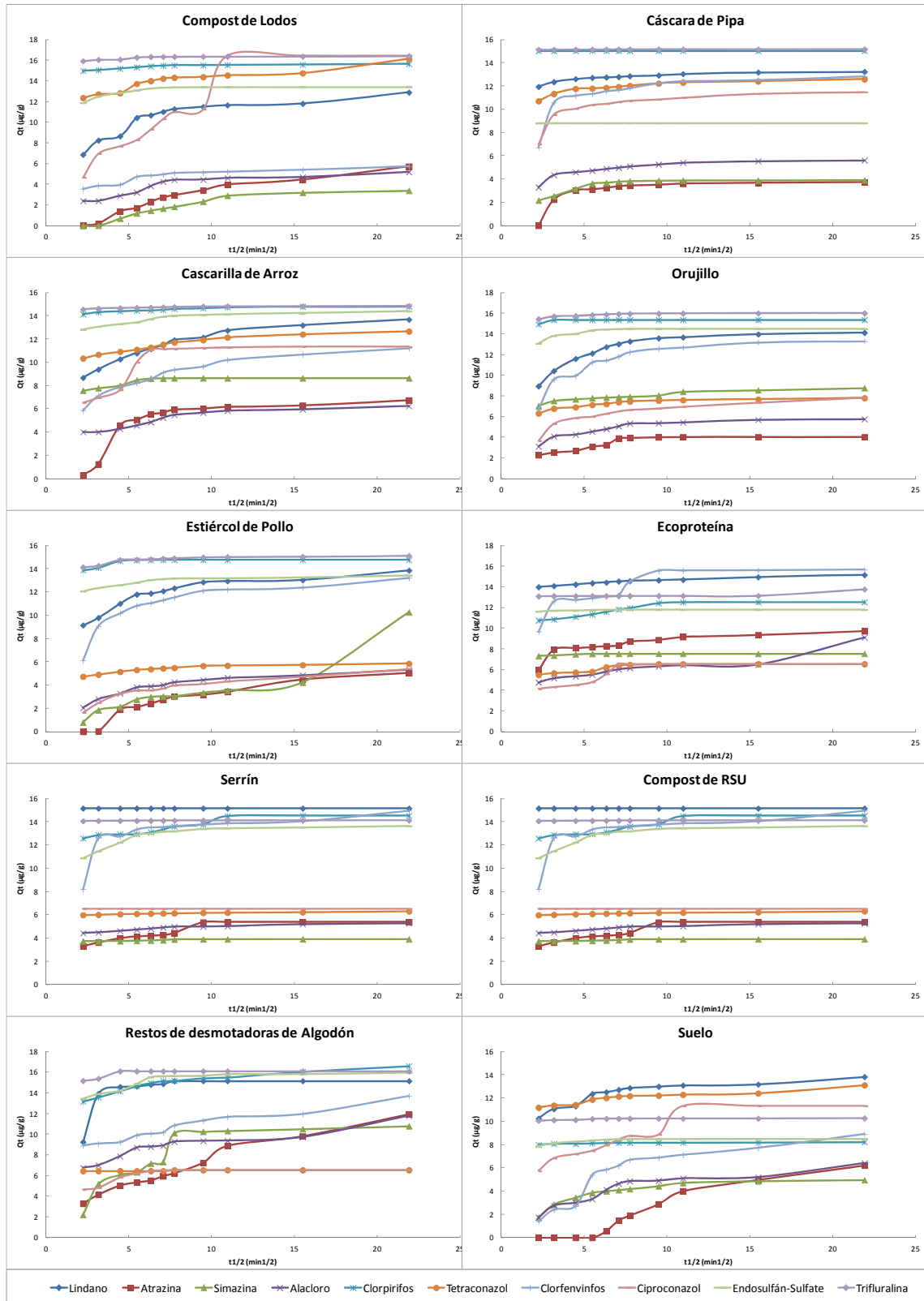


Figura 19. Representación de la ecuación de Morris-Weber para la adsorción de los pesticidas sobre los distintos residuos orgánicos y el suelo

Es de señalar que los valores de k_i son bajos, si se comparan con los de otros estudios (Ramachandran et al., 2011; Bulut y Tez, 2007; Pavlovic et al., 2013), lo que pone de

manifiesto que la contribución de este fenómeno es pequeña. Este hecho es aún más pronunciado en el caso del suelo como adsorbente. Es más, de la figura 19, se deduce que la mayoría de las representaciones no son lineales ni pasan por el origen. Ambas observaciones indican que la difusión intrapartícula influye en el fenómeno de adsorción, pero no es uno de los factores más importantes en la cinética de adsorción.

Se puede concluir que la adsorción de estos pesticidas en los residuos orgánicos estudiados es un proceso multilíneal, que incluye la adsorción en la superficie externa, difusión intrapartícula e interacciones químicas (adsorción del pesticida en los sitios activos a través de interacciones hidrófobas y/o hidrófilas), siendo esta etapa la más importante, para la mayor parte de los casos estudiados. Pavlovic et al., 2013 obtuvieron resultados similares para la adsorción de linurón, 4-DB y metamitrón en hidróxidos de doble capa intercalados.

Aunque en general la difusión intrapartícula sea mínima, se observa que tiene mayor peso en el proceso cinético de adsorción (mayores valores de K_i) para los plaguicidas con mayor solubilidad en agua y menor hidrofobicidad, así como para aquellos con menor peso molecular. De acuerdo con lo anterior, los mayores valores de K_i se obtienen para clorfenvinfos (Tabla 2 del Anexo), seguido de atrazina y simazina, es decir, los compuestos más hidrófilos. Lo anterior está de acuerdo con los coeficientes de correlación observados entre k_i y S_w , que son positivos en la mayoría de los casos. Este coeficiente de correlación es negativo cuando se correlaciona k_i con el peso molecular y con el coeficiente octanol-agua, siendo en este último caso muchas veces significativo (r entre -0.59 y -0.79, $n=10$, $p<0.05$).

En oposición a lo anterior, para los plaguicidas más hidrófilos, el efecto de la capa límite (valor de x_i) o difusión externa es menor. Adicionalmente, en esta Tesis Doctoral, se ha obtenido que el efecto de la capa límite es mayor para los pesticidas más hidrófobos. En general, los valores más elevados de x_i se obtienen para la adsorción de trifluralina y clorpirifos durante su adsorción en todos los residuos orgánicos, con la excepción de ecoproteína, serrín y suelo. En estos casos, la trifluralina y el lindano son los que presentan un mayor efecto de la capa límite (Tabla 2 del Anexo), dos pesticidas caracterizados también por una alta hidrofobicidad y baja solubilidad en agua.

Reforzando lo anterior, se encuentra una correlación inversa entre la difusión a través de la película y la solubilidad en agua y directa con la hidrofobicidad de los plaguicidas (k_{ow}) (r entre 0.61 y 0.98, $n= 10$, $p<0.05$). Liu et al. (2011) encontraron que los compuestos con valores de K_{ow} mayores de 4, tenían los mayores coeficientes de regresión para la ecuación de Weber-Morris, lo que indica que, para estos casos, la difusión en la capa límite puede ser el paso que controla la velocidad de adsorción. Esto se debe probablemente al escaso poder de solvatación de los pesticidas más hidrófobos, lo que limita su transferencia de masa de la solución acuosa a la superficie del adsorbato.

Además, se ha encontrado una correlación positiva entre x_i y el peso molecular del pesticida (r entre 0.61 y 0.78, $n= 10$, $p<0.05$). A su vez, también se ha obtenido una correlación positiva entre el peso molecular y la hidrofobicidad del pesticida (K_{ow}) (r de 0.61 a 0.98, $n=10$, $p<0.05$). Es decir, los pesticidas con alto K_{ow} y elevado peso molecular, muestran resistencia a la difusión a través de la capa límite.

La correlación entre la constante cinética de adsorción k_i y el peso molecular es negativa, al contrario de lo encontrado para x_i , es decir, los plaguicidas con mayor peso molecular presentan resistencia a la transferencia a través de la capa límite y, una vez superada esta etapa, la influencia de la difusión intrapartícula es menor para ellos. La correlación entre la constante de difusión intrapartícula k_i y el coeficiente de adsorción normalizado al contenido en carbono orgánico es negativo, mientras que es positivo con respecto a x_i , es decir, aquellos pesticidas para los que el contenido en carbono orgánico del adsorbente es un factor importante en su adsorción, muestran una mayor dificultad a la difusión externa a través de la capa límite y una menor difusión intrapartícula.

3.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

En este apartado se presentan los resultados obtenidos tras la realización de los experimentos de adsorción, que han sido de dos tipos: en el primero de ellos, se ha tenido en contacto a las soluciones de los plaguicidas elegidos con el suelo sin enmendar y con el suelo enmendado con los residuos orgánicos seleccionados. En el

segundo se han puesto en contacto a soluciones de los plaguicidas elegidos con cada uno de los residuos orgánicos y el suelo por separado.

En ambos casos, los datos de adsorción obtenidos se han estudiado con los modelos de Langmuir y Freundlich, para determinar cuál de ellos define mejor la adsorción de las moléculas estudiadas.

También se ha evaluado la influencia de diversos parámetros en el fenómeno de la adsorción, mediante el empleo de regresiones lineales simples.

3.3.1. Isotermas de adsorción del suelo y del suelo enmendado

Se han realizado experiencias tipo "batch" en las que se han puesto en contacto a las soluciones de los plaguicidas elegidos con el suelo sin enmendar y con el suelo enmendado con los residuos orgánicos seleccionados. Con ello se ha evaluado la influencia de la adición de enmiendas orgánicas en la adsorción del suelo.

Además, se ha estudiado el efecto de la dosis de enmienda en el suelo. Para ello se han empleado 3 dosis diferentes de residuos orgánicos en suelos: 2, 5 y 10% (p/p), con objeto de determinar la dosis más adecuada para conseguir los mejores resultados en la remediación.

Estos experimentos se han realizado durante una estancia de tres meses de la doctoranda en un centro de investigación de EEUU (Departamento de Ciencias Ambientales de la Universidad de California, Riverside). Con objeto de reducir tiempo y recursos, los estudios se hicieron utilizando sólo los siguientes plaguicidas:

Lindano - Alacloro - Clorpirifos - Clorfenvinfos - Atrazina - Endosulfán sulfato

Los residuos orgánicos utilizados para enmendar el suelo fueron: compost de lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas, estiércol de pollo y orujillo.

3.3.1.1. Modelos de adsorción

Después de hacer interaccionar al suelo y al suelo enmendado con 2, 5 y 10% de los residuos orgánicos propuestos con las distintas concentraciones iniciales de los

plaguicidas (C_i), se han determinado las concentraciones de equilibrio (C_e). Los resultados obtenidos se han ajustado a los modelos de Langmuir y Freundlich. Los valores de las constantes de adsorción obtenidos para ambos modelos, así como para el modelo lineal, junto con los valores del coeficiente de determinación R^2 de cada uno de estos modelos para el suelo y para el suelo enmendado con 2, 5 y 10% de residuo orgánico se recogen en la tabla 3 del Anexo.

Los resultados experimentales muestran que el modelo de Freundlich describe mejor el proceso de adsorción. Los valores del coeficiente de correlación son elevados para la mayoría de los casos ($R^2 > 0,85$).

Por otro lado, en la tabla 3 del anexo se observa que existen algunos valores negativos para las constantes de Langmuir Q_m y K , lo que indica que este modelo no es aplicable (Monkiedje y Spiteller, 2002; De Wilde et al., 2009). Esto puede indicar que el modelo de monocapa, asumido por este modelo, no es válido para estos experimentos en concreto. El mismo resultado obtuvo El Bakouri et al. (2009a) para la adsorción de 13 pesticidas (entre ellos alacloro, atrazina, clorpirifos, clorfenvinfos, alfa-endosulfán, lindano, simazina y trifluralina) sobre sustancias orgánicas naturales, y por De Wilde et al. (2009) para la adsorción de varios de los pesticidas analizados en algunos de los residuos orgánicos estudiados.

Por todo lo anterior, las isothermas de adsorción se estudian en función de la ecuación de Freundlich, que es la que mejor describe los datos observados. Esta ecuación ha sido muy utilizada para describir el comportamiento de adsorción de pesticidas (Villaverde et al., 2006; Boivin et al., 2005; Baskaran et al., 1996; Gao et al., 1998; Singh et al., 2001; Romero et al., 2006; De Wilde et al., 2009).

El modelo de Freundlich (al contrario que el modelo de Langmuir, aplicable para altas concentraciones de adsorbato), proporciona una mejor descripción de la adsorción de contaminantes a muy bajas concentraciones, como es el caso de pesticidas en aguas (Gicquel et al., 1997; El Bakouri et al., 2009a). De acuerdo con la ecuación de Freundlich, la cantidad adsorbida se incrementa conforme aumenta la concentración de pesticida en la solución y la adsorción no es lineal. Spurlock y Biggar (1994) y De

Wilde et al. (2009) explicaron que esta ausencia de linealidad se debe normalmente a interacciones específicas entre los grupos polares del pesticida y de la materia orgánica del sustrato.

3.3.1.2. Tipo de isoterma

Atendiendo al valor de n_f , las isotermas se pueden clasificar como de tipo L, S o C, de acuerdo a Giles et al. (1960). En general, se observa que las isotermas son de tipo-L ($n_f < 1$). Una isoterma tipo L indica una disminución en los sitios de adsorción conforme aumenta la concentración, y representa una elevada afinidad entre el adsorbente y el adsorbato en la fase inicial de la curva; a medida que se van ocupando los sitios de adsorción es más difícil para el soluto encontrar sitios libres donde adsorberse. Estas isotermas son típicas de solutos ionizables, como la atrazina, y con superficies de carga opuesta (Beck et al., 1993).

Existe una excepción para el caso de los pesticidas clorpirifos y endosulfán sulfato, los cuales presentan generalmente isotermas de tipo S ($n_f > 1$) (Tabla 2 del Anexo). Esto es indicativo de que la interacción mutua entre las moléculas de estos dos pesticidas es mayor que la que existe entre adsorbato y adsorbente a altas concentraciones. Una isoterma similar tipo S fue citada por Valverde-García et al. (1992) para clorpirifos. En la isoterma de adsorción tipo S, las bajas concentraciones iniciales adsorbidas revelan que los sitios de adsorción de la superficie coloidal del suelo son limitados y que el solvente compite fuertemente con el pesticida por estos sitios. La naturaleza ascendente de la curva indica que después de una adsorción completa en la superficie del adsorbente, las moléculas de adsorbato se atraen unas a otras y se asocian en una extensión considerable, probablemente por medio de interacciones hidrófobas pesticida-pesticida. Este tipo de isoterma es típica de pesticidas no ionizables con baja solubilidad en agua, que se unen débilmente a los minerales de la arcilla (Weber, 1995; Gupta y Gajbhiye, 2004).

También, para algunas combinaciones pesticida-sustrato, se encontraron isotermas de tipo C ($n_f \approx 1$) (adsorción de clorpirifos en suelo enmendado con orujillo y adsorción de endosulfán sulfato en suelo sin enmendar y en suelo enmendado con compost de

lodos). Una isoterma de tipo C, con el exponente de Freundlich n_{fa} similar a 1, ilustra un incremento lineal desde la concentración de adsorción hasta la de equilibrio.

3.3.1.3. Capacidad de adsorción

Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral para la constante de adsorción k_f (Tabla 3 del Anexo) son mayores que los publicados para otros residuos orgánicos (Rouchaud et al. 1996; Li et al., 2005; Kumar y Philip, 2006; Rodríguez-Cruz et al. 2006; Correia et al. 2007; Sprinysky et al., 2007; Mishra y Patel, 2008; Tejada et al., 2011; Lima et al. 2011), lo que demuestra la alta eficiencia en la adsorción de los residuos orgánicos propuestos para la retirada de los pesticidas estudiados.

Los valores más altos de k_f se obtienen para la adsorción de los pesticidas clorpirifos y endosulfán sulfato en el suelo enmendado con 10% orujillo (936 y 764 L Kg⁻¹, respectivamente; Tabla 3 del anexo). Estos pesticidas resultaron ser, en la mayoría de los casos, los más fuertemente adsorbidos en los otros adsorbentes estudiados.

No se ha encontrado información en la literatura científica disponible en relación a la descontaminación de endosulfán sulfato con residuos orgánicos, aunque sí para α y β endosulfán. Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral para endosulfán sulfato están en línea con los obtenidos por otros autores para α y β endosulfán, quienes obtuvieron valores de k_f que oscilaron entre 80 y 520 L Kg⁻¹ para la adsorción de endosulfán en suelos arenosos o arcillosos (Kumar y Philip, 2006) o de 541 a 834 L Kg⁻¹ para la adsorción de endosulfan en arena o carbón activo (Mishra y Patel, 2008).

Es de destacar que los valores de k_f encontrados en muchos de estos estudios se obtuvieron para la adsorción de endosulfán en carbón activo, mientras que en el presente estudio se obtuvieron valores similares para residuos orgánicos sin tratar. Esto pone de manifiesto la alta capacidad de adsorción para este pesticida por parte de los residuos orgánicos propuestos. La adsorción de clorpirifos en el suelo enmendado con los residuos orgánicos propuestos presentó valores mayores que los obtenidos por otros autores (entre 0.9 a 31.48 L Kg⁻¹) para la adsorción de este pesticida en diferentes matrices orgánicas (Li et al., 2005; Tejada et al., 2011).

Lima et al. (2011) encontraron un valor de K_f de 1.6 L Kg⁻¹ para la adsorción de atrazina en un suelo tipo Luvisol enmendado con compost de lodos (14.88 t Ha⁻¹), mientras que Correia et al. (2007) obtuvieron un valor de K_f de 0.99 L Kg⁻¹ para la adsorción de atrazina en un suelo Ultisol bajo condiciones de humedad tropical en Brasil. Rodríguez-Cruz et al. (2006) encontraron valores de K_f entre 0.67 y 1.99 L Kg⁻¹ y de 3.29 a 5.90 L Kg⁻¹ para la adsorción de atrazina y alacloro, respectivamente, en suelos modificados fisicoquímicamente con un surfactante. En la extracción de lindano en soluciones acuosas con clinoptilolita K_f alcanzó un valor de 56 L Kg⁻¹ (Sprinsky et al., 2007). Rouchaud et al. (1996) obtuvieron valores de K_f desde 2.1 a 12.4 L Kg⁻¹ para la adsorción de clorfenvinfos en suelo y suelo enmendado con estiércol de vaca, estiércol de pollo, lodo de lecho de cerdo y otros.

3.3.1.4. Influencia de las características de la enmienda en la adsorción

En este apartado se estudia la relación que existe entre la capacidad de adsorción y las características del residuo orgánico utilizado como enmienda: dosis de residuo utilizada, contenido en carbono orgánico, composición elemental, calidad o naturaleza de la materia orgánica aportada por los residuos y contribución de los componentes minerales del suelo.

Dosis de enmienda

En la figura 20 se representan las isotermas de adsorción de Freundlich para cada uno de los seis pesticidas en el suelo y el suelo enmendado con los tres residuos orgánicos propuestos. La posición de la curva de adsorción en el gráfico es indicativa de la capacidad de adsorción de un cierto pesticida en un residuo, de modo que cuanto más alto se localice la curva en el eje Y, más pesticida se adsorbe.

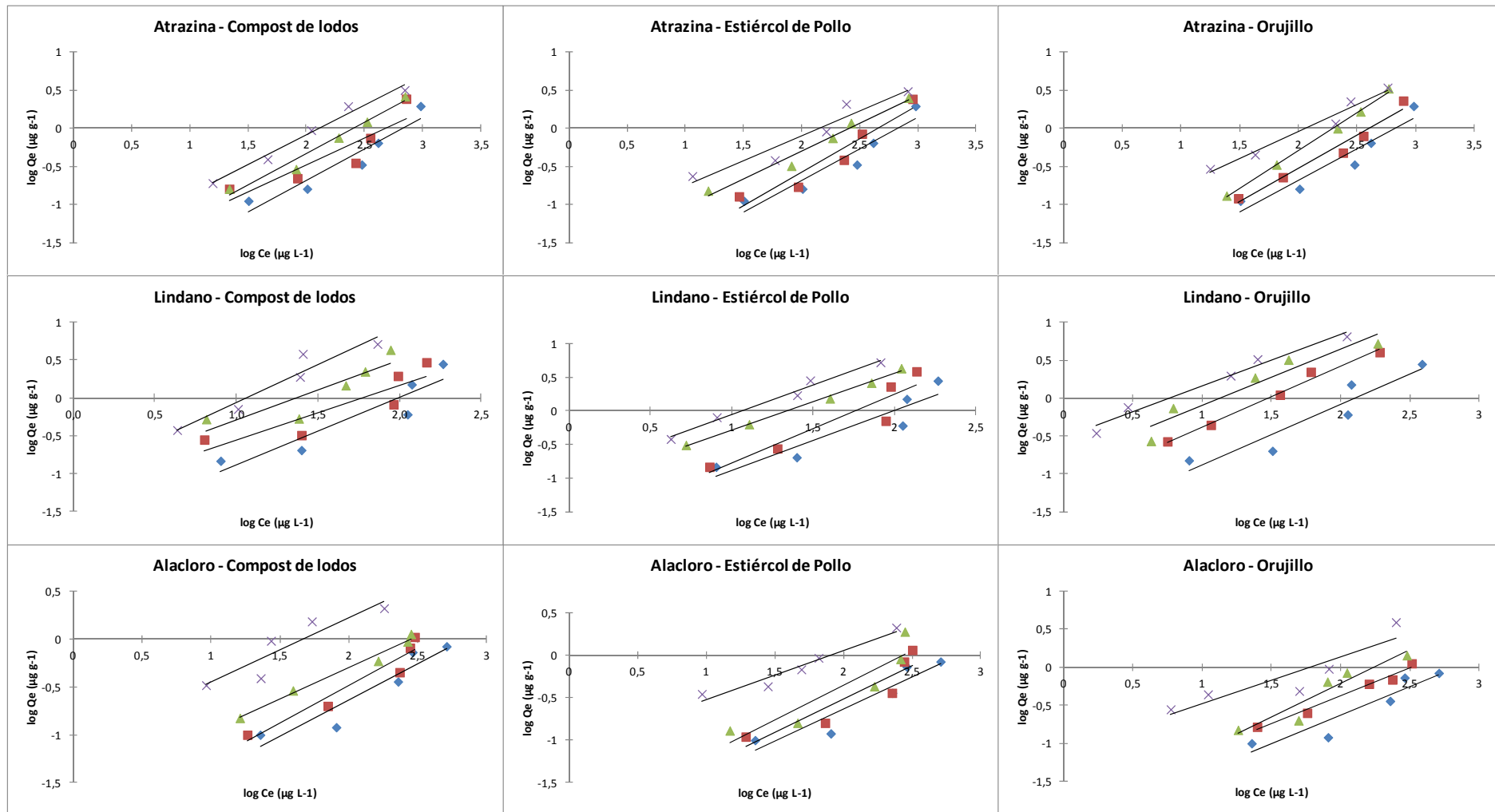


Figura 20. Isothermas de adsorción, representadas como el logaritmo de la concentración adsorbida Q_e ($\log \mu\text{g g}^{-1}$) frente el logaritmo de la concentración en la fase líquida C_e ($\log \mu\text{g L}^{-1}$) obtenido para los pesticidas estudiados cuando se tienen en contacto con el suelo (♦) y con el suelo enmendado con 2 (■), 5(▲) y 10% (×) de residuo orgánico.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

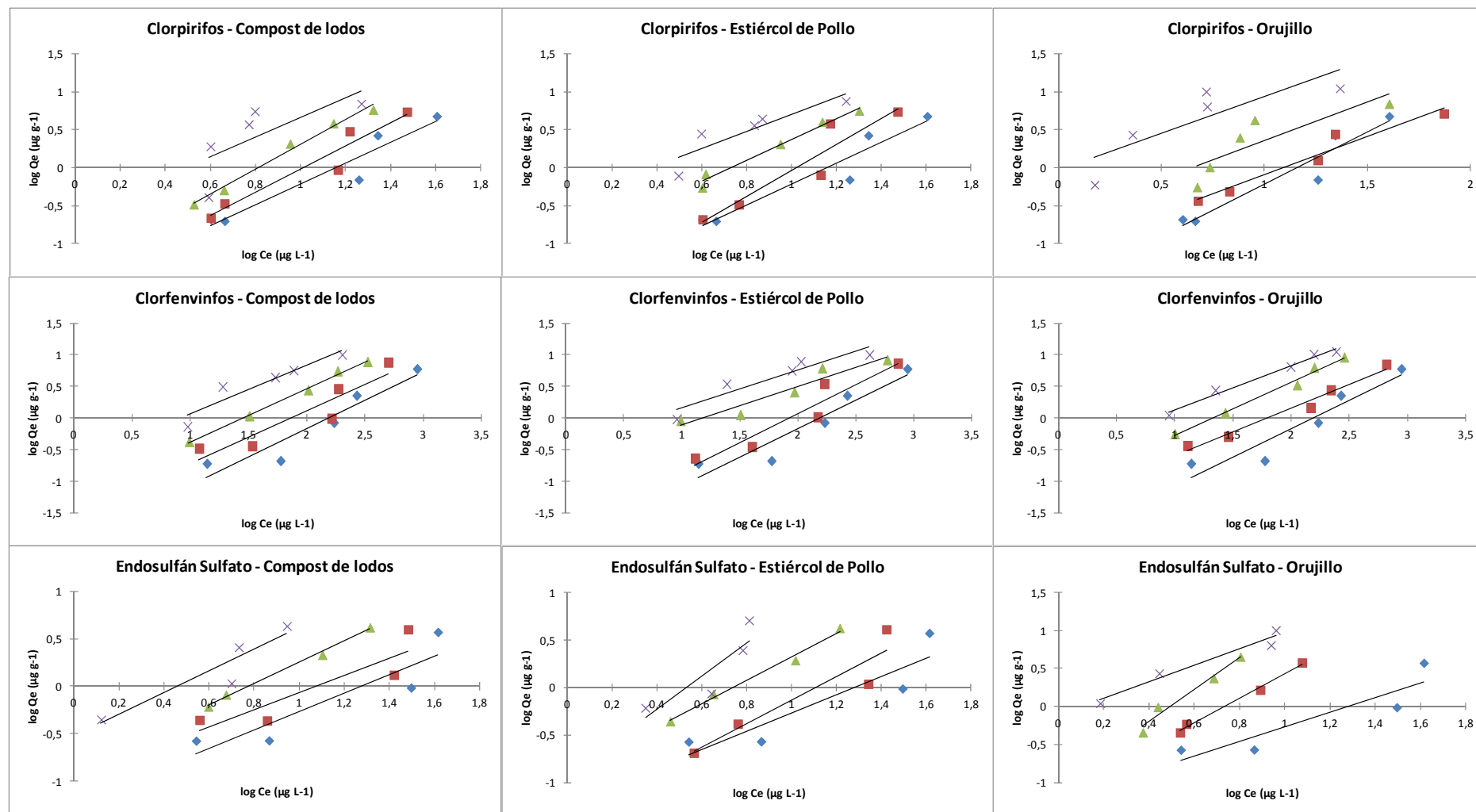


Figura 20 (continuación). Isothermas de adsorción, representadas como el logaritmo de la concentración adsorbida Q_e ($\log \mu\text{g g}^{-1}$) frente el logaritmo de la concentración en la fase líquida C_e ($\log \mu\text{g L}^{-1}$) obtenido para los pesticidas estudiados cuando se tienen en contacto con el suelo (♦) y con el suelo enmendado con 2 (■), 5(▲) y 10 % (×) de residuo orgánico.

Se puede observar que conforme aumenta el porcentaje de residuo orgánico, crece la capacidad de adsorción del pesticida estudiado, probablemente debido al incremento en el número de sitios de adsorción.

También se puede comprobar que, en la mayoría de los casos, la adición de residuo orgánico en una proporción del 2% es suficiente para provocar un aumento importante en la capacidad de adsorción del suelo.

Sólo en algunos casos, la adición de residuo orgánico al suelo no provoca un efecto apreciable sobre la capacidad de adsorción del suelo: la adsorción de la atrazina sobre el suelo enmendado con un 2% estiércol de pollo y con un 2 y un 5% de orujillo, la adsorción de lindano en el suelo enmendado con un 2% estiércol de pollo y la adsorción de clorpirifos en suelo enmendado con un 2% compost de lodos y un 2% estiércol de pollo. Se puede concluir que en estos casos es necesaria una dosis mayor de residuo orgánico, para conseguir un incremento en la capacidad de adsorción del suelo.

Las enmiendas orgánicas que muestran las mayores capacidades de adsorción dependen del pesticida y de la dosis aplicada. Para un 10% de residuo orgánico (el más favorable de los casos), se encuentra los siguientes órdenes de adsorción, según el pesticida:

Para los plaguicidas *lindano*, *alacloro* y *clorpirifos* se obtiene el siguiente orden:

orujillo > estiércol de pollo > compost de lodos > suelo.

Para el pesticida *atrazina*:

orujillo \geq estiércol de pollo > compost de lodos > suelo

Para *clorfenvinfos*:

estiércol de pollo > orujillo > compost de lodos > suelo

Para *endosulfán sulfato*:

orujillo > compost de lodos > estiércol de pollo > suelo

El estiércol de pollo y el orujillo son mejores adsorbentes de pesticidas que compost de lodos y el suelo, con la excepción de lo que ocurre con el endosulfán sulfato.

Contenido en carbono orgánico total

La adsorción de plaguicidas en el suelo no enmendado da lugar al menor coeficiente de adsorción de Freundlich (k_f). Los valores de k_f suben con el incremento en la dosis de residuo orgánico con la que se enmienda el suelo y, por lo tanto, con el aumento en el contenido de materia orgánica, revelando que la adición de materia orgánica exógena conlleva un incremento de la capacidad de adsorción del suelo.

En general, los mayores valores de K_f se obtienen con orujillo, que es el residuo orgánico con el mayor contenido en carbono orgánico (Tabla 3 del Anexo). Además, los valores de K_f aumentan conforme lo hace el contenido en materia orgánica de los suelos, y se encuentra una correlación positiva entre K_f y COT, sugiriendo también la importancia de la materia orgánica en el proceso de adsorción (coeficiente de correlación r entre 0.89 y 1.00, Tabla 17). Kumar y Philip (2006) obtuvieron resultados similares, de modo que el incremento del contenido en materia orgánica provocaba un aumento de la adsorción del herbicida nitroaromático dinoseb por medio de fenómenos de partición no específica o mecanismos específicos de carga. De lo anterior se deduce que el suelo enriquecido con materia orgánica puede retener mejor a los plaguicidas y reducir la posibilidad de que estos contaminen recursos de aguas superficiales o subterráneas.

Tabla 17. Coeficiente de correlación (r) entre los valores de K_f y COT (%) para la adsorción de los pesticidas en el suelo y suelo enmendado con los residuos orgánicos

	Atrazina	Lindano	Alacloro	Clorpirifos	Clorfenvinfos	Endosulfán sulfato
Suelo/Compost de lodos	0,92	0,89	0,97	0,92	0,97	0,98
Suelo/Estiércol de pollo	0,98	0,97	0,9	0,95	0,98	0,92
Suelo/Orujillo	0,89	1,00	0,9	0,95	0,97	0,90

$p < 0.05$; $n = 4$ (relación k_f y COT del suelo y suelo enmendado)

Para la mayoría de los plaguicidas se obtiene una correlación positiva y significativa ($r > 0.80$) entre el coeficiente de adsorción y el contenido en C, y en menor medida con el contenido en O, K y N ($r = 0.78, 0.76$ y 0.70 respectivamente).

El factor que más influye en la adsorción es el contenido en carbono (C), lo que explica que el orujillo sea el residuo orgánico que presenta la mayor capacidad de adsorción, al ser el que tiene un mayor contenido en C (ver tabla 16). Además, el orujillo es el que tiene los valores más elevados de K y N, lo que está de acuerdo con su alta capacidad de adsorción.

Atendiendo al comportamiento de adsorción de cada plaguicida, se observa que la adsorción de atrazina se correlaciona con el contenido en Cl en un grado similar al del contenido en C ($r = 0.84$ y 0.88 respectivamente); puesto que el estiércol de pollo se caracteriza por ser el residuo orgánico con mayor contenido en Cl (Tabla 16), no sorprende que este residuo orgánico presente una capacidad de adsorción ligeramente mayor para este plaguicida que el orujillo.

El clorfenvinfos muestra coeficientes de correlación positivos para todos los elementos estudiados en el análisis elemental, y además, estos coeficientes suelen ser mayores que los encontrados para el resto de pesticidas. Esto explica la relativamente alta capacidad de adsorción de los residuos orgánicos para este compuesto, cuando se compara con otros pesticidas.

Naturaleza del carbono orgánico.

En la tabla 3 del anexo se incluyen los valores del coeficiente de partición normalizado al carbono (K_{oc}). Recuérdese que cuanto mayor sea el valor de K_{oc} , más peso tendrá el contenido en carbono orgánico en la adsorción de un compuesto químico en particular.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la materia orgánica aportada por los residuos orgánicos con cierto nivel de humificación, (compost de lodos y estiércol de pollo), influye más fuertemente en la adsorción, seguida de la del suelo.

Así, al comparar los valores de K_{oc} entre los sustratos, el orujillo (que es el residuo con la mayor capacidad de adsorción atendiendo a la constante de adsorción K_f) presenta un valor de K_{oc} medio, e incluso menor que los que se obtienen para compost de lodos de depuradoras y estiércol de pollo. Por tanto, la elevada capacidad de adsorción de

este sustrato no debe atribuirse solamente a su alto contenido en carbono orgánico. Otros factores, como la naturaleza de la materia orgánica o las características fisicoquímicas de la superficie, podrían estar interviniendo, como se ha explicado anteriormente en el texto.

Tal como se muestra en la tabla 3 del anexo, los valores de K_{oc} del suelo enmendado con compost de lodos y estiércol de pollo son superiores a los de los suelos sin enmendar. Este hecho sugiere que estos residuos orgánicos tienen un potencial de adsorción mayor que el del suelo. El aumento de la capacidad de adsorción de pesticidas debido a la adición de enmiendas orgánicas al suelo ha sido previamente observado por diversos autores y se ha atribuido a la alta capacidad de adsorción de la materia orgánica insoluble añadida al suelo (Guo et al., 1993; Arienzo et al., 1994; González-Pradas et al., 1998). Guo et al. (1991, 1993) estudiaron la adsorción del alacloro y la atrazina en suelos enmendados con residuos ricos en carbono y encontraron que el coeficiente de adsorción K_{oc} para alacloro y atrazina aumentaba. Resultados similares obtuvieron Barriuso et al. (1997) para 8 pesticidas en suelos enmendados, y por Sluszny et al. (1999) para 3 pesticidas en suelos enmendados frescos e incubados. Además, está ampliamente reconocido que la adsorción química también se ve afectada por la calidad o naturaleza del carbono orgánico (Grathwohl, 1990; Zhou et al., 1995; Chiou et al., 1998; De Wilde et al., 2009).

Para la adsorción de pesticidas en el orujillo, la adsorción medida en base al carbono orgánico K_{oc} no aumenta con el incremento en el contenido en materia orgánica y, en algunos casos, incluso se observa una disminución en los suelos enmendados con respecto al suelo sin enmendar. Es más, los valores de K_{oc} de suelos enmendados con distintos porcentajes son muy similares. Esto sugiere que la capacidad de adsorción de la materia orgánica introducida por este residuo orgánico es menor que la de la materia orgánica original aportada por el suelo. Compost de lodos de depuradoras y estiércol de pollo son materia orgánica con un cierto nivel de humificación, mientras que el orujillo es un residuo obtenido durante la producción de aceite de oliva y, por lo tanto, tienen un menor grado de humificación. Resultados similares fueron obtenidos por Cox et al. (1997). Por lo tanto, no sólo el contenido en materia orgánica, sino

también la naturaleza de la materia orgánica (sustancias húmicas) juegan un papel significativo en la adsorción de pesticidas (Spark y Swift, 1994; Rama-Krishna y Philip, 2008).

Los valores de K_{oc} del suelo enmendado con compost de lodos de depuradoras y estiércol de pollo resultan superiores a los de los suelos sin enmendar, excepto para el alacloro. Los valores de K_{oc} para la adsorción de alacloro en el suelo son similares a los encontrados para la adsorción en suelos enmendados con compost de lodos de depuradoras, estiércol de pollo u orujillo. De lo anterior se deduce que el compost de lodos de depuradoras y el estiércol de pollo aportan materia orgánica con mejor capacidad de adsorción que la del suelo para la adsorción de todos los pesticidas, excepto para el alacloro.

Más aún, el hecho de que en muchos casos el K_{oc} del suelo enmendado con residuos orgánicos sea menor que el del suelo solo, también se puede explicar porque la asociación de la materia orgánica de los residuos orgánicos a los componentes minerales del suelo reduce la capacidad de adsorción individual de los coloides minerales y orgánicos del suelo (Celis et al., 1996), aunque el efecto general de las enmiendas sea incrementar la adsorción de pesticidas sobre el suelo. Es decir, el alto valor de K_{oc} del suelo sin enmendar puede indicar también una contribución en la adsorción de los componentes minerales del suelo, como ha sido previamente demostrado para suelos de bajo contenido en carbono orgánico (Celis et al., 1996; Cox et al., 1996, 1997). Lo anterior se puede apreciar de manera más acusada para los compuestos más polares (atrazina y alacloro), que son precisamente aquellos cuya adsorción depende normalmente más de los componentes minerales del suelo que de la materia orgánica. Si et al. (2006) obtuvieron resultados similares para la adsorción de etamesulfurón-metil en suelos ácidos enmendados, e igualmente Albarrán et al. (2004) para la adsorción de simazina en suelos enmendados con el residuo final de la extracción del aceite de oliva.

3.3.1.5. Influencia de las características fisicoquímicas de los plaguicidas en la adsorción

En la figura 20 (páginas 158 y 159) se han mostrado las isothermas de adsorción de Freundlich para los seis pesticidas y los tres residuos orgánicos estudiados y en la figura 21 las isothermas de adsorción Freundlich para cada uno de los pesticidas sobre el suelo y sobre los residuos orgánicos, con una dosis del 10%.

La posición de la curva de adsorción en el gráfico es indicativa de la capacidad de adsorción de un pesticida en un residuo orgánico o sustrato. La baja adsorción de la atrazina y el alacloro en todos los sustratos resulta evidente. Las curvas que presentan estos pesticidas en todos los adsorbentes están por debajo de las isothermas de adsorción del resto de combinaciones pesticida-sustrato. Este hecho puede ser debido a su elevada solubilidad. Los otros pesticidas estudiados son más hidrófobos, con una menor solubilidad en agua y, por lo tanto, con mayor afinidad por la materia orgánica, lo que hace que puedan ser adsorbidos mejor en la materia orgánica que otros pesticidas más solubles como la atrazina o el alacloro. De este modo, clorpirifos y endosulfán sulfato son los pesticidas que más se adsorben en la mayoría de los sustratos. Clorfenvinfos y lindano muestran una capacidad de adsorción intermedia, lo que está de acuerdo con los valores de K_{oc} obtenidos.

Los resultados experimentales muestran que la capacidad de adsorción de los pesticidas disminuye de acuerdo con el siguiente orden, para todas las enmiendas estudiadas (dosis 10%) y el suelo (Figura 21):

Clorpirifos \geq Endosulfán sulfato > Clorfenvinfos \geq Lindano > Alacloro > Atrazina

Este orden es, en general, inversamente proporcional a la solubilidad en agua del pesticida (Tabla 7). Este resultado coincide con los resultados presentados por De Wilde et al. (2008) para la adsorción de isoxaben, linurón, metalaxil, isoproturón y lenacilo en sustratos utilizados comúnmente en sistemas de biopurificación. El Bakouri et al. (2009b) también obtuvieron resultados análogos para la adsorción de pesticidas del grupo de las dieldrinas en huesos de aceituna tratados con ácido.

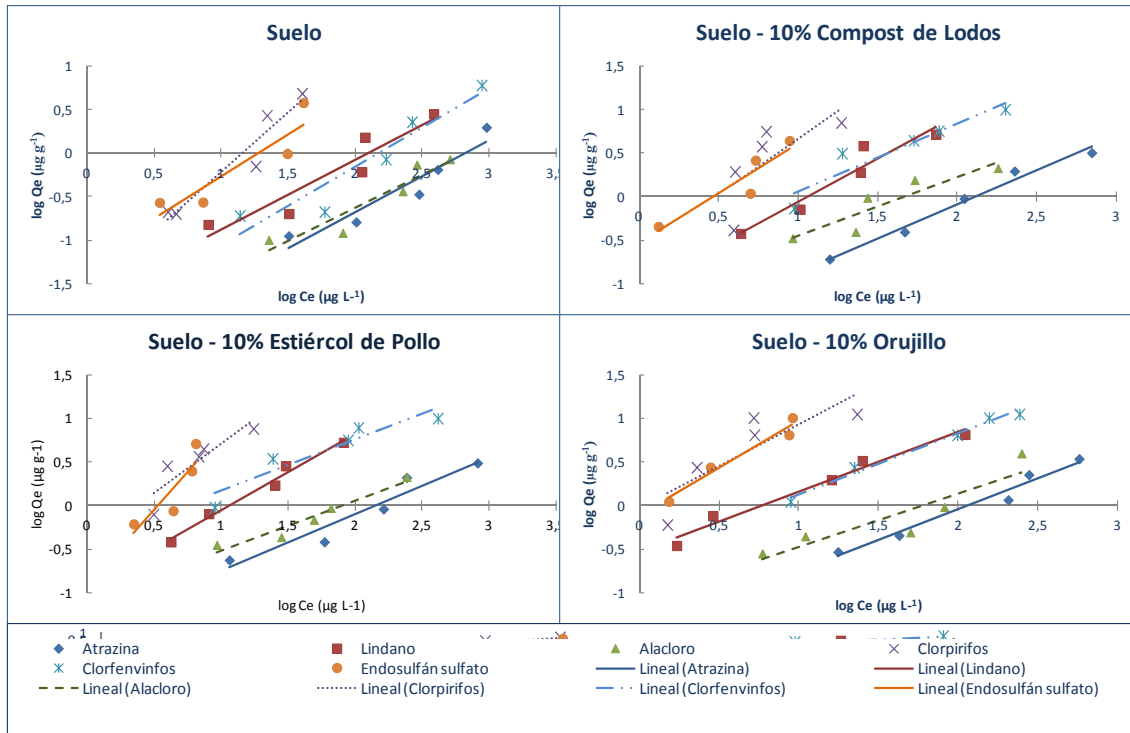


Figura 21. Isothermas de adsorción, presentadas como el logaritmo de la concentración adsorbida Q_e ($\log \mu\text{g g}^{-1}$) frente el logaritmo de la concentración en la fase líquida C_e ($\log \mu\text{g L}^{-1}$) obtenido para el suelo y suelo enmendado con 10% de los residuos orgánicos estudiados

Es más, el análisis de los resultados revela una relación inversa entre K_f y la solubilidad en agua del pesticida ($r < 0$), lo que indica que la adsorción depende, en gran medida, de la solubilidad de los compuestos analizados.

Como excepción a la relación inversa entre solubilidad en agua y adsorción, se tiene el caso del clorfeninfos, que se adsorbe fuertemente a pesar de su relativamente elevada solubilidad en agua, de lo que se deduce que en el caso de este pesticida podrían ser importantes otros factores en el proceso de adsorción, como por ejemplo, la presencia de diferentes grupos funcionales de alta afinidad por el sustrato. Anteriormente en el texto, se ha comentado la relación positiva de la adsorción del clorfeninfos con todos los elementos constituyentes del adsorbente. El Bakouri et al. (2009a) también encontraron una alta eficiencia en la eliminación de clorfeninfos de la solución por residuos orgánicos, similar a la obtenida para el clorpirifos, uno de los pesticidas más fuertemente adsorbido y con una baja solubilidad en agua.

Comparando el comportamiento de adsorción de los pesticidas se encuentra que, en general, la aplicación creciente de diferentes dosis (2, 5 y 10% p/p) de enmiendas

orgánicas conlleva un aumento en la capacidad de adsorción del suelo (valor de K_f) para los 6 plaguicidas estudiados. El incremento que se produce es mayor para los compuestos más hidrófobos (clorpirifos y endosulfán sulfato) que para los más polares (atrazina y alacloro), con valores de $\text{Log } K_{ow}$ 4.7 y 4.75, 2.7 y 3.09, respectivamente. Además el análisis de los resultados demuestra que existe una correlación directa entre los valores de K_f y la hidrofobicidad de los pesticidas, lo que indica que la adsorción depende principalmente de la hidrofobicidad de los compuestos analizados, con la excepción de clorfenvinfos, que se adsorbe fuertemente a pesar de su relativa alta solubilidad y bajo K_{ow} .

Delgado-Moreno et al. (2007), al estudiar la aplicación de dos dosis diferentes (2% y 8% p/p) de torta de aceitunas (residuo resultante de la producción de aceite de oliva) a un suelo calcáreo mediterráneo, obtuvieron resultados similares, de modo que dedujeron que el incremento en la adsorción de cuatro herbicidas triazínicos con la dosis de enmienda, dependía de las características hidrófobas de los compuestos.

3.3.2. Isotermas de adsorción del suelo y de los residuos orgánicos

Se han realizado otro tipo de experiencias de adsorción, en las que se han tenido en contacto soluciones de los plaguicidas, a diferentes concentraciones, con cada uno de los residuos orgánicos y el suelo en recipientes cerrados y con agitación magnética, durante el tiempo de equilibrio obtenido en los estudios cinéticos.

Los plaguicidas estudiados bajo estas condiciones han sido atrazina, alacloro, simazina, clorfenvinfos, clorpirifos, endosulfán sulfato y trifluralina.

3.3.2.1. Modelos de adsorción

Los resultados obtenidos en el estudio de adsorción del suelo y de los residuos orgánicos se ajustan a los modelos de adsorción de Freundlich y Langmuir. En la tabla 4 del anexo se muestran los valores que se obtienen para las constantes de cada uno de los modelos y plaguicidas estudiados, así como los de los coeficientes de determinación R^2 para el suelo y para cada uno de los residuos orgánicos.

Los coeficientes de determinación (Tabla 4 del Anexo) son elevados para los dos modelos, lo que indica que, en general, la adsorción se ajusta a ambos. No obstante, en algunos casos, el modelo de Langmuir no resulta aplicable ya que se alcanzan valores negativos para Q_m y K . Esto indica que el modelo de la monocapa, asumido por este modelo, no resulta válido en estos casos. Por ello, se ha elegido el modelo de Freundlich para la discusión de los resultados, al igual que en los experimentos de adsorción del apartado

3.3.2.2. Tipos de isothermas

En base a los resultados que se obtienen para los valores de n_{fa} (ecuación de Freundlich), se concluye que, en general, las isothermas son de tipo L ($n_{fa} < 1$) (Tabla 4 del Anexo). En los experimentos de adsorción del apartado 3.3.1 la mayoría de las interacciones plaguicida-substrato se comportan también según este tipo de isoterma.

No obstante, existen algunas excepciones. La adsorción de clorfenvinfos en estiércol de pollo y de clorpirifos en restos de desmotadoras de algodón presentan isothermas de adsorción tipo S ($n_{fa} > 1$).

Para algunas combinaciones pesticida-residuo, se obtienen isothermas tipo C ($n_f \approx 1$), en concreto para la adsorción de la trifluralina, alacloro y clorpirifos en estiércol de pollo y la adsorción de trifluralina y endosulfán sulfato en restos de desmotadoras de algodón.

En el estudio de adsorción del suelo y el suelo enmendado (apartado 3.3.1) se obtienen resultados similares y se explica el significado de cada tipo de isoterma.

En la figura 22, se puede observar la forma de las isothermas de adsorción que se obtienen al representar las cantidades de plaguicida adsorbido (Q_e , $\mu\text{g g}^{-1}$) frente a las distintas concentraciones de equilibrio C_e ($\mu\text{g L}^{-1}$).

En todos los casos, las isothermas de adsorción para el suelo son las que alcanzan los menores valores de Q_e , lo que indica que todos los residuos orgánicos tienen mayor capacidad de adsorción que el suelo.

Al estudiar la forma y posición de las isotermas de adsorción (Figura 22) se pueden obtener diversas conclusiones con respecto a la concentración a la que los adsorbentes se saturan, y la intensidad de la adsorción para cada plaguicida, que se pasan a comentar a continuación.

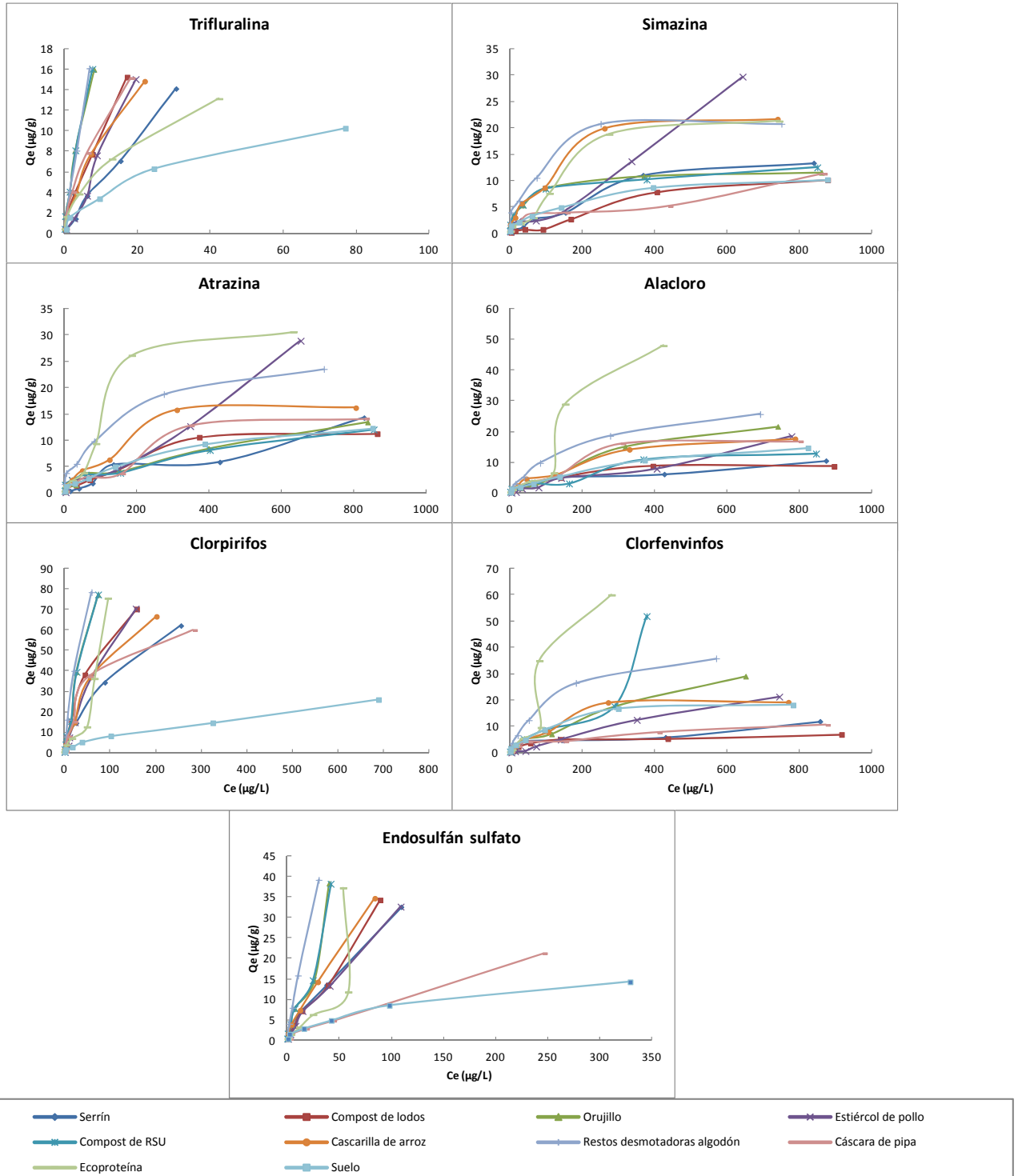


Figura 22. Isotermas de adsorción de los pesticidas sobre los diferentes residuos orgánicos y el suelo.

Saturación del adsorbente

La forma curvada de las isothermas de adsorción indica que, a partir de cierta concentración de plaguicida, el adsorbente no admite más moléculas en sus sitios de adsorción. Una isoterma lineal, por el contrario, indica que no se han ocupado todos los sitios de adsorción, por lo que el adsorbente puede admitir mayor concentración de pesticida.

En general, las isothermas de adsorción de los plaguicidas más hidrófilos (atrazina, alacloro, simazina, clorfenvinfos) se convierten en curvas al aumentar C_i , y alcanzan el equilibrio de adsorción, mientras que las de los pesticidas más hidrófobos (clorpirifos, endosulfán sulfato, trifluralina) no llegan completamente al equilibrio e, incluso, se mantienen lineales (Figura 22). Esto último indica que puede adsorberse más pesticida en el adsorbente, ya que no ha llegado a saturarse del todo.

Sin embargo en el caso del suelo las isothermas se convierten en curvas, incluso para los pesticidas más hidrófobos, lo que indica que se ha alcanzado el equilibrio en todos los casos. Por el contrario, los residuos orgánicos propuestos admitirían mayores concentraciones de los plaguicidas hidrófobos estudiados.

Atendiendo al comportamiento de los pesticidas se puede concluir que para la atrazina y la simazina, se alcanza el equilibrio con todos los adsorbentes (excepto para el estiércol de pollo). Es decir, para estos pesticidas, el estiércol de pollo admitiría una mayor concentración que la estudiada ($1000 \mu\text{g L}^{-1}$). En el caso del clorfenvinfos, en cambio, se produce la saturación en la adsorción para todos los adsorbentes, con excepción de la ecoproteína y el compost de RSU, los cuales admitirían una concentración mayor de este pesticida. Todos los residuos orgánicos se saturan al adsorber alacloro, excepto la ecoproteína.

En el caso de la trifluralina, endosulfán y el clorpirifos, todos los adsorbentes estudiados admitirían una mayor concentración de pesticida, excepto el suelo, que para el último punto de concentración ya comienza a saturarse (200 , 500 y $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ para la trifluralina, endosulfán sulfato y el clorpirifos, respectivamente).

Intensidad de la adsorción

Al estudiar la posición relativa de las isotermas de adsorción (Figura 22) se observa que los mejores adsorbentes (tienen la mayor pendiente) para la trifluralina, el clorpirifos y el endosulfán sulfato son los residuos de desmotadoras de algodón, el compost de RSU y el orujillo. El alacloro, la atrazina, el clorfenvinfos y la simazina se adsorben en mayor medida en ecoproteína y restos de desmotadoras de algodón. El estiércol de pollo es buen adsorbente para la simazina y atrazina.

Sobre la base de lo anterior, se puede concluir que el mejor adsorbente para todos los plaguicidas estudiados es restos de desmotadoras de algodón. En general, los mejores adsorbentes para los plaguicidas hidrófobos estudiados son el compost de RSU, orujillo y restos de desmotadoras de algodón para los plaguicidas hidrófobos y restos de desmotadoras de algodón y ecoproteína para los hidrófilos.

3.3.2.3. Capacidad de adsorción

Representación de las isotermas de Freundlich

Las isotermas de adsorción de Freundlich para cada uno de los pesticidas en el suelo y cada uno de los residuos orgánicos se representan en la figura 23. La posición de la curva de adsorción en el gráfico es indicativa de la capacidad de adsorción de un pesticida en un sustrato. Cuanto más alta es la posición de la curva en el eje Y, más pesticida se adsorbe.

En general, en las gráficas se observan dos grupos de líneas: uno colocado en la zona superior, correspondiente a los plaguicidas más hidrófobos (clorpirifos, trifluralina, endosulfán sulfato) y otro en la inferior (atrazina, simazina, alacloro, clorfenvinfos), formado por los más solubles en agua. Sólo en el caso del suelo, orujillo y la ecoproteína no se distinguen estos grupos, siendo más graduales las diferencias en adsorción entre los pesticidas.

Destaca la baja adsorción obtenida para atrazina, simazina y alacloro, en todos los sustratos. En general, se tiene que la adsorción es inversamente proporcional a la

solubilidad en agua de estos pesticidas. Esto coincide con los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción del apartado 3.1.1.

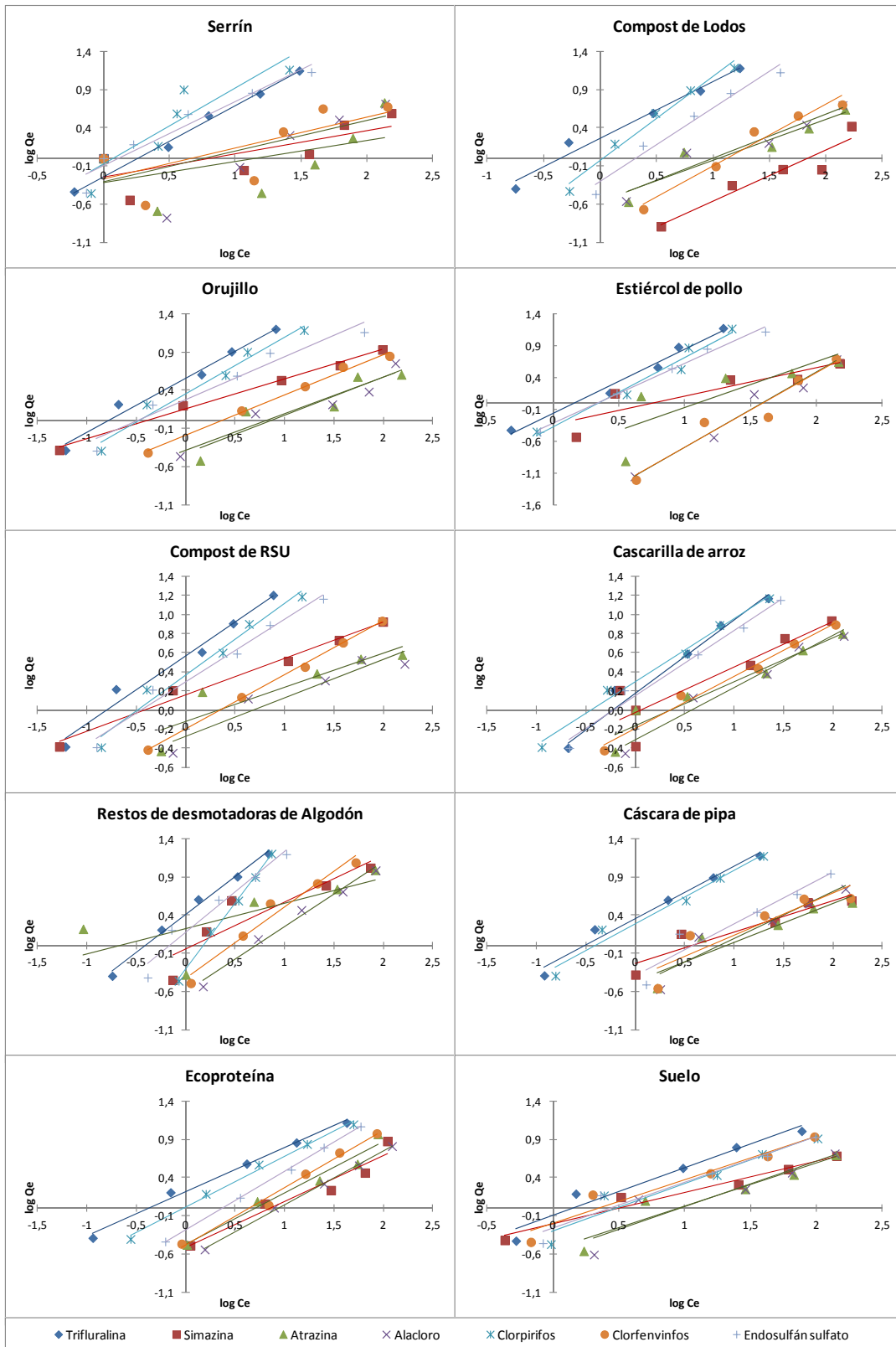


Figura 23. Isothermas de adsorción Freundlich, representadas como el logaritmo de la concentración adsorbida Q_e ($\log \mu\text{g g}^{-1}$) frente al logaritmo de la concentración en la fase líquida C_e ($\log \mu\text{g L}^{-1}$).

Comparación de las constantes de adsorción de Freundlich (K_{fa})

En la tabla 4 del anexo se observa que, en general, las mayores tasas de adsorción (K_{fa}), se obtienen para los pesticidas más hidrófobos. Entre otros destacan la trifluralina y el clorpirifos que alcanzan los mayores K_{fa} para 9 y 7 de los 10 adsorbentes estudiados, respectivamente. La adsorción más elevada se presenta para la trifluralina en el orujillo y compost de RSU, mientras que las menores tasas de adsorción se alcanzan con alacloro y clorfenvinfos en estiércol de pollo. Se obtiene que el coeficiente de correlación de Pearson es positivo entre K_{fa} y K_{ow} , y negativo entre K_{fa} y S_w . Todo esto coincide con los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción del suelo y el suelo enmendado con los residuos orgánicos (apartado 3.3.1).

Después de la trifluralina, el suelo alcanza el valor máximo de k_{fa} para la adsorción de clorfenvinfos. Ello, junto a que éste es el único pesticida para el que se obtiene una correlación positiva entre la superficie específica y el k_{fa} , sugiere de nuevo la importante contribución de los componentes minerales del suelo en la adsorción.

Comparación de las constantes de adsorción lineal (K_d)

Sólo se recomienda realizar la comparación de la capacidad de adsorción entre diferentes adsorbentes en base a los valores de k_{fa} si los valores obtenidos para n_{fa} son similares (Seybold y Mersie, 1996; Zhang et al., 2010). En esta Tesis Doctoral no siempre ha sido así, por ejemplo no se cumple para restos de desmotadoras algodón y el estiércol de pollo, por lo que, además de obtener los valores de K_{fa} , también se han calculado los valores de K_d para una misma concentración de pesticida ($C_e = 200 \mu\text{g L}^{-1}$). Se ha elegido esta concentración por ser el último valor de los estudiados en las isothermas de adsorción para el que eran solubles todos los analitos estudiados.

Los valores de K_d (ver tabla 4 de los anexos) para los pesticidas más hidrófobos (clorpirifos, trifluralina y endosulfán sulfato) son notablemente más elevados que para los más hidrófilos (atrazina, simazina, clorfenvinfos y alacloro), lo que pone de manifiesto que los compuestos más hidrófobos se adsorben mejor. Al igual que en el caso de K_{fa} , se observa una relación negativa (valores de r de -0.32 a -0.61, $n = 7$, $p <$

0.05) entre K_d y la solubilidad en agua del pesticida, mientras que ésta es positiva y significativa cuando se correlaciona con K_{ow} y K_{oc} (r entre 0.75 y 0.91, $n=7$, $p<0.05$).

Según los valores de K_d , el mejor adsorbente, para todos los pesticidas estudiados, es el residuo de desmotadoras de algodón. Se obtiene una relación positiva entre el contenido en K de los adsorbentes y el coeficiente K_d (r entre 0.66 y 0.82, $n=8$, $p<0.05$), siendo restos de desmotadoras de algodón el residuo con mayor contenido en potasio de todos los estudiados, lo que puede contribuir a su alta capacidad de adsorción. Los residuos que le siguen en cuanto a capacidad de adsorción, dependen de las características de los pesticidas estudiados. El compost de RSU y el orujillo son buenos adsorbentes para los pesticidas más hidrófobos, mientras que para los pesticidas hidrófilos la cascarilla de arroz y la ecoproteína son buenos adsorbentes para el alacloro, la atrazina, la simazina y el clorfenvinfos.

Los valores de K_d obtenidos en este estudio han sido superiores a los encontrados para estos mismos pesticidas en otros adsorbentes orgánicos (Albarrán et al., 2004; Francioso et al., 1992; Rodríguez-Cruz et al., 2006; Tejada et al., 2011), lo que pone de manifiesto la alta eficacia en la adsorción de las enmiendas orgánicas propuestas.

Comparación de las constantes de adsorción lineal normalizadas al contenido en carbono orgánico (K_{oc})

El coeficiente de adsorción K_d se relaciona generalmente con la fracción de carbono asociado con el adsorbente para dar un coeficiente de partición con el carbono orgánico K_{oc} . Se asume que el coeficiente de partición normalizado al carbono (K_{oc}) es constante para una sustancia química en particular cuando la adsorción está relacionada con la cantidad de carbono orgánico del suelo.

Como en general las isotermas que se obtienen no son lineales, los valores de K_{oc} se deben calcular para una concentración específica. El valor de K_{oc} se calcula como la relación entre Q_e y C_e para una concentración inicial fija, $C_i = 0.2 \text{ mg L}^{-1}$. Se ha elegido esta concentración al ser este el punto de concentración de la isoterma común para todos los plaguicidas estudiados. Por lo tanto, los valores de K_{oc} no pueden

generalizarse, sino que sólo pueden indicar diferencias en la adsorción entre sustratos normalizados al contenido en carbono orgánico a un nivel específico de contaminación. Los valores de K_{oc} asociados a la adsorción de los pesticidas estudiados se muestran en la tabla 4 del Anexo.

Los valores de K_{oc} también resultan ser muy superiores para los pesticidas más hidrófobos que para los más hidrófilos, lo que coincide con los resultados que se obtienen a partir de k_d . De acuerdo con lo anterior, se obtiene una correlación inversa entre K_{oc} y la solubilidad en agua del plaguicida, mientras que esta relación es positiva entre K_{oc} y K_{ow} (r entre 0.75 y 0.91, $n=7$, $p<0.05$).

La correlación positiva observada con el coeficiente octanol agua y negativa con la solubilidad en agua es común para los distintos coeficientes de adsorción (K_{fa} , K_d y K_{oc}). Rodríguez-Cruz et al. (2006) obtuvieron resultados similares, y encontraron un aumento en la adsorción de 5 pesticidas, que dependía de las características hidrófobas de los compuestos. De igual modo, se observa que existe una correlación positiva (para todos los pesticidas estudiados) entre las constantes de adsorción (k_{fa} , K_d , K_{oc}) y el COT, es decir, la adsorción depende directamente del contenido en carbono orgánico. Estos resultados también están de acuerdo con la hipótesis generalmente aceptada de que la materia orgánica o el carbón orgánico tienen una influencia positiva en la adsorción (Lichtenstein et al., 1964; Hamaker y Thompson, 1972; Chiou et al., 1985; Green y Karickhoff, 1990; Pusino et al., 1992; Ahmad et al., 2001; Coquet, 2002; Spark y Swift, 2002; Ferreras et al., 2006; Kumar y Philip, 2006; El Bakouri et al., 2007, 2009a), e igualmente ocurre con la hidrofobicidad del pesticida (Rutherford et al., 1992 Sheng, 2001). Chiou y Kile (1994) y De Wilde et al. (2008) también obtuvieron una correlación negativa entre la solubilidad en agua y la adsorción.

Al comparar los valores de K_{oc} entre los sustratos (Tabla 4 del Anexo), se obtiene que el suelo sin enmendar es el que presenta los mayores valores de K_{oc} , seguido de restos de desmotadoras de algodón. Por el contrario, en base a las constantes de adsorción K_d y K_{fa} (Tabla 4 del Anexo) el suelo suele presentar la peor capacidad de adsorción.

Puesto que K_{oc} es la constante de adsorción normalizada al contenido en carbono orgánico, estos resultados sugieren que no sólo la cantidad de materia orgánica, sino también su naturaleza (sustancias húmicas) y otros factores, como la contribución de los minerales de la arcilla deben estar actuando en la adsorción (Spark y Swift, 1994; Celis et al., 1996; Cox et al., 1996, 1997; Rama-Krishna y Philip, 2008), lo que se puede apreciar mejor para los compuestos más hidrófilos (atrazina, alacloro y, especialmente, clorfenvinfos), para los que las diferencias entre los valores de K_{oc} alcanzados por el suelo y por los residuos orgánicos son mucho mayores. Se han obtenido resultados similares en los experimentos de adsorción del apartado 3.3.1.

En general, los residuos que presentan mayor capacidad de adsorción para cada uno de los plaguicidas estudiados (en función de los valores de K_d), también son los que tienen los valores de K_{oc} más elevados. Sin embargo, la cascarilla del arroz, con una elevada capacidad de adsorción para atrazina, simazina y alacloro, solo alcanza un valor de K_{oc} medio. La capacidad de adsorción de este sustrato no sólo debe atribuirse sólo a su alto contenido en carbono orgánico, sino que otros factores, como la naturaleza de la materia orgánica o las características fisicoquímicas de la superficie, pueden intervenir (Cox et al., 1997; De Wilde et al., 2009; Delgado-Moreno et al., 2010; Tejada et al., 2011; Kasozi et al., 2012). Es más, está ampliamente reconocido que la adsorción química se ve afectada también por la calidad o naturaleza del carbono orgánico (Grathwohl, 1990; Zhou et al., 1995; Chiou et al., 1998; De Wilde et al., 2009).

3.4. DESORCIÓN

Los resultados obtenidos a partir de los experimentos de desorción (concentración de pesticida en solución tras la desorción (C_e) y cantidad de plaguicida que queda retenida, (Q_s) se han ajustado a la ecuación de Freundlich, y se han obtenido los coeficientes de desorción n_{fd} y K_{fd} , que aparecen en la tabla 5 del Anexo, junto con los coeficientes de determinación (R^2), los porcentajes de desorción (%D) y los coeficientes de histéresis (H). Los valores de K_{fd} se obtuvieron para una concentración inicial de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de pesticida con objeto de poder comparar la desorción de los distintos pesticidas.

3.4.1. Porcentaje de desorción (% D)

En general, los pesticidas hidrófilos (como alacloro, clorfenvinfos y atrazina) se desorben en mayor proporción que los más hidrófobos (como clorpirifos, endosulfán sulfato y trifluralina), que presentan menores porcentajes de desorción, inferiores al 40% (Tabla 5 del Anexo). Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Gebremariam (2011), quien encontró que la masa total desorbida de clorpirifos y otros pesticidas hidrófobos variaba entre 1.4 y 11.5% del total de pesticida originariamente adsorbido. Además, se observa una correlación positiva entre la solubilidad en agua y el porcentaje de desorción, mientras que es negativa con las constantes del pesticida K_{oc} y K_{ow} . Como excepción se puede citar al suelo sin enmendar que presenta correlaciones negativas entre %D y S_w y positivas entre %D y K_{oc} o K_{ow} (valores de r 0.82 y 0.75, respectivamente, para $n=7$ y $p<0.05$). Esto sugiere que la desorción puede depender de otras características del suelo, como son la calidad de la materia orgánica o los minerales de la arcilla, que puede afectar también a la desorción de los pesticidas, tal y como se ha discutido previamente. Gebremariam (2011) obtuvo resultados similares para la desorción de clorpirifos.

La simazina, a pesar de su relativamente alta solubilidad en agua, sólo presenta altos porcentajes de desorción para dos de los residuos orgánicos estudiados, serrín y orujillo. En el resto de los casos, muestra porcentajes de desorción similares al endosulfán sulfato, y la tasa de desorción más baja para algunas de las matrices orgánicas estudiadas (cascarilla del arroz, ecoproteína y suelo). Estos resultados pueden ser debidos a que las moléculas de este pesticida pueden estar protonadas, lo que les facilita su adsorción en las superficies cargadas negativamente de las partículas del adsorbente (Celis et al., 1998).

La retención en el suelo de los pesticidas más hidrófobos (clorpirifos, endosulfán sulfato y trifluralina) aumenta con la utilización de cualquiera de los residuos orgánicos estudiados, ya que los valores de desorción son menores que los obtenidos para el suelo. Por lo tanto, la lixiviación de estos pesticidas hidrófobos y su habilidad para alcanzar las aguas subterráneas disminuirán, en gran medida, en los casos citados. Por

el contrario, las tasas de desorción de los pesticidas más hidrófilos suelen ser mayores en los residuos orgánicos que en el suelo. Esto puede deberse a que ciertos componentes presentes en el suelo, como las arcillas, contribuyen a una mayor retención de estos plaguicidas que los residuos orgánicos, tal y como se ha comentado anteriormente en relación a las correlaciones obtenidas para el suelo y Sw , Kow o Koc .

3.4.2. Coeficiente de desorción de Freundlich (K_{fd})

La mayoría de los valores de K_{fd} son superiores a los de K_{fa} (coeficiente de adsorción obtenido en los experimentos de adsorción del suelo y los residuos orgánicos por separado, ver Tablas 4 y 5 del Anexo), lo que indica que la adsorción es fuerte (Rodríguez-Cruz et al., 2003; Fernandes, 2004; Qiu et al., 2013). No ocurre así en el caso de la adsorción de alacloro en ecoproteína y clorfenvinfos en serrín.

3.4.3. Coeficiente de Histéresis

El coeficiente de histéresis se calcula como el cociente entre n_{fa} y n_{fd} , expresado en porcentaje ($H = (n_{fa}/n_{fd}) \times 100$), donde n_{fa} se obtiene al ajustar la cantidad de pesticida adsorbido frente a la concentración de plaguicida en solución, y n_{fd} al ajustar la cantidad de pesticida que queda retenido frente a la concentración de pesticida en solución.

Los coeficientes de histéresis para el proceso de desorción son elevados para la mayoría de los pesticidas estudiados (Tabla 5 del Anexo). Este hecho pone de manifiesto que la adsorción es mayor que la desorción, lo que indica que la desorción no es un proceso totalmente reversible, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por Delgado-Moreno et al. (2007).

El coeficiente de histéresis H es mayor para los pesticidas más hidrófobos como la trifluralina y el clorpirifos. Sin embargo, el valor de H para la desorción de la simazina y de la atrazina en algunos residuos orgánicos se asemeja a los de los plaguicidas hidrófobos, a pesar de sus menores valores de k_{ow} . Esto es indicativo de que una cantidad significativa de la simazina y la atrazina adsorbida es muy difícil de desorber de las matrices orgánicas, lo que podría atribuirse a un mecanismo de adsorción

diferente para estos pesticidas. Una parte importante de la adsorción de la simazina y la atrazina (bases débiles) podría tener lugar mediante interacciones hidrófobas débiles entre las moléculas del analito y la materia orgánica de los substratos, mientras que en otros casos, podrían tener lugar mecanismos de adsorción más fuertes que incluyen otros factores (Celis et al., 1997, 1998; Calderón et al., 2004). Delgado-Moreno et al., (2007) también obtuvieron histéresis para la simazina.

El fenómeno de la histéresis se suele explicar en base a tres causas diferentes, que pueden actuar de manera independiente o combinadas entre sí:

1. Uniones irreversibles e interacciones específicas
2. Atrapamiento de las moléculas de pesticida en las estructuras meso y microporosas de los agregados del substrato, en la materia orgánica
3. Ausencia de equilibrio en la adsorción/desorción en el tiempo empleado en los experimentos de adsorción/desorción, lo que debe considerarse como una histéresis no verdadera (Zhang et al., 2010).

Las interacciones específicas no han sido estrictamente estudiadas por vía empírica en esta Tesis Doctoral. Por otro lado, aunque la distribución de tamaño de poros no se ha evaluado, sí se ha estudiado la superficie específica de cada una de las matrices orgánicas, y se hace evidente una correlación negativa entre ésta y la tasa de desorción para todos los pesticidas hidrófilos, es decir, a mayor superficie específica, menor desorción. Estos resultados parecen apoyar la segunda opción aceptada para explicar la histéresis (atrapamiento de las moléculas de pesticida en las estructuras meso y microporosas de los agregados del substrato).

La histéresis manifestada por clorpirifos, trifluralina y endosulfán sulfato es probablemente una histéresis verdadera. Gebremariam (2011) obtuvo resultados análogos para clorpirifos. Generalmente, la histéresis verdadera se ha atribuido a cambios físico-químicos en las características del suelo, a microescala, después que la adsorción tuviera lugar, dificultando el proceso de desorción. Aunque no se han registrado aún evidencias a nivel molecular que soporten esta hipótesis, los cambios propuestos en las características del adsorbente incluyen la formación/deformación de

poros, colapso de la estructura del adsorbato tras la adsorción (lo que causa el bloqueo del adsorbato) y generación de lugares de alta afinidad debido a la reordenación de la materia orgánica del adsorbente. Gebremariam (2011) observó que la adsorción/desorción de clorpirifos en suelos y sedimentos tenía lugar rápidamente, y que los intentos de medir las tasas cinéticas no fueron posibles. Alrededor del 90% del clorpirifos se adsorbió en los primeros 4 minutos, mientras que la mayoría de la masa desorbible se liberó a la fase acuosa durante la desorción en menos de 15 minutos. Por otra parte, otros estudios sobre la desorción han puesto de manifiesto la necesidad de una elevada energía para desorber compuestos químicos hidrófobos (Ghosh et al., 2001).

Lo anterior sugiere que los suelos o sedimentos contaminados con clorpirifos u otros pesticidas hidrófobos pueden actuar como fuentes secundarias a largo plazo de contaminación de plaguicidas. Puesto que es la fase móvil de este compuesto la que es susceptible de biodegradación (Cornelissen et al., 1998), y que esta fracción constituye sólo un 18-28% del total de la masa contaminada, el destino de la mayor parte de este compuesto, que se encuentra adsorbida, es actuar como una fuente secundaria de contaminación. A la vista de esto, deberían reconsiderarse todas las recomendaciones en cuanto al uso de compuestos lábiles como criterio de calidad de sedimentos y de remediación (Kan et al., 1998; Chen, 2007). Esto implicará posteriormente la necesidad de tener en cuenta la lenta desorción de compuestos no lábiles y la evaluación de la exposición a éstos, para una mejor predicción del impacto medioambiental y ecológico de clorpirifos y compuestos orgánicos hidrófobos.

Se han obtenido algunos coeficientes de histéresis bajos (cercanos o inferiores a 100), lo que indica que existe una elevada reversibilidad de la adsorción de algunos de los pesticidas. Este es el caso de los pesticidas solubles clorfenvinfos al adsorberse en serrín y de alacloro en ecoproteína. Por tanto, la adsorción de estos pesticidas en los residuos citados es débil y reversible. Estos resultados podrían deberse a que la adsorción se produzca a través de mecanismos no polares (Calderón et al., 2004).

3.4.4. Isotermas de desorción

Las isotermas de desorción se construyen representando la cantidad de plaguicida que queda retenida en el suelo y los residuos orgánicos en las distintas y sucesivas desorciones (Q_s), frente a la concentración del plaguicida en el equilibrio (C_e).

En las figuras 1 a 7 del Anexo, se representan las isotermas de desorción y adsorción para las distintas matrices orgánicas en estudio a partir de la concentración de plaguicida de $200 \mu\text{g L}^{-1}$. En el eje de ordenadas se representa la cantidad de plaguicida adsorbido inicialmente o de plaguicida que queda retenido en cada paso consecutivo de desorción, y en el eje de abscisas la concentración de plaguicida detectada en la solución acuosa tras la adsorción o desorción. En caso de desorción total de las moléculas, se habla de adsorción reversible. Por el contrario, si todas las moléculas inicialmente adsorbidas permanecen en la fase sólida, se habla de irreversibilidad o histéresis, y la isoterma de adsorción es diferente a la de desorción.

En términos generales, las isotermas de desorción ponen de manifiesto la histéresis obtenida para la mayoría de los plaguicidas, ya que se obtienen curvas de desorción por encima de las de adsorción (histéresis positiva).

No obstante, se observan algunas excepciones en las que se presenta histéresis negativa. Así, las curvas de desorción son inferiores para la desorción de alacloro y clorfenvinfos en compost de RSU, de alacloro en ecoproteína y de clorfenvinfos en serrín y orujillo, lo que indica que la cantidad de pesticida desorbido es superior a la cantidad de pesticida que queda retenida. Otros autores (Celis et al., 1997; Cabrera et al., 2014) también observaron el fenómeno de la histéresis negativo para la desorción de atrazina y simazina. Barriuso et al. (1994) consideraron este resultado como "aberrante" porque implica que la cantidad de pesticida desorbido es superior a la cantidad adsorbida. Esto lo atribuyeron al efecto de la concentración de sólidos, por el cual la adsorción disminuye cuando aumenta la concentración de sólidos en la suspensión y el proceso de centrifugación produciría un aumento temporal en la relación sólido/disolución que favorecería el proceso de desorción. Otra explicación al fenómeno de histéresis negativa (mayor desorción que adsorción) es que en los

experimentos de desorción sólo se elimina el agua externa y permanece retenida el agua interlaminar de las arcillas o interporosa de los adsorbentes. Este fenómeno sólo se observa cuando el proceso de adsorción-desorción es altamente reversible. La reversibilidad del proceso de adsorción-desorción en estos casos es muy elevada, como puede comprobarse por el bajo valor de H y/o alto % D (Tabla 5 del Anexo). De este modo, se libera una cantidad importante de alacloro y clorfenvinfos (valores de desorción medios de 61.1 y 64.9%, respectivamente) después de los sucesivos pasos de desorción. El bajo fenómeno de histéresis observado durante los experimentos de adsorción/desorción para estos pesticidas podría estar relacionado con una interacción débil entre los pesticidas y los distintos componentes del suelo y los residuos orgánicos (materia orgánica, partículas de arcilla) y la relativamente alta solubilidad de estos pesticidas (Boivin et al., 2005).

No se observa ningún caso de histéresis negativa para los pesticidas hidrófobos clorpirifos, trifluralina o endosulfán sulfato. La representación de las isothermas de desorción sugiere que los casos en los que no ocurre histéresis son para la adsorción/desorción de alacloro en serrín, atrazina en compost de RSU y clorfenvinfos en ecoproteína, ya que en estos casos no se produce una desviación notable entre las curvas de adsorción y de desorción y, además, tienen unos coeficientes de histéresis bajos (253, 258 y 180, respectivamente).

Influencia de las características del adsorbente en la desorción

Se han calculado los coeficientes de correlación entre diversas características fisicoquímicas de los residuos orgánicos y los distintos parámetros de desorción (H y %D). Contrariamente a lo observado en los experimentos de adsorción, en la desorción el porcentaje de COT se correlaciona positivamente con la masa desorbida (%D) para 5 de los pesticidas estudiados. Las correlación directa entre COT y %D e inversa entre H y COT pueden deberse a la contribución adicional de otros componentes del suelo, como las arcillas. La presencia de materia orgánica disuelta podría también explicar la desorción de estos pesticidas y la relación positiva con COT, ya que se ha comprobado que la materia orgánica disuelta contribuye al arrastre de pesticidas (McCarthy et al.,

1989; Clapp et al., 1996; Graber et al., 1997; Cox et al., 2001). Otros factores que afectan a la retención de los plaguicidas son una elevada cantidad de grupos carboxílicos y amidas y un bajo valor de pH (Cox et al., 1995, 1998; Calderón et al., 2004, Delgado-Moreno y Peña, 2008). De hecho, la coincidencia en la correlación positiva entre COT y %D y entre H y COT, se observa para los pesticidas hidrófilos simazina y atrazina, cuya adsorción-desorción se atribuye normalmente a las arcillas y minerales más que a las regiones hidrófobas del suelo (Chiou y Shoup, 1985; Celis et al., 1997, 1998; Sheng, 2001; Albarrán et al., 2004; De Wilde et al., 2008; El Bakouri et al., 2009a).

Adsorción y desorción

Existe una correlación positiva entre los valores del coeficiente de histéresis (H) con la capacidad de adsorción, expresada como K_{fa} o K_d , tal y como era de esperar (valores de r de 0.78 y 0.68 entre K_{fa} y H para cáscara de pipa y cáscara de arroz respectivamente, y de 0.81, 0.61, 0.86 y 0.66 entre K_d y H para cáscara de pipa, cáscara de arroz, estiércol de pollo y serrín, respectivamente; $n= 9$, $p<0.05$). Sin embargo, para el caso del suelo, esta correlación es inversa. Esto puede deberse a la contribución de los minerales de la arcilla en la adsorción, lo que implica una adsorción física y débil.

Los valores más bajos de desorción se tienen para la trifluralina en todos los residuos orgánicos, que también presenta las mayores tasas de adsorción (K_{fa}) así como la mayor velocidad de adsorción (K_2). Por tanto, la desorción está inversamente relacionada con la adsorción, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por Delgado-Moreno y Peña (2008) para la adsorción de herbicidas del grupo de las sulfonilureas en suelos enmendados con residuos del aceite de oliva.

4. ESTUDIOS DE LIXIVIACIÓN

Se han realizado estudios de movilidad para evaluar el posible riesgo de lixiviación de los pesticidas estudiados y los factores de los que depende. Para ello, se han hecho experimentos con los plaguicidas atrazina, alacloro, clorfenvinfos, clorpirifos, simazina y trifluralina, en columnas de suelo y de suelo enmendado, con todos los residuos seleccionados, con la excepción de la ecoproteína, ya que durante los estudios de lixiviación ésta provocaba que la columna se obstruyera y no permitía el paso de la solución de lixiviación.

4.1. CURVAS DE ROTURA

Las curvas de rotura son representaciones gráficas de la cantidad de pesticida eluido frente al tiempo. En esta Tesis Doctoral se ha representado el porcentaje de pesticida eluido cada día. Este porcentaje se ha calculado a partir de la concentración de pesticida lixiviado diariamente y de la concentración inicialmente adicionada. El punto de rotura es el momento en el que se detecta el mayor porcentaje de pesticida en el lixiviado. La representación simultánea de las curvas de elución de un pesticida en las columnas de suelo y de suelo enmendado, permite comparar el efecto de la adición de enmiendas sobre el retraso y la disminución del pico de elución para cada pesticida.

El volumen de poro obtenido para el día de la curva de rotura para cada uno de los plaguicidas estudiados sobre los residuos orgánicos propuestos, se ha calculado como la diferencia entre el volumen de riego adicionado (mL) y el volumen recogido en el lixiviado el día del pico de elución ($VP_{\text{día}}$).

4.1.1. Punto de rotura

En general, los puntos de rotura aparecen antes en las columnas de suelo que en las que contienen suelo enmendado con residuos orgánicos (Figura 24 y Tabla 6 del Anexo). Esto pone de manifiesto el efecto positivo de la adición de residuos orgánicos, ya que retrasan el momento de mayor elución del plaguicida, dando tiempo a que éste ejerza su función de control de plagas antes de escapar hacia las aguas subterráneas y/o a ser degradado y eliminado, de modo que no pueda contaminar otras áreas.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

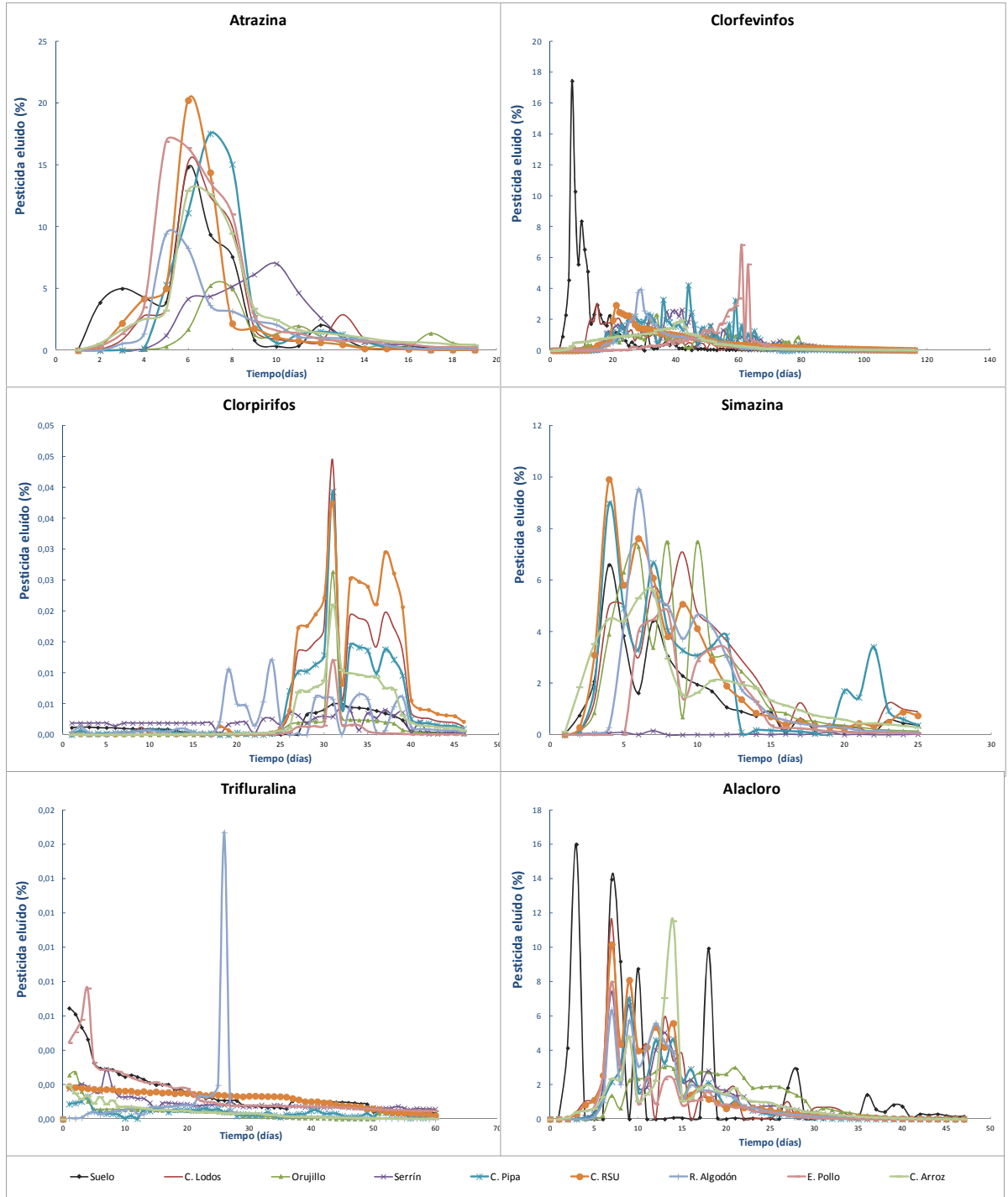


Figura 24. Curvas de rotura de para los distintos residuos orgánicos estudiados.

La mejora en la capacidad de retención del suelo enmendado se atribuye al incremento en contenido de materia orgánica, de acuerdo a la correlación directa observada entre el periodo de tiempo en el que aparece el punto de rotura y el contenido en carbono orgánico de los adsorbentes. La contribución positiva de los residuos orgánicos en la capacidad de adsorción ha sido reportada previamente por

otros autores (Kumar y Philip, 2006; El Bakouri et al., 2007; El Bakouri et al., 2009a). Sin embargo, en el caso del pesticida clorpirifos se encuentra una correlación negativa entre contenido en carbono orgánico y el día del punto de rotura, lo que puede explicarse por el alto potencial de esta molécula para ser transportada unida a materia orgánica disuelta, lo que facilita su transporte (Singh, 2008; Mudhoo and Garg, 2011; Gebremariam, 2011).

Los residuos orgánicos serrín y cascarilla de arroz retrasan el punto de rotura para casi todos los pesticidas estudiados. Por otra parte, para el clorfenvinfos y el alacloro, todos los residuos orgánicos tienen un efecto positivo en su capacidad de adsorción.

En general, la lixiviación es más rápida para los pesticidas con mayor solubilidad en agua y menor hidrofobicidad (Figura 25 y Tabla 6 del Anexo), con excepción de la trifluralina.

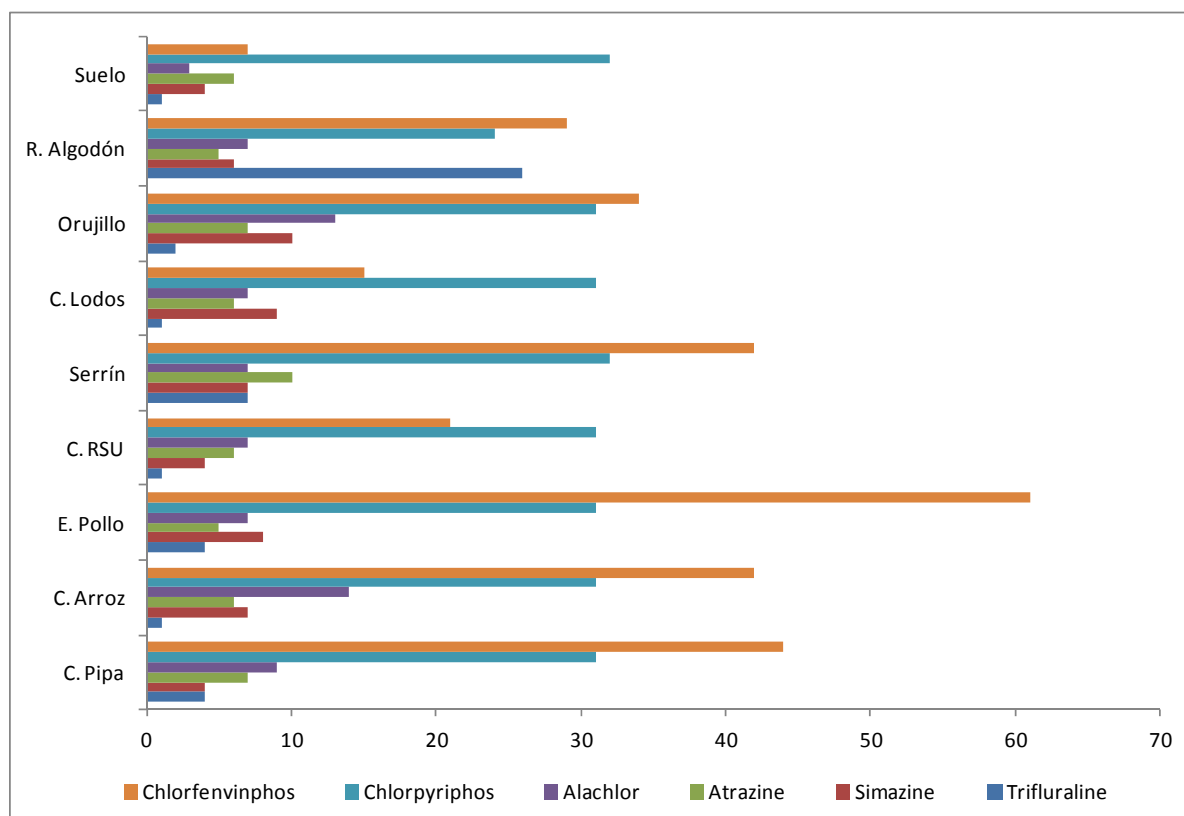


Figura 25. Día del punto de rotura para la lixiviación de los pesticidas

De acuerdo con lo anterior, se obtiene una correlación inversa entre la solubilidad en agua del plaguicida y el día de punto de rotura, y una correlación positiva con el coeficiente octanol agua, para todos los casos estudiados.

El pH del sustrato es otro factor que pueden intervenir en el retraso del punto de rotura, de modo que a menor pH, mayor retraso en el punto de rotura. Esto está corroborado por una correlación inversa entre el pH y el día de elución. Además, según los resultados obtenidos tras la caracterización de los adsorbentes, cuando se enmienda el suelo con los residuos orgánicos, su pH disminuye (Tabla 15), si bien presentan aún valores de pH próximos a la neutralidad (6.5 - 8.1), lo que es favorable para el crecimiento de las raíces de los cultivos (Cheng et al., 2007). En otros estudios se observó que la adición de estos residuos orgánicos a los suelos provocó también una disminución del pH de los suelos (Cox et al., 1997; Cheng et al., 2007; Cabrera et al., 2009 y 2010; Delgado-Moreno et al., 2010; Cañero et al., 2012; Díez et al., 2013; Fernández-Hernández et al., 2014). Esta disminución se atribuyó a los ácidos orgánicos débiles liberados por la degradación de los materiales orgánicos en los residuos orgánicos, así como a la formación de H^+ originados por la mineralización del nitrógeno de la materia orgánica (Cheng et al., 2007). La adición de residuos orgánicos a los suelos, su influencia en el pH de éstos y, por ello, en la adsorción de pesticidas, ha sido previamente discutida por Kalbe et al., (2014).

No obstante, existen casos en los que no existe ningún efecto beneficioso en el punto de rotura al enmendar el suelo con residuos orgánicos. Para la atrazina, no se produce retraso en el punto de rotura al enmendar el suelo con compost de lodos, compost de RSU o cascarilla de arroz, y aparece el punto de rotura al mismo tiempo que en el suelo sin enmendar. Tampoco se retrasa el punto de rotura de la simazina al enmendar el suelo con cáscara de pipa o compost de RSU; resultados similares se obtienen para la trifluralina al enmendar suelo con compost de lodos, compost de RSU o cascarilla de arroz (Figura 24; Tabla 6 del Anexo). Estas desviaciones a la tendencia general pueden deberse a diversas causas, no excluyentes entre sí, entre las que se citan: arrastre del pesticida debido a la elución del agua previamente acumulada, transporte de las moléculas de pesticida unidas a materia orgánica disuelta, y transporte de pesticida a través de caminos preferenciales. De entre todas ellas, y a falta de evidencias que soporten una fuerte influencia de la materia orgánica disuelta u otros factores, el transporte por caminos preferenciales parece la más probable.

4.1.2. Intensidad de las curvas de rotura

En general la adición de enmiendas al suelo mejora la retención de plaguicidas durante en el punto de rotura, lo que se manifiesta en una curva de elución más baja para el suelo enmendado que la del suelo sin enmendar (Figura 24).

Efectos positivos de la adición de enmiendas

Se obtiene que todos los residuos orgánicos mejoran la adsorción de clorfenvinfos y alacloro en el suelo, tanto en lo que respecta al retraso como a la intensidad de la curva de rotura (Tabla 6 del Anexo). El serrín, la cascarilla de arroz y el orujillo coinciden como buenos adsorbentes para disminuir la intensidad de la curva de rotura de casi todos los plaguicidas, con excepción de clorpirifos para los dos primeros adsorbentes y de la simazina cuando se emplea el orujillo como enmienda.

La adición de enmiendas da lugar a una disminución del porcentaje de pesticida en el lixiviado durante el punto de rotura, debido a que el aporte de materia orgánica produce un aumento en la adsorción, de acuerdo con la correlación inversa observada entre el porcentaje de pesticida detectado en el lixiviado el día de mayor elución y el contenido en carbono orgánico. Esta correlación es más elevada para los pesticidas alacloro y clorfenvinfos ($r=-0.70$ y -0.71 , respectivamente, $n=9$, $p<0.05$), que son los dos plaguicidas para los que la adición de enmiendas supone un incremento en la capacidad de adsorción en todos los casos estudiados.

Existe una excepción a lo anterior que se produce para el pesticida clorpirifos. Debido al elevado potencial de las moléculas de este pesticida para ser transportadas unidas a materia orgánica disuelta, la movilidad de clorpirifos puede haber sido promovida por el aumento de este tipo de materia orgánica (Singh, 2008; Mudhoo and Garg, 2011; Gebremariam, 2011), lo que parece probable para el suelo enmendado, especialmente en el caso del compost.

En los experimentos de lixiviación, se obtiene una correlación negativa entre la cantidad de clorfenvinfos detectada en los lixiviados y la mayoría de los elementos estudiados, en contraste con las correlaciones positivas obtenidas para los otros

pesticidas, lo que es indicativo de que la presencia de los elementos analizados de los substratos contribuye en la retención de este plaguicida. En los experimentos tipo "batch" también se tiene una elevada eficiencia de adsorción para clorfenvinfos, similar a la obtenida para clorpirifos. Además, en los experimentos tipo "batch" (3.3.1 y 3.3.2) se obtiene que la adsorción de clorfenvinfos está influida por la composición elemental de los residuos orgánicos.

Los pesticidas con diferentes grados de hidrofobicidad pueden adsorberse por partición a compuestos con unidades hidrófobas de fenilpropano y lignina (Rodríguez-Cruz et al., 2007). Esto podría explicar por qué el serrín y el orujillo mejoran la retención de atrazina, atendiendo a las curvas de rotura, al ser ricos en este componente (Rodríguez-Cruz et al., 2007; Albarrán et al., 2004). Adicionalmente, el serrín es el residuo orgánico para el que se observa una mejor capacidad en cuanto a la disminución de elución de la simazina durante la curva de rotura. La elevada adsorción para la atrazina y la simazina por parte del serrín también se ha observado en los experimentos tipo "batch" Por otra parte, atendiendo al pK_a (Tabla 7), la atrazina y la simazina son bases débiles y pueden estar parcialmente protonadas tras la adición de enmiendas orgánicas a menor pH (Fenoll et al., 2014), lo que es el caso del suelo al ser enmendado (Tabla 15).

En general, los plaguicidas con mayor solubilidad en agua y menor hidrofobicidad presentan un pico de elución más intenso que el resto, como ocurre con los plaguicidas atrazina, clorfenvinfos, alacloro y simazina. Por el contrario, clorpirifos y trifluralina son pesticidas hidrófobos y pobremente solubles en agua y tienen una baja tendencia a lixiviar, tal y como indica su índice GUS (Tabla 7), así como una correlación negativa entre su K_{ow} y el porcentaje de pesticida detectado en el punto de rotura, y positiva con la solubilidad en agua, siendo significativa en la mayor parte de las ocasiones (valores de r entre -0.82 para cáscara de pipa, cascarilla de arroz, compost de RSU, orujillo y restos de desmotadoras de algodón, $n=5$, $p<0.05$; en el resto de los casos, valores de r entre -0.54 y -0.80).

Efectos negativos de la adición de enmiendas

En el resto de los casos estudiados, la adición de enmiendas no promueve una disminución del porcentaje de pesticida eluido en el punto de rotura (lixiviación de atrazina en suelos enmendados con residuos diferentes a orujillo, serrín o restos de desmotadoras de algodón, de simazina en suelos no enmendados con serrín, cascarilla de arroz, estiércol de pollo o compost de lodos, o de clorpirifos o trifluralina en suelos enmendados en general).

Una posible causa puede ser el arrastre de moléculas de pesticidas unidas a la materia orgánica soluble aportada por el residuo orgánico. La contribución de distintos residuos orgánicos como el compost de lodos en el aumento de los niveles de materia orgánica disuelta ha sido descrita previamente (Mudhoo y Garg, 2011). Muchos estudios han revelado un incremento en la lixiviación de compuestos promovido por la unión de estos a materia orgánica disuelta, dando como resultado una mayor presencia de pesticidas en los lixiviados de columnas de suelo enmendadas en comparación con la columnas de suelo (López-Piñeiro et al., 2013; Peña et al., 2014), incluso para los pesticidas más solubles (Graber et al., 2001). Además, diversos estudios han puesto de manifiesto que la adsorción de triazinas no se beneficia de las características asociadas a la materia orgánica del suelo altamente estabilizada, es decir, aromaticidad y alto contenido carboxílico, factores que pueden ser potenciados por la adición de compost o estiércol (Delgado-Moreno et al., 2010). De hecho, entre los adsorbentes que promueven una mayor lixiviación de atrazina y simazina durante el punto de rotura, el compost de RSU es común a ambos pesticidas.

4.1.3. Forma y número de curvas de rotura

4.1.3.1. Forma

En general, las curvas de rotura de los pesticidas son asimétricas con colas de elución cortas (suelo sin enmendar) o largas (suelos enmendados), lo que es indicativo de una alta interacción de los pesticidas con la matriz orgánica (Figura 2 del Anexo).

Frecuentemente, se ha observado que existe asimetría en las curvas de rotura para la lixiviación de pesticidas desde los suelos y se ha atribuido a que no se alcanza el equilibrio en la adsorción, debido a las interacciones (dependientes del tiempo) entre los plaguicidas y las enmiendas orgánicas o el suelo (Marín-Benito et al., 2013).

En algunos de los casos estudiados, las curvas de elución no presentan un punto de rotura, sino que se observa una curva extendida, sin pico de elución, lo que indica que la matriz orgánica podría adsorber una mayor cantidad de pesticida. Este es el caso de clorfenvinfos y clorpirifos en suelos enmendados con serrín, de alacloro en suelo enmendado con orujillo y de trifluralina para el suelo y suelo enmendado con compost de lodos, orujillo y compost de RSU (Figura 2 del Anexo). Esto se debe probablemente a que el bajo gradiente de concentración causa un transporte más lento en respuesta a la disminución en el coeficiente de difusión o coeficiente de transferencia de masa (Fernandes 2004).

4.1.3.2. Número de puntos de rotura

En muchas de las curvas de rotura de los pesticidas estudiados (Figura 2 del Anexo) aparece un pico principal, seguido de al menos un segundo pico; se habla entonces de curvas de roturas múltiples. Después del primer pico de elución, las concentraciones de los pesticidas disminuyen hasta valores cercanos a cero y aumentan de nuevo, en ocasiones incluso hasta a valores cercanos a los del primer máximo de elución. Después del segundo pico, la lixiviación de los pesticidas alcanza una concentración de equilibrio o meseta, siendo variable el tiempo necesario para ello, en función de la combinación matriz orgánica-pesticida. En algunos casos se observa, incluso, un tercer o más puntos de rotura (antes o después del principal).

La presencia de varios picos podría atribuirse al hecho de que el agua, previamente acumulada en la matriz del suelo, eluye posteriormente, contribuyendo a la mayor parte del evento de descarga (Klaus et al., 2014). Los volúmenes de poro negativos obtenidos para algunos de los pesticidas en el día del pico principal de elución (Tabla 6 del Anexo) revelan que ocurre esta elución de agua acumulada. Un volumen de poro igual a cero significa que eluye el mismo volumen de agua que el adicionado; un

volumen de poro positivo supone que el volumen eluido es menor que el adicionado porque queda agua retenida, mientras que un volumen de poro negativo significa que eluye más agua de la adicionada debido a la elución de agua previamente acumulada. Este hecho explicaría, en parte, la ausencia de mejora en la retención de pesticidas cuando el suelo es enmendado con residuo orgánico.

4.2. CURVAS ACUMULADAS

En la figura 26 se representan los porcentajes de plaguicida acumulados a lo largo de los experimentos de lixiviación (curvas acumuladas).

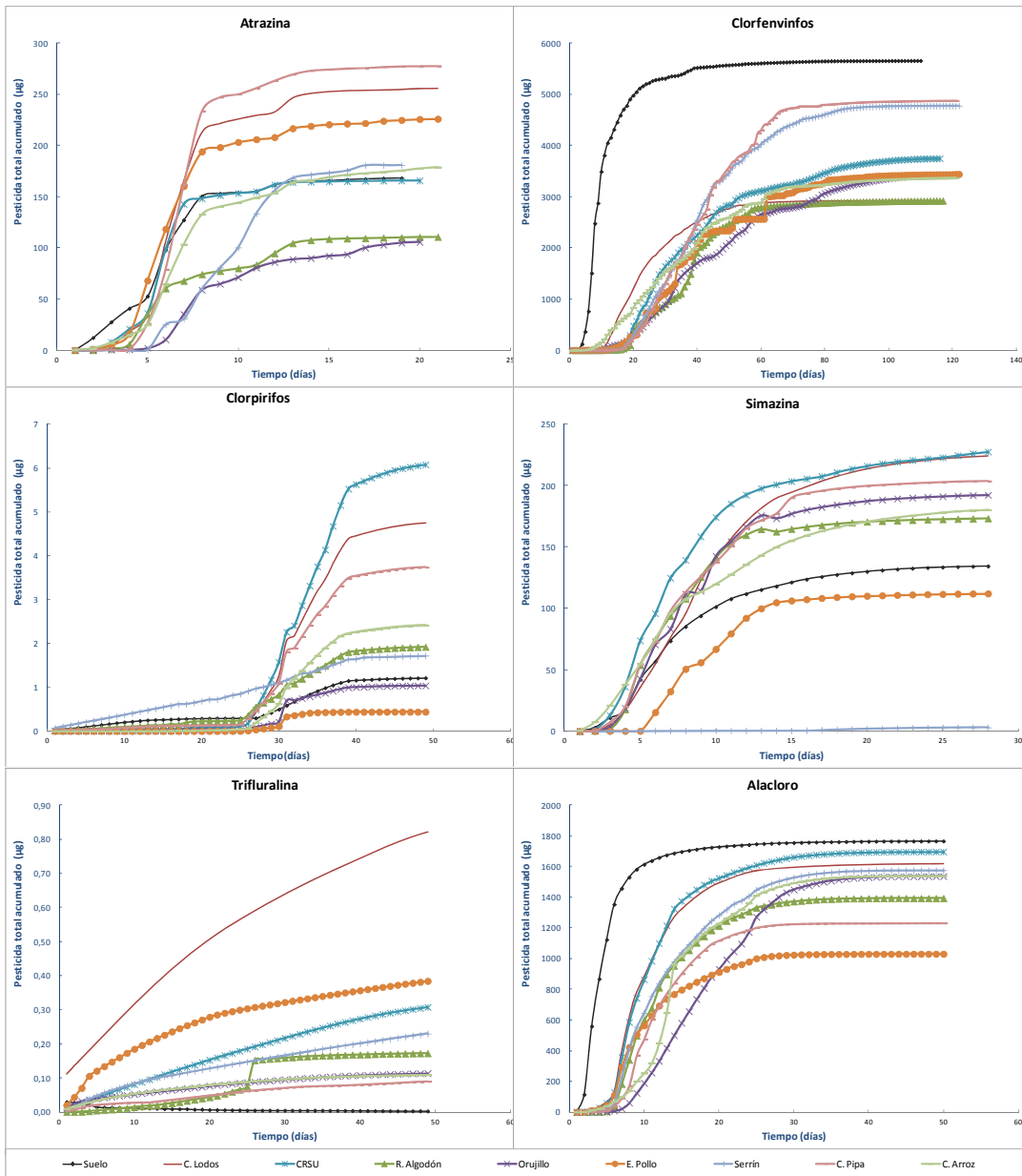


Figura 26. Curvas de elución acumulada

En general, la masa total de plaguicida recuperado está por debajo de la masa aplicada por columna (0.31 mg de atrazina, 1.82 mg clorpirifos, 1.61 mg alacloro, 0.23 mg simazina, 0.46 mg trifluralina y 6.42 mg para clorfenvinfos), con excepciones para los pesticidas clorfenvinfos, simazina y alacloro, en los que, en ocasiones, se obtiene un total de pesticida en los lixiviados entre el 90% y el 100% del añadido inicialmente por columna.

4.2.1. Efectos de la adición de enmiendas en la lixiviación

Efectos positivos

En muchos casos se observa el efecto esperado, es decir, un incremento en la capacidad de retención de plaguicidas al enmendar el suelo con los distintos residuos orgánicos, como consecuencia del incremento en el contenido en materia orgánica. Así, la adsorción del pesticida clorfenvinfos incrementa tras la adición de todas las enmiendas estudiadas, así como la de alacloro. La capacidad de retención de atrazina por parte del suelo incrementa cuando éste es enmendado con orujillo, restos de desmotadoras de algodón o compost de RSU (66, 64 y 46% de retención, respectivamente), y la de simazina con serrín o estiércol de pollo (99 y 51% de retención, respectivamente).

Para los compuestos hidrófilos estudiados, atrazina y simazina, la adición de algunos de los residuos orgánicos propuestos mejora su retención. El serrín ayuda a la disminución de la lixiviación de la simazina de un modo considerable. Al estudiar la adsorción de estos dos pesticidas, tanto en sistemas cerrados o experimentos tipo "batch", como en sistemas abiertos o columnas de lixiviación, se ha encontrado que la utilización de este residuo como enmienda conlleva efectos beneficiosos, tanto en la consecución de un retraso en el punto de rotura como en la intensidad de éste, lo que ya se ha explicado en base a la constante de disociación de esta triazina y a la composición de este residuo (unidades de fenilpropano y lignina). Nuevamente, se obtienen mejoras en la retención final obtenida para simazina, cuando se enmienda al suelo con este residuo, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos previamente en esta Tesis Doctoral.

La adsorción de atrazina en el suelo mejora al enmendarlo con orujillo y residuos de desmotadoras de algodón. Para la simazina ocurre lo mismo, si se utiliza como enmienda estiércol de pollo (que está mezclado con cascarilla de arroz). Estos residuos, al igual que el serrín, son ricos en lignina y fenilpropano (Rodríguez-Cruz et al., 2007, Fenoll et al., 2014).

La reducción de la lixiviación de simazina al enmendar el suelo con estiércol de pollo, coincide con la alta capacidad de retención obtenida en los experimentos de adsorción para el suelo enmendado con un 10% de este residuo orgánico (apartado 3.3.1). Es de señalar que la reducción de la lixiviación de simazina al enmendar el suelo con estiércol de pollo puede estar afectada por el retraso en el flujo de agua que se produce en las columnas enmendadas con este residuo orgánico frente al resto de las columnas de suelo. Así, mientras que en el suelo sin enmendar, en aproximadamente unas 3 horas se recupera en el lixiviado el volumen aplicado de disolución de CaCl_2 , en el caso de las columnas de suelo enmendadas con estiércol de pollo, es necesario al menos 24 horas para recuperar en los lixiviados todo el volumen aplicado. Esta elución más lenta del agua de riego puede influir en los procesos de adsorción y de degradación de la simazina, debido al mayor contacto del plaguicida con el suelo, en comparación con el suelo sin enmendar, y explicaría una menor recuperación de este plaguicida en los lixiviados del suelo enmendado con este residuo orgánico. Los fenómenos de difusión también se ven favorecidos al moverse más lentamente el agua a través de estas columnas. Fernandes (2004) obtuvo resultados similares, para la adsorción de metalaxil en suelos enmendados y sin enmendar.

De entre las distintas características de los sustratos que pueden influir en la retención de los plaguicidas estudiados, el incremento de materia orgánica (como consecuencia de la adición de residuos orgánicos), sería la más destacable, de acuerdo a una correlación negativa entre el contenido en carbono orgánico total (COT) y el porcentaje de plaguicida acumulado en los lixiviados al final del experimento. También se observa una correlación negativa entre el porcentaje de pesticida acumulado y el contenido en potasio. En los experimentos de adsorción en sistemas cerrados, se ha observado una correlación positiva entre la capacidad de adsorción y el contenido en

este elemento, por parte del residuo orgánico. Es de esperar, por tanto, que residuos con alto contenido en este elemento, además de resultar excelentes abonos, sean buenos adsorbentes de los plaguicidas, permitiendo que éstos permanezcan más tiempo en el suelo para ejercer su efecto, antes de ser degradados o lixiviados hacia las aguas subterráneas. Los residuos con mayor contenido en potasio son restos de desmotadoras de algodón y orujillo. Se observa que las mayores correlaciones son para atrazina y clorfenvinfos ($r = -0.64$ y -0.53 , $n=7$, $p<0.05$) y estos plaguicidas son retenidos de un modo considerable, precisamente por estos dos residuos orgánicos.

Efectos negativos

En algunos casos no se cumple que la adición de enmiendas mejore la retención de plaguicidas por parte del suelo. Esto puede ser debido a que el uso de enmiendas puede promover cambios en la estructura y porosidad del suelo, arrastre de plaguicidas adsorbidos o competencia con los mismos por los sitios de adsorción del suelo.

Así, en el caso de los plaguicidas hidrófobos clorpirifos y trifluralina, la adsorción del suelo raramente se ve favorecida por la adición de enmiendas. En cualquier caso, su lixiviación es pequeña en ambos casos, ya que no supera el 1% del total aplicado, (Figura 26 y Tabla 6 del Anexo).

El hecho de que la lixiviación de plaguicidas aumente en algunas columnas de suelo enmendado, indica que la materia orgánica añadida con la enmienda podría estar actuando como un medio de transporte de sustancias fuertemente adsorbidas a ellos (Fernandes, 2004; Cabrera et al., 2011; Mudgoo y Garg., 2011; Smernik, 2015). Aunque la materia orgánica disuelta originada a partir de la enmienda sea pequeña para tener efectos significativos en su concentración en la matriz, la lixiviación de los plaguicidas puede verse favorecida por la formación de complejos de materia orgánica disuelta-plaguicida (Larsbo et al., 2013).

Precisamente los plaguicidas clorpirifos y trifluralina poseen un alto potencial para ser transportados, adsorbidos o adheridos a partículas, de acuerdo a su índice de transporte de partículas unidas (PPDB, 2014; Tabla 7). En consecuencia, la nula

efectividad en cuanto a la disminución de pesticida eluido en las columnas enmendadas con residuos orgánicos, puede explicarse por el arrastre de pesticidas unidos a las partículas de materia orgánica soluble aportadas por las enmiendas.

Los pesticidas atrazina, simazina y alacloro tampoco ven mejorada su capacidad de adsorción, en algunos casos. Estos plaguicidas presentan índices de transporte por unión a partículas medios y una solubilidad media-alta en agua, por lo que el transporte facilitado puede explicar la ausencia del efecto beneficioso en la retención de estos pesticidas, tras la adición de enmiendas. Zolsnay (1992), también encontró una mayor presencia de atrazina en lixiviados de suelos enmendados que en suelos aislados.

En oposición a lo anterior, el índice de transporte por unión a partículas del clorfenvinfos es bajo, lo que unido a la mayor contribución de otros factores en su adsorción con respecto a su solubilidad en agua o al contenido en carbono orgánico, hacen que este pesticida se detecte en menor proporción en los suelos enmendados.

El compost de lodos es el residuo orgánico menos recomendable como enmienda para incrementar la adsorción de plaguicidas por parte del suelo, ya que no supone ninguna mejora en la lixiviación de los plaguicidas estudiados (con la excepción clorfenvinfos). Este residuo destaca sobre los demás por su alta superficie específica, su mayor pH y contenido en Mg, Al, Si y Fe. Precisamente, para todos estos parámetros se observa una correlación directa con el porcentaje de pesticida lixiviado (valores de r hasta 0.56, 0.75, 0.65 y 0.77, para $n = 7, 4, 6$ y 4 para Mg, Al, Si y Fe respectivamente; $p < 0.05$).

Adicionalmente, la significativa disminución en la retención de pesticidas en los suelos enmendados para algunos de los pesticidas estudiados (Tabla 6 del Anexo), puede deberse también a la mineralización del carbono orgánico y, por tanto, a la pérdida de carbono orgánico total, fenómenos que ocurren durante el almacenamiento del suelo y los residuos orgánicos o del suelo ya enmendado (Marín-Benito et al., 2013).

El aumento del porcentaje de pesticida lixiviado en las columnas de suelo enmendadas, en comparación con las de suelo sin enmendar, también puede explicarse por la competencia entre el residuo orgánico y el pesticida por los sitios de

adsorción del suelo. Esto es especialmente remarcable para analitos con menor solubilidad, tales como clorpirifos y trifluralina (Mudhoo, 2011).

4.2.2. Influencia de las características de los pesticidas en la lixiviación

En general, la solubilidad en agua del pesticida, así como su hidrofobicidad, son factores claves en la lixiviación de los pesticidas estudiados. Además, los pesticidas con mayor solubilidad en agua eluyen a menores volúmenes de riego que los más hidrófobos, con lo que el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas durante los periodos con lluvias es mayor en el caso de los pesticidas hidrófilos.

Los resultados indican (Tabla 6 del Anexo) que las pérdidas totales de pesticidas están comprendidas en un rango amplio (desde 0.057% de la masa aplicada de clorpirifos hasta el 100% de la de alacloro). Clorpirifos y trifluralina son pesticidas hidrófobos, con escasa solubilidad en agua y con una tendencia baja a lixiviar de acuerdo al índice GUS (Tabla 7). Por el contrario, alacloro y clorfenvinfos son pesticidas solubles en agua, y atrazina y simazina presentan una solubilidad mayor que la de trifluralina y clorpirifos, con una tendencia media a la lixiviación según GUS.

De acuerdo con lo anterior, se obtiene una correlación positiva entre el porcentaje de pesticida detectado al final del experimento y la solubilidad en agua del pesticida, e inversa para el coeficiente octanol agua, siendo significativa para todos los residuos (r entre -0.80 y -0.93, para $n=6$ y $p<0.05$) excepto para el serrín, aunque en el caso de este último residuo orgánico ya se ha discutido la contribución de otros factores intrínsecos a la propia composición del residuo orgánico (lignina, fenilpropano) en su capacidad de adsorción.

Esta correlación entre adsorción y solubilidad, así como con K_{ow} se ha encontrado también en los experimentos tipo "batch", tanto en los de adsorción del suelo enmendado con los residuos orgánicos como en los de adsorción del suelo y de los residuos orgánicos por separado, y también en los experimentos de desorción (apartados 3.3.1, 3.3.2 y 3.4). De modo análogo, las curvas de rotura en los experimentos de lixiviación (apartado 4.1.1) dependen también de este parámetro.

4.2.3. Lixiviación y volumen de riego

En general, para alcanzar el equilibrio de lixiviación, es decir, cuando la concentración de pesticida en el lixiviado se hace constante, para luego comenzar a bajar hacia cero, los volúmenes de riego son mayores para los pesticidas más hidrófobos con valores de K_{ow} superiores a 3 (Tabla 6 del Anexo y Figura 27). Es decir, para estos pesticidas se requiere más tiempo y un mayor aporte de agua de riego para conseguir el equilibrio de lixiviación comparación con los más hidrófilos.

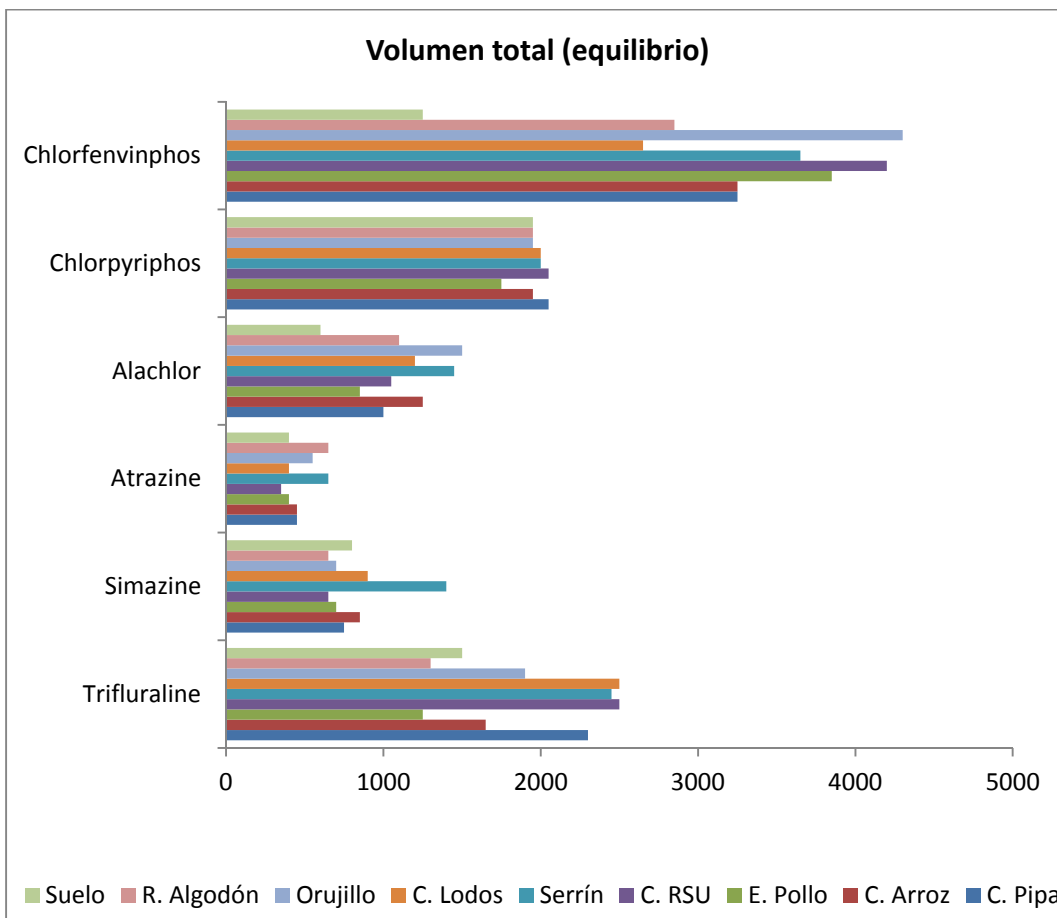


Figura 27. Volumen de riego empleado hasta el equilibrio de lixiviación

Por lo tanto, el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas tras lluvias intensas, es mayor en el caso de los pesticidas más solubles o con menor hidrofobicidad. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros autores (Guo et al., 1991 y 1993; Cox et al., 1999a; Albarrán et al., 2003 y 2004).

La lixiviación de alacloro y clorfenvinfos ocurre antes y con menores volúmenes de agua de riego con el suelo sin enmendar que cuando está enmendado con los diferentes residuos orgánicos. Es decir, el riesgo de contaminación de aguas subterráneas por estos pesticidas es mayor en el caso de suelos sin enmendar. Lo anterior está corroborado por una correlación positiva entre K_{ow} y el volumen total empleado hasta que el pesticida lixiviado se hace constante y tiende a cero, y negativa entre el volumen de riego empleado y la solubilidad en agua (r entre -0.75 y -0.90 para $n=6$ y $p<0.05$), así como con GUS.

Es de destacar que en el caso de clorfenvinfos, a pesar de tener una alta solubilidad en agua, el volumen necesario de riego para eluir cantidades similares a la de los otros pesticidas más hidrófilos (atrazina, simazina, alacloro) es mucho mayor (Figura 27). Por tanto, la contaminación de aguas subterráneas por este pesticida, bajo las mismas condiciones ambientales, será mucho menos probable que la de otros pesticidas hidrófilos.

4.2.4. Estudios de desorción en las columnas de suelo

La lixiviación, además de por la adsorción, puede estar influida en un grado considerable por la degradación de los plaguicidas en la columna de suelo. Considerando la duración de los estudios en columnas (20, 178, 49, 28, 63 y 50 días para atrazina, clorfenvinfos, clorpirifos, simazina, trifluralina y alacloro, respectivamente) en relación con la vida media de los pesticidas incluidos en este estudio (Tabla 7) se estima que los efectos de los residuos orgánicos en la degradación de los pesticidas son mínimos para atrazina, clorpirifos, simazina y trifluralina. Larsbo et al. (2013) obtuvieron conclusiones similares. Además, en el caso de alacloro, clorfenvinfos y simazina, las pérdidas de entre un 89 y 99% en los lixiviados, con respecto a la cantidad de pesticida aplicada, apuntan a una escasa influencia de la degradación durante los experimentos.

La volatilización no es probable, ya que los pesticidas estudiados se clasifican como no volátiles o de estado intermedio (Tabla 7). La fotólisis es también improbable, debido a las características de los pesticidas y a que las columnas y los lixiviados se han

protegido de la luz directa con papel de aluminio y en botellas de color topacio. Además, en una columna sin residuo ni suelo, se ha sometido a una solución de pesticidas a las mismas condiciones que las columnas de lixiviación y no se han apreciado pérdidas significativas de pesticida.

Es más, al representar las curvas acumuladas (Figura 26), la cantidad total en los lixiviados de atrazina, alacloro y clorfenvinfos en las columnas de suelo es alta (entre el 55 y 100% de la cantidad de pesticida aplicada) lo que apunta a que hay una baja influencia de degradación en las condiciones experimentales de estudio. Por todo lo anterior, se asume que las pérdidas de pesticidas se debieron fundamentalmente a la adsorción.

Los pesticidas que presentan mayor retención son clorpirifos y trifluralina, tal y como era de esperar a partir de sus características físico-químicas (Tabla 7) y los parámetros de adsorción obtenidos en los experimentos. La cantidad total recuperada de clorpirifos y trifluralina es muy pequeña (Tabla 6 del Anexo), incluso para las columnas de suelo sin enmendar. Esta baja recuperación puede deberse a la adsorción irreversible y a la formación de residuos recalcitrantes al aumentar el tiempo de residencia en el suelo (Fernandes, 2004; Marín-Benito et al., 2013). Tal y como se ha señalado anteriormente, la degradación durante el experimento resulta poco probable debido a la relativamente elevada vida media del pesticida y su baja volatilización (Tabla 7). Por ello, con objeto de comprobar si la baja presencia de los pesticidas en los lixiviados está relacionada con la adsorción, o bien al atrapamiento de las moléculas de pesticidas en los poros y a la formación de residuos recalcitrantes, se ha reemplazado la solución de riego de CaCl_2 por metanol. El riego con metanol se ha realizado en las columnas de suelo y de suelo enmendado con serrín, y para los pesticidas clorpirifos y trifluralina (que son los que presentan mayor adsorción) con objeto de discernir si esta mayor adsorción es real o bien debida al atrapamiento de las moléculas en los poros.

Tras la adición de metanol, la cantidad de clorpirifos detectado en los lixiviados está en el rango 0.067 a 0.093% para suelo y suelo enmendado con serrín, lo que supone porcentajes de desorción de entre el 6 y 31% para el suelo y el suelo enmendado, respectivamente. Se observa que el suelo aislado presenta mayor capacidad de

retención de clorpirifos, lo que sugiere que el suelo aporta materia orgánica con mejores características para la retención de pesticidas que los residuos orgánicos.

En el caso de la trifluralina, el porcentaje recuperado tras la extracción es bajo, del orden de 0.71% para el suelo y 0.11 para la columna de suelo enmendada con serrín.

Los bajos porcentajes de recuperación obtenidos tras la extracción con metanol, sugieren que la adsorción es probablemente fuerte e irreversible, promovida en parte por la formación de residuos recalcitrantes. Esto está de acuerdo con la hipótesis para la desorción e histéresis propuesta en el apartado 3.4.3, donde se sugiere que es posible que se produzca un atrapamiento de las moléculas de plaguicidas adsorbidas en las regiones hidrófobas del sustrato.

4.2.5. Constantes de adsorción en sistemas abiertos y cerrados.

Los valores de las constantes de adsorción lineal (K_d) y de adsorción normalizada al contenido en carbono orgánico (K_{oc}) permiten caracterizar la adsorción de los pesticidas en sistemas abiertos (columnas de lixiviación) y comparar ésta con la adsorción en los sistemas cerrados (o experimentos tipo "batch").

Los valores de K_d y de K_{oc} correspondientes a la adsorción de los plaguicidas se han calculado a partir de las concentraciones de pesticida detectados en los lixiviados (C_e) y la cantidad de plaguicida adsorbida (Q_e) al final del experimento de lixiviación (datos acumulados), así como del contenido en carbono orgánico total del suelo y del suelo enmendado con 10% de residuo orgánico (Tabla 6 del Anexo).

La menor lixiviación observada para los pesticidas en suelos enmendados es coherente con la mayor adsorción detectada en las pruebas de adsorción, y corroborada por una correlación negativa entre el porcentaje total de pesticidas en los lixiviados y los parámetros de adsorción (K_d), tanto en los experimentos tipo "batch" como en los de columna (Tabla 18).

En las columnas de lixiviación, los mayores valores de K_d se obtienen para los plaguicidas más hidrófobos trifluralina y clorpirifos, lo que está de acuerdo con su escasa o nula detección en los lixiviados de las columnas de lixiviación, con una

diferencia de más de mil unidades con respecto a los más hidrófilos (Tabla 6 del Anexo). Según los valores de K_d obtenidos a partir de las pruebas de lixiviación, el adsorbente con mayor potencial para aumentar la adsorción del suelo varía dependiendo del plaguicida estudiado. De este modo, orujillo es el mejor adsorbente para atrazina, compost de lodos para clorfenvinfos, estiércol de pollo para clorpirifos, serrín o estiércol de pollo para simazina, cáscara de pipa para trifluralina y estiércol de pollo para alacloro.

Tabla 18: Coeficiente de correlación entre las constantes de adsorción lineal y el porcentaje de pesticida en los lixiviados acumulado al final del estudio de lixiviación

N	Ads (A)	Ads (B)	Columnas
	4	6	6
Cáscara de Pipa	n/a	-0,97	-0,70
Cascarilla de arroz	n/a	-0,92	-0,75
Estiércol de Pollo	-0,99	-0,96	-0,79
Compost RSU	n/a	-0,83	-0,71
Serrín	n/a	-0,63	-0,62
Compost de Lodos	-0,82	-0,87	-0,85
Orujillo	-0,69	-0,72	-0,73
Restos de desmotadoras de algodón	n/a	-0,87	-0,75
Suelo	12,6	-0,91	-0,59

NOTAS: n: pares de valores. $p < 0.05$. Ads (A): valores de K_d obtenidos en las isotermas de adsorción del suelo y del suelo enmendado con 10% de residuo orgánico. Ads (B): valores de K_d de las isotermas de adsorción del suelo y de los residuos orgánicos por separado. n/a: no estudiado

Por otra parte, y al igual que lo observado para el porcentaje de pesticida eluido en los experimentos tipo “batch”, en los de lixiviación, los mayores valores de K_d no siempre se consiguen para el suelo enmendado, en comparación con la columna de control, con la excepción del plaguicida clorfenvinfos. Es decir, tanto a partir de la representación gráfica de la cantidad de pesticida acumulada en los lixiviados al final del experimento, como del estudio de los valores de la constante de adsorción K_d , se observa que no siempre se cumple que haya una disminución del total de pesticida eluido al final de experimento provocada por la adición de enmiendas.

Se observa que en los sistemas en columna, la adición de materia orgánica exógena conduce a una disminución en los valores de K_{oc} en comparación con los obtenidos para el suelo (Tabla 6 del Anexo) lo que sugiere que no sólo la cantidad de materia orgánica, sino también su naturaleza y otros factores podrían estar actuando (Ahmad

et al., 2001; De Wilde et al., 2009). Además, en otros estudios (Beulke et al., 2004) se ha demostrado que las diferencias en la composición de la materia orgánica soluble, pueden afectar a los valores de K_{oc} hasta en un orden de magnitud, como consecuencia de los altos valores de K_{oc} que alcanzan los ácidos húmicos, en comparación con los ácidos fúlvicos.

Los menores valores de K_d y de K_{oc} para los casos de suelo enmendado, en comparación con el suelo aislado, también pueden deberse a la competencia por los sitios de adsorción.

Comparación con los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción

En general, los parámetros de K_d determinados en los experimentos tipo “batch” (sistemas cerrados) son mayores que los obtenidos en los experimentos en columnas (sistemas abiertos) (Tabla 6 del Anexo).

Además, el aumento observado en la capacidad de adsorción en los experimentos de lixiviación es diferente del incremento esperado a partir de los valores de K_d obtenidos de los experimentos tipo “batch”. Por ejemplo, los valores de K_d encontrados a partir de los experimentos de adsorción del suelo enmendado sugieren que enmendar el suelo con un 10% de compost de lodos podría aumentar la adsorción de atrazina en aproximadamente 5 veces (Tabla 6 del Anexo). Sin embargo, los experimentos de lixiviación muestran que el suelo enmendado con 10 % de este mismo residuo tiene menor capacidad de adsorción para la atrazina que la del suelo sin enmendar. De igual modo, en el caso de clorpirifos, sus parámetros de adsorción, obtenidos a partir de las isotermas de adsorción, sugieren un considerable efecto positivo en la capacidad de adsorción del suelo al enmendarlo con los residuos orgánicos propuestos. Por el contrario, los experimentos de lixiviación no revelan ninguna mejoría e, incluso, se observa el efecto opuesto.

Una posible explicación es que los valores obtenidos en los sistemas cerrados sobreestimen la fuerza de adsorción en los experimentos en columna, debido a la no linealidad en la adsorción. De hecho, este comportamiento no lineal de la adsorción se

ha comprobado tras la aplicación de los modelos matemáticos de adsorción (apartado 3.3). Larsbo et al. (2013) obtuvieron resultados similares.

Otros autores también han sugerido que la movilización de pesticidas a escala de campo o piloto, como es el caso de las columnas de suelo, puede estar menos afectada por la adsorción de lo esperado. Entre las posibles causas, además de la anteriormente citada, se han propuesto la competencia entre pesticidas y materia orgánica disuelta por los sitios de adsorción (Fenoll et al., 2015; Graber et al., 2001; Mudhoo y Garg, 2011), caminos de flujo preferencial (Klaus et al., 2014; Fenoll et al., 2015) y una combinación de todos ellos (Graber et al., 2001).

Adicionalmente a las causas anteriormente expuestas, es posible que la matriz de residuo orgánico se aglomere sobre las superficies del suelo durante el proceso de mezcla (Fenoll et al., 2015). Como consecuencia de ello, la concentración de materia orgánica puede ser elevada en los poros o en los caminos preferenciales (donde una gran parte del transporte del pesticida tiene lugar) lo que reduce el potencial de adsorción de las superficies minerales para los pesticidas polares (Fenoll et al., 2015; Graber et al., 2001).

Por otra parte, algunos autores (Beulke et al., 2004) han comprobado que los compuestos hidrófilos son a menudo adsorbidos más fuertemente a suelos con mayores contenido de humedad, debido a su mayor afinidad por las regiones hidrófilas del humus. Aunque los sistemas en columna están en su capacidad de campo, es evidente que los sistemas "batch" se han realizado con una mayor relación suelo/agua. Esto también podría explicar las mayores diferencias encontradas entre los valores de K_{oc} , obtenidos a partir de los experimentos tipo "batch" y los realizados en columnas para atrazina, simazina, alacloro y clorfenvinfos (Tabla 6 del Anexo), mientras que para los compuestos hidrófobos clorpirifos y trifluralina, se obtienen valores de K_{oc} del mismo orden de magnitud tanto en sistemas cerrados como abiertos.

VI. CONCLUSIONES

Tesis: Desarrollo de métodos para la reducción de la contaminación por plaguicidas en aguas subterráneas mediante la adición de residuos orgánicos a los suelos.

V. CONCLUSIONES

En esta Tesis Doctoral se ha realizado un extenso estudio de adsorción y lixiviación de 10 plaguicidas en 9 residuos orgánicos y en suelos enmendados con estos residuos, que ha permitido caracterizar estos procesos, en base a las características físico-químicas de los plaguicidas y de los adsorbentes. A continuación se resumen las principales conclusiones obtenidas en el presente trabajo de investigación.

- La isoterma de Freundlich es el modelo que mejor describe la adsorción de los plaguicidas estudiados en el suelo, en los residuos orgánicos y en el suelo enmendado con los residuos. Además, estas isotermas son de tipo L, lo que pone de manifiesto una elevada afinidad entre el adsorbente y el adsorbato en la fase inicial de la adsorción, hasta que el substrato se satura. Como excepción se presentan algunos casos para la adsorción de clorpirifos y endosulfán sulfato, que son de tipo S, lo que indica, que a elevadas concentraciones, la interacción mutua entre las moléculas de estos plaguicidas es mayor que la existente entre plaguicida y adsorbente.
- El modelo que mejor describe, en general, la cinética de adsorción de los plaguicidas en los residuos orgánicos estudiados es el de segundo orden. Por ello, se concluye que el mecanismo controlante de la velocidad de adsorción es la reacción de adsorción del plaguicida en el adsorbente y no la transferencia de masa. Como excepciones, se tiene la adsorción de atrazina en compost de lodos, la de simazina en estiércol de pollo y la de alacloro en ecoproteína y en compost de residuos sólidos urbanos, que se comportan de acuerdo con una cinética de primer orden. En estos casos, las interacciones físicas y de transferencia de masa son más importantes que las reacciones químicas en la adsorción. El estudio cinético de tercer orden confirma que, en general, la difusión intrapartícula no es el factor que controla la velocidad de adsorción, aunque este fenómeno tiene más peso en la adsorción de los plaguicidas con mayores solubilidades en agua y con los pesos moleculares más elevados.
- Las propiedades que más afectan al proceso de adsorción en los residuos orgánicos estudiados son la solubilidad en agua y la hidrofobicidad de los plaguicidas. La

intensidad y velocidad de la reacción de adsorción están relacionadas directamente con la hidrofobicidad del plaguicida, e inversamente con la solubilidad. La desorción también depende de estos factores, de modo inverso a como lo hace la adsorción. Por lo que la lixiviación de los plaguicidas más hidrófilos es mayor y más rápida que la de los más hidrófobos.

- En los dos tipos de experimentos de adsorción llevados a cabo (tipo “batch” y en columnas de lixiviación) se ha comprobado que los contenidos en los residuos orgánicos de carbono orgánico y potasio influye positivamente, tanto en la intensidad como en la velocidad de adsorción.
- Los procesos de adsorción y lixiviación del plaguicida clorfenvinfos están poco influenciados por su solubilidad en agua y por el contenido en carbono orgánico del residuo orgánico. En este caso, el proceso de adsorción parece depender de las concentraciones de minerales en el suelo. Aun así, el uso de enmiendas orgánicas mejora su adsorción en suelos agrícolas. Esto mismo se observa para la adsorción de los plaguicidas ciproconazol y tetraconazol.
- La adición de residuos orgánicos al suelo retrasa, en general, el momento de mayor elución de los plaguicidas y produce una reducción de la cantidad total que se lixivia. Por tanto, se favorece que los plaguicidas ejerzan su función y que se degraden antes, con lo que se reduce su lixiviación hacia las aguas subterráneas.
- Se ha puesto de manifiesto, que no siempre es posible predecir la lixiviación de plaguicidas a partir de las constantes de adsorción obtenidas en experiencias en sistemas cerrados (experimentos tipo “batch”). Por lo que cuando el objetivo del estudio sea desarrollar técnicas de descontaminación para aplicar en el campo, se han de realizar experimentos en sistemas abiertos (ensayos en columnas de lixiviación).
- En los experimentos realizados en sistemas cerrados se observa una mayor retención de plaguicidas, en comparación con la obtenida en sistemas abiertos. Este resultado se puede explicar debido a una serie de factores, entre los que se encuentran los siguientes: la competencia por los sitios de adsorción entre

plaguicidas y las moléculas de materia orgánica soluble aportada por las enmiendas orgánicas, la mayor facilidad de transporte de las moléculas de plaguicidas unidas a la materia orgánica soluble, cambios en la textura, estructura del suelo y en la distribución de los tamaños de poro, la lixiviación de agua previamente acumulada en la matriz suelo-residuo orgánico, o la combinación de varios de estos factores. El hecho de que, en algunos casos, la adición de enmiendas al suelo no conlleve un aumento significativo en la retención de plaguicidas, o incluso promueva la lixiviación, se explica también en base a estos factores.

- El riesgo de contaminación provocado por un periodo de lluvia, que pudiera ocurrir poco después de la aplicación de los plaguicidas, es mucho mayor en suelos no enmendados con residuos orgánicos que en los enmendados. Además, en suelos no enmendados el riesgo de contaminación derivado de lluvias intensas y continuadas es mayor para los plaguicidas más solubles y con menor hidrofobicidad. Estas conclusiones se derivan de los ensayos, en los que se ha puesto de manifiesto, que el volumen de agua necesario para alcanzar la misma concentración final de plaguicida en el lixiviado, es muy inferior en el suelo sin enmendar que cuando está enmendado.
- Las tasas de desorción obtenidas para los plaguicidas hidrófobos, así como su presencia en los lixiviados de las columnas de suelo, revelan que los suelos contaminados por estos compuestos, pueden actuar como fuentes secundarias de contaminación. Esta conclusión es contraria a lo que sugieren los modelos de predicción de lixiviación que se basan en las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas.
- El orujillo y restos de desmotadoras de algodón se pueden considerar las mejores enmiendas orgánicas de las estudiadas, ya que con ellos se obtienen mejoras en la retención y adsorción de todos los tipos de plaguicidas estudiados (a excepción de la simazina), cubriendo una gran variedad de familias químicas y plaguicidas con diferentes características.

- El compost de residuos sólidos urbanos es buen adsorbente para plaguicidas hidrófobos como la trifluralina o el endosulfán sulfato. Para los compuestos hidrófilos, se tiene una buena adsorción con el serrín, la cáscara de arroz y la de pipa.
- En sistemas cerrados (aptos para descontaminación de soluciones acuosas), se obtiene que los mejores residuos para retener cada uno de los plaguicidas en estudio (teniendo en cuenta la capacidad de adsorción y de desorción) son los restos de desmotadoras de algodón para todos los plaguicidas en estudio (con excepción de ciproconazol y tetraconazol, que se adsorben mejor en compost de lodos). Le siguen como los mejores adsorbentes:
 - El compost de residuos sólidos urbanos para los pesticidas hidrófobos (clorpirifos, endosulfán sulfato y trifluralina)
 - La cascarilla de arroz para los pesticidas hidrófilos (alacloro, atrazina, clorfenvinfos y simazina).
- En sistemas abiertos (aptos para prevención de la contaminación de aguas subterráneas), se obtiene que los mejores residuos para retener cada uno de los plaguicidas en estudio, teniendo en cuenta la capacidad de adsorción y de retraso del punto de rotura, son:
 - Para alacloro: estiércol de pollo, cáscara de pipa y restos de desmotadoras de algodón (retenciones de 36, 24 y 14%, respectivamente).
 - Para atrazina: orujillo, restos de desmotadoras de algodón y compost de RSU (66, 64 y 46% de retención, respectivamente).
 - Para simazina: serrín y estiércol de pollo (99 y 51% de retención, respectivamente).
 - Para clorfenvinfos: compost de lodos o restos de desmotadoras de algodón y cascarilla de arroz, orujillo o estiércol de pollo (55 y 47% de retención, respectivamente).

- Para clorpirifos y endosulfán sulfato se obtienen porcentajes de retención del 100% tanto para el suelo como el suelo enmendado.

VII. REFERENCIAS

Tesis: Desarrollo de métodos para la reducción de la contaminación por plaguicidas en aguas subterráneas mediante la adición de residuos orgánicos a los suelos

Acree F. Jr., Beroza M., Bowman M.C. Co-distillation of DDT with water. *J. Agric. Food Chem.*, (1963), pp. 11-278.

Ada K., Egene A., Sema T., Yalçın E. Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *J. Hazard. Mater.*, Volume 165, Issues 1–3, 15 June (2009), pp. 637-644.

Adachi A., Takagi S., Okano T. Studies on removal efficiency of rice bran for pesticides. *J. Health. Sci.*, 47 (2001), pp. 94-98.

Adachi M., Navessin T., Xie Z., Hua Li Fei, Tanaka S., Holdcroft S. Thickness dependence of water permeation through proton exchange membranes. *J. Membrane Sci.*, November (2010), Volume 364, Issues 1-2, 15, pp. 183-193.

ADEQ pesticides annual report 2013. Arizona Department of Environmental Quality, (2013), p. 48.

AEPLA (Asociación Empresarial para la Protección de las Plantas). Memoria (2009). Aepla, España, Disponible <http://www.aepla.es/index.php/el-mercado-fitosanitario/index.php>. [consulta: Noviembre de 2010].

Agencia Andaluza de la Energía. Consejería de Economía, Innovación, Ciencia y Empleo. La biomasa en Andalucía. Abril de (2013). https://www.agenciaandaluzadelaenergia.es/sites/default/files/la_biomasa_en_andalucia.pdf.

Ahmad R., Kokana R.S., Alson A.M., Skjemstad J.O. The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides. 1. Relationships with carbon chemistry as determined by ¹³C CPMAS NMR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, (2001), 35: pp. 878-884.

Akhtar M., Bhangar M.I., Iqbal S., Moosa Hasany S. Sorption potential of rice husk for the removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic investigations. *J. Hazard. Mater.*, January (2006), Volume 128, Issue 1, 16, pp. 44-52.

Akhtar M., Hasany S.M., Bhangar M.I., Iqbal S. Low cost sorbent for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solution. *Chemosphere*, (2007), 66: pp. 1829–1838.

Albarrán A., Celis R., Hermosín M.C., López-Piñeiro A., Ortega Calvo J.J., Cornejo, J. Effects of solid olive-mill waste addition to soil on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. *Soil Use Manage*, (2003), 19(2): pp. 150-156.

Albarrán A., Celis R., Hermosín M.C., López-Piñeiro A., Cornejo J. Behaviour of simazine in soil amended with the final residue of the olive-oil extraction process. *Chemosphere*, (2004), 54: pp. 717-724.

Albuquerque J.A., González J., García D., Cegarra J. Agrochemical characterisation of alperujo, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource. Technol.*, (2004), 91: pp. 195–200.

Alhamed Y.A. Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from date stones. *J. Hazard. Mater.*, (2009), 170, pp 763-770.

Almendros G. Sorptive interactions of pesticides in soils treated with modified humic acids. *Eur. J. Soil Sci.*, (1995), 46: pp. 287-301.

Anil Kumar S., Swaranjit Singh.C. Adsorption and desorption behavior of chlorotriazine herbicides in the agricultural soils. *J. Pest. Environ. Biotechnol.*, (2013), pp. 4-154.

Araki D., Takase I., Motoyama N. Leaching of pesticide applied to an experimental putting green and their fate in a reservoir. *J. Pestic. Sci.*, (2003), 28(1): pp.76-82.

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

Arienzo M., Sánchez-Camazano M., Sánchez-Martín M.J., Crisanto T. Influence of exogenous organic matter in the mobility of diazinon in soils. *Chemosphere*, (1994), 29: pp. 1245-1252.

Aslan S., Turkman A., Simultaneous biological removal of endosulfan (alpha+beta) and nitrates from drinking waters using wheat straw as substrate. *Environ. Int.*, (2004), 30: pp. 449-455.

Baglieri A., Gennari M., Arena M. & Abbate C. The adsorption and degradation of chlorpyrifos-methyl, pendimethalin and metalaxyl in solid urban waste compost. *J. Environ. Heal. B.*, (2011) 46: pp. 454-460.

Bailey G.W. y White J.L. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soils. *Residue Review* (1970), 12: pp. 324-332.

Barco-Bonilla N., Romero-González R., Plaza-Bolaños P., Martínez J.L., Garrido A. Systematic study of the contamination of wastewater treatment plant effluents by organic priority compounds in Almeria province (SE Spain). *Sci. Total Environ.*, (2013), 447: pp. 381-389.

Barriuso E., Baer U., Calvet R. Dissolved organic matter and sorption– desorption of dimefuron, atrazine and carbetamide by soils. *J. Environ. Qual.*, (1992), 21: pp. 359-367.

Barriuso E, Laird DA, Koskinen WC, Dowdy RH. Atrazine desorption from smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (1994), 58: 1632 - 1638.

Barriuso E., Calvet R., Houot S. Study of the effect of sewage sludge application on atrazine behaviour in soil. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, (1995), 59: pp. 107-121.

Barriuso E., Houot S, Serra-Writtling C. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pestic. Sci.*, (1996), 49: pp. 65-75.

Barriuso E., Houot S., Serra-Witling C. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pestic. Sci.*, (1997), 49: pp. 65-75.

Bartual Sánchez J. y Berenguer Subils M.J. Pesticidas: clasificación y riesgos principales. Centro de investigaciones y asistencia técnica, (2004). Barcelona.

Baskaran S., Bolan N.S., Rahman A., Tillman R.W. Non-equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils. *J. Pestic. Sci.*, (1996), 46: pp. 333-343.

Beck A.J., Johnston A.E.J., Jones K.C. Movement of non ionic organic chemicals in agricultural soils. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, (1993), 23 (3): pp. 21-33.

Berrakat A.O., Kim M., Qian Y., Wade T.L. Organochlorine pesticides and PCB residues in sediments of Alexandria harbour, Egypt. *Marine Pollut. Bull.*, (2002), 44: pp. 1421-1434.

Beulke S., Brown C.D., Fryer C.J., van Beinum W. Influence of kinetic sorption and diffusion on pesticide movement through aggregated soils. *Chemosphere*, (2004), 57: pp. 481-490.

Bhatnagar A., Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. *Chem. Eng. J.* (2010), 157, pp. 277-296.

Bhattacharya B., Sarkar S., Mukherjee N. Organochlorine pesticide residues in sediments of a tropical mangrove estuary, India; Implications for monitoring. *Environ. Int.*, (2003), 29: pp. 587-592.

Bintein S., Devillers J. QSAR for organic chemical sorption in soils and sediments. *Chemosphere*, (1994), 28 (6): pp. 1171-1188.

Boivin A., Cherrier R., Schiavon M. A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere*, (2005), 61: pp. 668-676.

Bowman B.T. y Sans W.W. Partitioning behaviour of insecticides in soil-water systems. I. Adsorbent concentration effects. *J. Environ. Qual.* (1985), 14: pp. 265-269.

Boyd S.A., Sheng G., Teppen B.J., Johnston C.T. Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays. *Environ. Sci. Technol.*, (2001), 35: pp. 4227-4234.

Brewar J.K., Darwin H.R. Pesticides annual report. ADQE, Arizona Department of Environmental Quality, (2012), 201244.

Briggs G.G. & Dawson J.E. Hydrolysis of 2, 6-Dichlorobenzonitrile in soils. *J. Agric. Food Chem.*, (1970), 18: p. 97.

Bulut & Tez. Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond. *J. Hazard. Mater.*, Volume 149, Issue 1, 1 October (2007), pp. 35-41.

Cabrera F., Cox L., Fernández-Hernández A., García-Ortiz C., Cornejo J. Field appraisalment of olive mills solid waste application in olive crops: Effect on herbicide retention. *Agr. Ecosyst. Environ.*, (2009), 132: pp. 260-266.

Cabrera D., López-Piñeiro A., Albarrán A., Peña D. Direct and residual effects on diuron behaviour and persistence following two-phase olive mill waste addition to soil: Field and laboratory experiments. *Geoderma* (2010), 157: pp. 133–141.

Cabrera A., Cox L., Spokas K.A., Celis R., Hermosín M.C., Cornejo J., Koskinen W.C. Comparative sorption and leaching study of the herbicides fluometuron and 4-chloro-2-ethylphenoxyacetic acid (MCPA) in a soil amended with biochars and other sorbents. *J. Agric. Food Chem.*, (2011), 59: pp. 12550-12560.

Cabrera A., Cox L., Spokas K., Hermosín M.C., Cornejo J., Koskinen W.C. Influence of biochar amendments on the sorption–desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. *Sci. Total Environ.* (2014), 470–471: pp 438-443

Calderón M.J., Ortega M., Hermosín M.C., García-Baudín J., Cornejo J. Hexazinone and simazine dissipation in forestry field nurseries. *Chemosphere*, Volume 54, Issue 1, January (2004), pp. 1-8.

Calmet A., Elvira C., Benítez E., Gómez M., Nogales R. Posibilidad de utilización del subproducto seco y extractado de la centrifugación en dos fases como substrato de procesos de vermicompostaje. Resultados preliminares. Foro de Industria Oleícola y la Calidad, (1997). [Comunicación IND-2. (<http://www.expoliva.com/expo97/simposio/ind.htm>)].

Calvet R. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health. Perspect.*, (1989), 83: pp. 145-177.

Cañero A.I., Becerra D., Cornejo J., Hermosín M.C., Albarrán A., López-Piñeiro A., Cox L. Transformation of organic wastes in soil: Effect on bentazone behaviour. *Sci. Total. Environ.*, 433 (2012), pp. 198-205.

Carbonell Gregoria I., Miralles de Imperial R., Torrijos M. Delgado M., Rodriguez J.A. Effects of municipal solid waste compost and mineral fertilizer amendments on soil properties and heavy metals distribution in maize plants (*Zea mays* L.) *Chemosphere*, Volume 85, Issue 10, November (2011), pp: 1614-1623.

Carrizosa M.J., Calderón M.J., Hermosín M.C., Cornejo J. Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazone. *Sci. Total. Environ.*, (2000), 247: pp. 285-293.

Celis R., Cox L., Hermosín M.C., Cornejo J. Retention of metamitron by model and natural particulate matter. *Int. J Environ. Anal. Chem.*, (1996), 65: pp. 245-260.

Celis R., Hermosín M.C., Cornejo J., Koskinen W. Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, (1997), 61: pp. 436-443.

Celis R., Cornejo J., Hermosín M.C., Koskinen W.C. Sorption of atrazine and simazine by model associations of soil colloids. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, (1998), 62: pp. 165-171.

Celis R., Koskinen W.C., Hermosín M.C., Cornejo J. Sorption and desorption of triadimefon by soils and model soil colloids. *J. Agric. Food Chem.*, (1999), 47: pp. 776-781.

Celis R., Hermosín M.C., Cornejo J. Heavy metal adsorption by functionalized clays. *Environ. Sci. Technol.*, (2000), 34: pp. 4593-4599.

Celis R., De Jonge H., De Jonge L.W., Real M., Hermosín M.C., Cornejo J. The role of mineral and organic components in phenanthrene and dibenzofuran sorption by soil. *European Journal of Soil Science* (2006), 57: pp. 308 - 319.

Cely P, Gascó G, Paz-Ferreiro J., Méndez A.. Agronomic properties of biochars from different manure wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 111 (2015) 173–182

Cerejeira M.J., Viana P., Batista S., Pereira T., Silva E., Valério M.J., Silva A., Ferreira M., Silva-Fernandes A.M. Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Res.*, Volume 37, Issue 5, March, (2003), pp. 1055-1063

Chandrasekhar S., Pramada P.N. Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue-effect of ashing temperature. *Adsorption*, (2006), 12: pp. 27–43.

Cheng H., Xub W., Liuc J., Zhao Q., He Y., Chen G. Application of composted sewage sludge (CSS) as a soil amendment for turfgrass growth. *Ecol. Eng.*, (2007), 29: pp. 96–104.

Chiou C.T., Peters L.J. and Freed V.H. A physical concept of soil–water equilibria for non-ionic organic compounds. *Science* (Washington), (1979), 206: pp. 831-832.

Chiou C.T. Partition coefficients of organic compounds in lipid-water systems and correlations with fish bioconcentration factors. *Environ. Sci. Technol.*, (1985), 19: pp. 57-62.

Chiou C.T. y Kile D.E. Effects of polar and nonpolar groups on the solubility of organic compounds in soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, (1994), 28: pp. 1139-1144.

Chiou C.T., McGroddy S.E., Kile D.E. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.*, (1998), 32: pp. 264–269.

Chiou M.S., Chuang, G.S. Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads. (2006) *Chemosphere*, 62: pp. 731-740.

Chiou C.T., Shoup T. D. Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity. *Environ. Sci. Technol.*, (1985), 19 (12), pp 1196–1200.

Clapp C.E., Hayes M.H.B., Senesi N., Griffith S.M. Stability of complexes formed by the herbicide napormide and soluble humic acids. In: *Humic Substances and Organic Matter in Soil and Water Environments. Characterization, Transformation and Interactions*, Milgelgrin U, Ed IHSS, Birmingham, UK, (1996).

Clark A. *The Chemisorptive Bond: Basic Concepts*. Academic Press, New York and London, (1974).

Cooke C.M., Shaw G., Collins C. Determination of solid-liquid partition coefficients (Kd) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soils. *Environ. Pollut.*, Volume 132, Issue 3, December (2004), pp. 541-552.

Coppola L., Castillo M.P., Monaci E. & Vischetti C. Adaptation of the Biobed Composition for Chlorpyrifos Degradation to Southern Europe Conditions. *J. Agric. Food Chem.*, (2007), 55 (2): pp. 396-401.

Coquet Y. Variation of pesticides sorption isotherm in soil at the catchment scale. *Pest. Manage. Sci.*, (2002), 58: pp. 69-78.

Cornejo J. & Hermosín M.C. Interaction of Humic substances and soil clays. En: *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems* (ed A Piccolo). *Elsevier Sci. Amsterdam*, (1996), pp. 595-624.

Cornejo J., Jamet P. Pesticide/soil interactions: some current research methods. Paris. Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) (2000), pp. 199-205.

Cornelissen, G., Rigterink, H., Ferdinandy, M. M. A., and van Noort, P. C. M. Rapidly Desorbing Fractions of PAHs in Contaminated Sediments as a Predictor of the Extent of Bioremediation. *Environ. Sci. Technol.*, (1998) 32(7):966 – 970.

Correia F.V., Macrae A., Guilherme L.R.G., Langenbach T. Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. *Chemosphere* (2007), 67: pp. 847-54.

Cox L., Hermosín M.C, Cornejo J. Distribution coefficient of methomyl in soils from different depths. *Fres. Environ. Bull.*, (1992), 1: pp. 445-449.

Cox J.A., Alber Kathryn S., Tess Mark E., Cummings T.E., Gorski Waldemar. Voltammetry in the absence of a solution phase with solids prepared by a sol-gel process as the electrolytes: facilitation of an electrocatalytic anodic process in the presence of ammonia. *J. Electroanal. Chem.*, Volume 396, Issues 1–2, 31 October (1995), pp. 485-490.

Cox L., Hermosín M.C., Cornejo J. Sorption of metamitron on soils with low organic matter content. *Chemosphere*, (1996), 32: pp. 1341-1400.

Cox L., Celis R., Hermosin M.C., Becker A., Cornejo J. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *Agr. Ecosyst. Environ.* (1997), 65 (2): pp. 151-161.

Cox C., Woo H., Robinson K.G. Cometabolic biodegradation of trichloroethylene (TCE) in the gas phase. *Water Sci. Technol.*, Volume 37, Issue 8, (1998), pp. 97-104

Cox L., Calderón M.J., Hermosín M.C., Cornejo J. Leaching of clopyralid and metamitron under conventional and reduced tillage systems. *J. Environ. Qual.*, (1999a), 28: p. 605.

- Cox L., Cecchi A., Celis R., Hermosín M.C., Koskinen W.C., Cornejo J. Effect of exogenous carbon on movement of simazine and 2,4-D in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, (2001), 65: pp. 1688-1695.
- Cruz-Guzmán Alcalá M. La contaminación de suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales. Ed Llamas Cadaval R. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla, (2007).
- Daifullah A.A.M., Girgis, B.S., Gad H.M.H. Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans. *Mater Lett*, (2003), 57(11), pp. 1723–1731.
- Dawood S., Sen T.K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Res*, (2012), 46 (6), pp. 1933–1946.
- De Jonge R.J., Breure A.M., van Andel J.G. Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon (PAC). *Water Res.*, (1996), 30 (4): pp. 883-92.
- De Jonge H., De Jonge L.W., Jacobsen O.H. ¹⁴C Glyphosate transport in undisturbed topsoil columns. *Pest. Manag. Sci.*, (2000), 56: p. 909.
- De Wilde T., Mertens J., Spanoghe P., Ryckeboer J., Jaeken P., Springael D. Sorption kinetics and its effects on retention and leaching. *Chemosphere*, (2008), 72: pp. 509–516.
- De Wilde T., Spanoghe P., Ryckeboer J., Jaeken P., Springael D. Sorption characteristics of pesticides on matrix substrates used in biopurification systems. *Chemosphere*, (2009), 75 (1): pp. 100-108.
- Delgado-Moreno L., Sánchez-Moreno L., Peña A. Assesment of olive cake as soil amendment for the controlled release of triazine herbicides. *Sci. Total. Environ.*, (2007) 378: pp. 119-123.
- Delgado-Moreno L. & Peña A. Sorption/desorption behaviour of sulfonylurea herbicides as affected by the addition of fresh and composted olive cake to soil. *Weed Res.*, (2008), 48(5): pp. 461-469.
- Delgado-Moreno L., Peña A. Compost and vermicompost of olive cake to bioremediate triazines-contaminated soil. *Sci. Total. Environ.* (2009), 407: pp. 1489–95.
- Delgado-Moreno L., Peña A. & Almenbdros G. Contribution by different organic fractions to triazines sorption in Calcaric Regosol amended with raw and biotransformed olive cake. *J. Hazard. Mater.*, (2010), 174(1-3): pp. 93-99.
- Delgado-Moreno L, Wu L, Gan J. Effect of dissolved organic carbon on sorption of pyrethroids to sediments. *Environ Sci Technol* (2010b): 8473–8.

Díaz C., Galindo L., García Montelongo F. Distribution of metals in some fishes from Santa Cruz de Tenerife, Canary Islands. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, (1994), 52: pp. 374-381.

Diez M.C., Tortella G.R., Briceño G., Castillo M.D.P., Díaz J., Graciela Palma G., Altamirano C., Calderó C., Rubilar O. Influence of novel lignocellulosic residues in a biobed biopurification system on the degradation of pesticides applied in repeatedly high doses. *Electron. J. Biotechnol.*, (2013), 16 (6): pp. 1-11.

Directiva del Consejo de 12 de junio de 1986 relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura (86/278/CEE) (DO L 181 de 4.7.1986, p. 6)

Directive 2000/60/CE of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for community action in the field of water policy. Official Journal of the European Union L 327, 22 December 2000.

Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008 relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE. Diario Oficial de la Unión Europea L 348/84, ES, 24/12/2008.

Directive 2013/39/EU of the European parliament and of the council of 12 August 2013 amending directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy.

Donaire G. La sequía desvela la contaminación del agua. El País, domingo 1 de abril de 2007, p. 32.

Doong R.A., Peng C.K., Sun Y.C., Lian P.L. Composition and distribution of organochlorine pesticides in surface sediments from the Wu-Shi river estuary, Taiwan. *Marine Pollut. Bull.*, (2002), 45: pp. 246-253.

Dores E.F.G.C., Carbo L., Ribeiro M.L., De-Lamonica-Freire E.M. Pesticide levels in ground and surface waters of Primavera do Leste Region, Mato Grosso, Brazil. *J. Chromatogr. Sci.*, (2008), 46, pp. 585–590.

Dotto G.L., Pinto L.A.A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. *Carbohydr. Polym.*, Volume 84, Issue 1, 11 February 2011, pp. 231-238.

ECPA Annual Report 2003-2004. The contents of a year. European Crop Protection Association, 2005. Disponible en <http://www.ecpa.eu/page/annual-reviews>.

EEA (European Environment Agency). Indicator Fact Sheet (WHS1a). Pesticides in Groundwater. Disponible en <http://www.eea.europa.eu/> (fecha de publicación: 26 julio, 2004) [consulta: Noviembre de 2012].

El Bakouri H., Usero J., Morillo-Aguado J., Khaddor M., Ouassini A., Gracia-Manarillo I. Desarrollo de nuevas tecnologías de análisis y depuración de plaguicidas en aguas destinadas al consumo humano. Proyecto de Cooperación Internacional en el Ámbito Universitario España-Marruecos (AM53/04). Universidad de Sevilla, (2004).

El Bakouri H., Morillo J., Usero J., Ouassini A. Removal of priority pesticides contaminating r'mel ground water by using organic waste residues. *Communications in Agricultural & Applied Biological Sciences* (2007), 72: pp. 197-207.

El Bakouri H., Morillo J., Usero J., Ouassini A. Endosulfan sulfate sorption on natural organic substances. *Water Environ Res*, 80(7), (2008), pp. 609-616.

El Bakouri H., Morillo J., Usero J., Ouassini A. Natural attenuation of pesticide water contamination by using ecological adsorbents: Application for chlorinated pesticides included in European Water Framework Directive. *J. Hydrol.*, (2009a), 364: pp. 175-181.

El Bakouri H., Usero J., Morillo J., Ouassini A. Adsorptive features of acid-treated olive stones for drin pesticides: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Bioresource. Technol.*, (2009b), 100: pp. 4147-55.

El Bakouri H., Morillo J., Usero J., Vanderlinden E., Vidal H. Effectiveness of acid-treated agricultural stones used in biopurification systems to avoid pesticide contamination of water resources caused by direct losses: part I. Equilibrium experiments and kinetics. *Bioresource. Technol.*, (2010), 101: pp. 5084-91.

Elazzouzi M., Mekkaoui M., Zaza S., El Madani M., Zriheh A. y Chovelon J.M. Abiotic degradation of imazethapyr in aqueous solution. *J. Environ. Sci. Health B*, (2002), 37: pp. 445-451.

EPA: US Environmental Protection Agency. About pesticides. EPA. Disponible en <http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm> [consulta: septiembre 2009].

Ercoli E., Fuentes B.J., Gilbert M., Galvez J., Aarreghini M. Tratamiento biológico de lodos de refinería. 2º simposio de producción de hidrocarburos. (1995), Mendoza (Argentina).

Ercoli E., Gálvez R., Müller U. Stottmeister. Tratamiento intensivo de suelos biorremediados en reactor AIRLIFT. Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle (UFZ) - Bericht N°18/1998: Bioremediation of polluted areas. Luise Berthe-Corti (Hrsg.), (1998) Leipzig.

European Communities, 2001. Waste Management Options and Climate Change. http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/climate_change.pdf

EUROSTAT (European Commission, European Statistics). Statistics, Search Database. Agriculture, forestry and fisheries. Agri-Environmental Indicators (aei). Farm Management - Sales of Pesticides. Disponible en <http://epp.eurostatcec.eu.int> [consulta: Noviembre de 2010].

FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación). Los subproductos del olivar en la alimentación animal en la cuenca del Mediterráneo. FAO, Dpto. Agricultura, (1985). Disponible en <http://www.fao.org/DOCREP/004/X6545S/X6545S00.HTM>.

FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación). Evaluación de la contaminación del suelo. Manual de Referencia. In Colección FAO: Eliminación de plaguicidas. Roma, © FAO (2000). Documento de campo GCP/INT/650/NET. Disponible en <http://www.fao.org>.

FAOSTAT (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, División Estadística). Resources: Database on Pesticide Use and Database on Pesticide Trade. Disponible en <http://faostat.fao.org/site/424/DesktopDefault.aspx?PageID=424>. [consulta: Noviembre de 2010].

Farmer W.J., Igue K., Spencer W.F., Martin J.P. Volatility of organochlorine insecticides from soil. I. Effect of concentration, temperature, air flow rate, and vapor pressure. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, (1972); 36: p. 443.

Fenoll J., Vela N., Navarro G., Pérez-Licas G., Navarro S. Assessment of agro-industrial and composted organic wastes for reducing the potential leaching of triazine herbicide residues through the soil. *Sci. Total. Environ.*, (2014) Sep 15; 493: pp. 124-32.

Fenoll J., Garrido I., Cava J., Hellín P., Flores P., Navarro S. Vías Fotometabólicas de clorantropilprol en suspensiones acuosas que contienen óxidos binarios y ternarios de Zn y Ti. *Ingeniería Química Revista*, Volumen 264, (2015), pp. 720-727.

Fernandes M., Comportamiento de plaguicidas en suelos de Andalucía Occidental y Bajo Alentejo: efecto de la adición de enmiendas orgánicas, University of Seville, Spain, (2004) p. 388.

Fernández-Hernández A., Roig A., Serramiá N., García-Ortiz C., Sánchez-Monedero M.A. Application of compost of two-phase olive mill waste on olive grove: Effects on soil, olive fruit and olive oil quality. (2014). *Waste Manage.*, (2014), 34, pp. 1139–1147.

Ferreira J.A., Martin-Neto Vaz C.M.P., Regitano J.B. Sorption interactions between imazaquin and humic acid extracted from a typical Brazilian Oxisol. *J. Environ. Qual.*, (2002), 31: pp.1665-1670.

Ferreras L., Gomez E., Toresani S., Firpo I., Rotondo R. Effect of organic amendments on some physical, chemical and biological properties in a horticultural soil. *Bioresource. Technology.*, (2006), 97: pp. 635-640.

Flores-Sánchez N. Utilización de lodos residuales en la restauración de suelos contaminados con hidrocarburos. Tesis doctoral, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México, (2001).

Fogg P., Boxall A.B.A., Walker A., Jukes A.A. Pesticide degradation in a biobed composted substrated. *Pest. Manag. Sci.*, (2003), 59: pp. 527-537.

Francioso O., Bak E., Rossi N. & Sequi P. (1992) Sorption of atrazine and trifluralin in relation to the physio-chemical characteristics of selected soils. *Sci. Total. Environ.*, (1992), (12): pp. 123-124(12): 503–512

Gámiz B., Celis R., Cox L., Hermosín M.C., Cornejo J. Effect of olive-mill waste addition to soil on sorption, persistence, and mobility of herbicides used in Mediterranean olive groves. *Sci Total Environ*, Volume 429, 1 July (2012), pp. 292-299.

Gao J.P., Maguhn J., Spitzauer P., Kettrup A. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Water Res.*, (1998), 32: pp. 1662-1672.

García-Camero J.P. Estado actual de la contaminación por metales pesados y pesticidas organoclorados en el Parque Natural de Monfragüe. Universidad de Extremadura. Tesis Doctoral. Cáceres, (2002).

García-Camero P. y Soler-Rodríguez F. Los plaguicidas organoclorados y sus implicaciones en el medio ambiente acuático. En: 1. Pesticidas – Aspectos del medio ambiente (Soler-Rodríguez F.) Servicio de Publicaciones, Universidad de Extremadura, Cáceres, (2005).

Gebremariam S.Y. Mineralization, sorption and desorption of chlorpyrifos in aquatic sediments and soils. A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy at the Washington State University, Department of Civil and Environmental Engineering (2011).

Gennari M., Gessa C. Evaluation of Soil Adsorption-Desorption Capacity for the Assessment of Pesticide Bioavailability. In: Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment Practical Consequences for the Environment. Bayeve Ph, Black JC, Goncharuk VV (Eds), Human and environmental exposure to xenobiotics, Pro XI Symposium Pesticide Chemistry, 12-15 Sept (1999), Cremona, pp. 313-320.

Ghosh M.C., Ghosh R., Ray A.K. Impact of Copper on Biomonitoring Enzyme Ethoxyresorufin-o-deethylase in Cultured Catfish Hepatocytes. *Environ. Res.*, Volume 86, Issue 2, June (2001), pp. 167-173.

Gicquel L., Wolbert D., Laplanche A. Adsorption of atrazine by powdered activated carbon: influence of dissolved organic and mineral matter of natural waters. *Environ. Technol.*, (1997), 18: pp. 467-478.

Giles C.H., McEvans T.H., Nakhwa S.N., Smith D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of adsorption isotherms and its use in diagnosis of desorption mechanism and measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, (1960), 3: pp. 3973-3993.

Golfinopoulos S.K., Nikolaou A.D., Kostopoulou M.N., Xilourgidis N.K., Vagi M.C., Lekkas, D.T. Organochlorine pesticides in the surface waters of Northern Greece. *Chemosphere* (2003), 50: pp. 507-516.

González-Pradas E., Villafranca-Sánchez M., Fernández-Pérez M., Socías-Viciana M., Ureña-Amate M.D. Sorption and leaching of diuron on natural and peat-amended calcareous soil from Spain. *Wat. Res.*, (1998), 32 (9): pp. 2814-2820.

Gworek B, Hajduk A, Koda E, Grochowalski A, Jeske A. Influence of a municipal waste landfill on the spatial distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDDs/Fs) in the natural environment. *Chemosphere* 92 (2013), pp. 753–759.

Graber E.R., Sluszny C., Gerstl Z. Influence of sludge amendment on transport and sorption ideality of s-triazines in soil columns. *Environ. Toxicol. Chem.*, (1997), 16: pp. 2463–2469.

Graber E.R., Dror I., Bercovich F.C., Rosner M. Enhanced transport of pesticides in a field trial with treated sewage sludge. *Chemosphere*, (2001), 44: pp. 805-811.

Grathwohl P. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on Koc correlations. *Environ. Sci. Technol.*, (1990), 24: pp. 1687-1693.

Green R.E. y Karickhoff S.W. Sorption estimates for modeling. En: *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling* (ed Chen HH). SSAA, Madison, WI, (1990), pp. 79-101.

Guo L., Bicki T.J., Hinesly T.D. Effect of carbon-rich waste materials on movement and sorption of atrazine in a sandy, coarse textured soil. *Environ. Toxicol. Chem.* (1991), 10: pp. 1273-1282.

Guo L., Bicki T.J., Felsot A.S., Hinesly T.D. Sorption and movement of alacloro in soil modified by carbon-rich wastes. *J. Environ. Qual.*, (1993), 22: pp. 186-194.

Guo L., Jury W.A., Wagenet R.J., Flury M. Dependence of pesticide degradation on sorption: nonequilibrium model and application to soil reactors. *J. Contam. Hydrol.*, (2000) 43 (1): pp. 45-62.

Guo-Fang Pang, Yan-Zhong Cao, Jin-Jie Zhang, Chun-Lin Fan, Yong-Ming Liu, Xue-Min Li, Guang-Qun Jia, Zeng-Yin Li, Yu-Qiu Shi, Yan-Ping Wu, Tong-Tong Guo. Validation study on 660 pesticide residues in animal tissues by gel permeation chromatography cleanup/gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1125 (2006) 1–30

Gupta V.K., Ali I. Adsorbents for water treatment: Development of low-cost alternatives to carbon. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Arthur T. Hubbard. New York, (2002).

Gupta Suman., Gajbhiye Vijay T. Adsorption-desorption, persistence and leaching behavior of thifluzamide in alluvial soil. *Chemosphere*, Volume 57, Issue 6, November (2004), pp. 471-480.

Gupta V.K., Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manage.* (2009) 90(8): 2313–2342.

Gustafson D.I. Groundwater-Ubiquity Score, a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.*, (1989), 8: pp. 339-357.

Hamaker J.W. y Thompson J.M. Adsorption. En: *Organic Chemicals in the Soil Environment* (eds. Goring CAI y Hamaker JW). Vol 1. Marcel Dekker Inc, NY, (1972), pp. 49-144.

Hameed B.H. Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. *J. Hazard. Mater.*, (2008), 154 (1-3), 204-212.

Harris C.R. & Lichtenstein E.P. Factors affecting the volatilization of insecticidal residues from soils. *J. Econ. Ent.*, (1961), 54: pp. 1038-1045.

Hermosín M.C. y Cornejo J. Adsorption and desorption of maleic hydrazide as a function of soil properties. *Soil. Sci.*, (1987), 44: pp. 250-256.

Hermosín M.C., Cornejo J., Cox L. Calculation and validation of K_{clay} as predictor for polar or ionic pesticide adsorption by soils. En: *Pesticide-Soil Interactions: Some Current Research Methods*. Cornejo J y Jamet P (ed) IRNA, (2000), Paris, 131.

Herrejón Figueroa M.L., Limón Rodríguez B. Cinética de isotermas de adsorción de Pb(II) en suelo de Monterrey. *Ingenierías*, (2008), 11(41): pp. 24-31.

Herrero-Hernández E., Andrades M.S., Álvarez-Martín A., Pose-Juan E, Rodríguez-Cruz M.S., Sánchez-Martín M.J. Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *J. Hydrol.*, (2013), 486: pp. 234-245.

Ho Y.S., Mckay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process. Biochem.*, (1999), 34 (5): pp. 451–465.

Ho Y.S., Mckay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, (1999a), 34: p. 451.

Hussein H., Ibrahim S.F., Kandeel K., Moawad H. Biosorption of heavy metals from waste water using *Pseudomonas* sp. *Electron. J. Biotechnol.*, (2004), 7: pp. 38-46.

INE (Instituto Nacional de Estadística). Base de Datos INE Base. (www.ine.es/inebase/cgi/axi). [Consulta: Enero 2009].

IUPAC. Compendium of chemical terminology. Second Edition. (1997), 62: p. 2179.

Johnson A.C., Haria A.H., Cruxton V.L., Batchelor C.H., Williams R.J., Heppell K., Burt T. Isoproturon and anion transport by preferential flow through a drained clay soil. Pesticide movement through water. In: Walker A, Allen R, Bailey SW, Blair AM, Brown CD, Gunther P, Leake Crm, Nicholas PH (Eds), Proceedings of a Symposium held at a University of Warwick, Coventry, UK, (1995), pp. 105-110.

Jurado A., Vázquez-Suñé E., Carrera J., López de Alda M., Pujades E., Barceló D. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: a review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Sci. Total. Environ.*, (2012), 440: pp. 82-94.

Kalbe U., Bandow N., Bredow A., Mathies H., Piechotta C. Column leaching tests on soils containing less investigated organic pollutants. *J. Geochem. Explor.*, 147 (2014), pp. 291-297.

Kan C.W., Chan K., Yuen C.W.M., Miao M.H. Surface properties of low-temperature plasma treated wool fabrics. *J Mater Process Tech*, Volume 83, Issues 1–3, 1 November (1998), pp. 80-184.

Kasozi G.N., Nkedi-Kizza P., Li Y., Zimmerman A.R. Sorption of atrazine and ametryn by carbonatic and non-carbonatic soils of varied origin. *Environ. Pollut.*, (2012), 169: pp. 12-19.

Kavdir Y., Killi D. Influence of olive oil solid waste applications on soil pH, electrical conductivity, soil nitrogen transformations, carbon content and aggregate stability. *Bioresource. Technol.*, (2008), 99: pp. 2326-2332.

Khalid N., Ahmad S., Kiani S.N., Ahmed J. Removal of lead from aqueous solutions using rice husk. *Sep. Sci. Technol.*, 33 (1998), pp. 2349-2362.

Khalid N.S., Ahmad S.N., Kiani J., Ahmed. Removal of mercury from aqueous solutions by adsorption to rice husks. *Sep. Sci. Technol.*, 34 (1999), pp. 3139-3153.

Khalid N., Ahmad S., Toheed A., Ahmed J. Potential of rice husks for antimony removal. *Appl Radiat Isotopes*, Volume 52, Issue 1, January (2000), pp. 31-38.

Khan S.A. Physicochemical processes affecting pesticides in soil. In: *Pesticides in the Soil Environment*. Wakeman RJ (ed), Elsevier. Amsterdam (1980), pp. 29-118.

Khenifi A., Derriche Z., Mousty C., Prévot V., Forano C. Adsorption of Glyphosate and Glufosinate by Ni₂Al₂(OH)₆ layered double hydroxide. *Appl. Clay. Sci.*, (2010) 47: pp. 362-371.

Klaus J., Zehe E., Elsner M., Palm J., Schneider D., Schröder B., Steinbeiss S., Schaik L., West S. Controls of event-based pesticide leaching in natural soils: A systematic study based on replicated field scale irrigation experiment. *J. Hydrol.*, 512 (2014), 528-539.

Koskinen W.C., Harper S.S. The retention process: mechanisms. In *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling* (ed Cheng HH). SSSA, Madison, WI (1990), pp. 51-77.

Kravvariti K., Tsiropoulos N.G. & Karpouzas D.G. Degradation and adsorption of terbuthylazine and chlorpyrifos in biobed biomixtures from composted cotton crop residues. *Pest. Manage. Sci.*, (2010), 66(10): pp. 1122-1128.

Kumar M., Philip L. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere*, (2006), 62 (7): pp. 1064-1077.

Kyriakopoulos G., Doulia D., Anagnostopoulos E. Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents. *Chem. Eng. Sci.*, 60 (2005), pp. 1177-1186.

Lagergren S. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe (About the theory of so-called adsorption of soluble substances). *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (1898), pp. 1-39.

Lakshmi U.R., Srivastava V. C., Mall I. D., Lataye D., H. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *J. Environ. Manage.*, Volume 90, Issue 2, February (2009), pp. 710-720.

Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and Pt. *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918), pp. 1361-1403.

Larous S., Meniai A.H. The Use of Sawdust as by Product Adsorbent of Organic Pollutant from Wastewater: Adsorption of Phenol. *Energy Procedia*, Volume 18, (2012), pp. 905-914.

Larsbo M., Löfstrand E., Alphen de Veer D., Ulén B. Pesticide leaching from two Swedish topsoils of contrasting texture amended with biochar. *J. Contam. Hydrol.*, (2013), 147: pp. 73-81.

Lee Y., Jeong J., Lee C., Klim S., Yoon J. Influence of various reaction parameters on 2,4-D removal in photo/ferrioxalate/H₂O₂ process. *Chemosphere*, (2003), 51: pp. 901-912.

Li K., Xing B., Torello W.A. Effect of organic fertilizers derived dissolved organic matter on pesticide sorption and leaching. *Environ. Pollut.*, (2005), 134: pp. 187-194.

Li L, Xu-dong W. and Ming-hui X. Effect of Zinc and Composting Time on Dynamics of Different Soluble Copper in Chicken Manures. *Agricultural Sciences in China* 2010, 9(6): 861-870

Li S, Liu R, Wang M, Wang X, Shan H, Wang H. Phytoavailability of cadmium to cherry-red radish in soils applied composted chicken or pig manure. *Geoderma* 136 (2006) 260-271

Lichtenstein E.P., Myrdal GR and Schulz KR. Effect of formulation and mode of application of aldrin in the loss of aldrin and its epoxide from soils and their translocation into carrots. *J. Econ. Entomol.*, (1964), 57: pp. 133-136.

Lima D.L.D., Silva C.P., Schneider R.J., Esteves V.I. Development of an ELISA procedure to study sorption of atrazine onto a sewage sludge-amended luvisol soil. *Talanta*, (2011), 85: pp. 1494-1499.

Linn D.M., Carski T.H., Brusseau M.L., Chang F.H. (Eds). Sorption and Degradation of Pesticides and Organic Chemicals in Soil. *Soil Science Society of America*, Madison, WI, (1993), p. 260.

Liu Z., Yan X., Drikas M., Zhou D., Wang D., Yang M. & Qu J. Removal of bentazone from micro-polluted water using MIEX resin: Kinetics, equilibrium, and mechanism. *J. Environ. Sci.*, 23 (3), (2011), pp. 381-387.

López-Piñeiro A., Murillo S., Barreto C., Muñoz A., Rato J.M., Albarrán A. Changes in organic matter and residual effect of amendment with two-phase olive-mill waste on degraded agricultural soils. *Sci.Total. Environ.*, (2007), 378: pp. 84–89.

López-Piñeiro A., Cabrera D., Albarrán A., Peña D., López-Piñeiro. Cumulative and residual effects of de-oiled two phase olive mill waste application to soil on diuron sorption, leaching, degradation, and persistence. *Chemosphere*, 78 (2010) 139-146.

López-Piñeiro A., Peña D., Albarrán A., Sánchez-Llerena J., Becerra D. Behavior of MCPA in four intensive cropping soils amended with fresh, composted, and aged olive mill waste. *J. Contam. Hydrol.*, 152 (2013), pp. 137-146.

Lugo A.E., Sanchez M.J., Brown S. Land use and organic carbon content of some subtropical soils. *Plant and soil*, (1986), 96: pp. 185-196.

Mahvi A.H., Maleki A., Eslami A. Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems. *Am J. Appl. Sci.*, 1 (2004), pp. 321-326.

Mall Indra D., Srivastava Vimal C., Agarwal Nitin K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes Pigment*. (2006), Volume 69, Issue 3, pp. 210-223.

Marín-Benito J.M., Brown C.D., Herrero-Hernández E., Arienzo M., Sánchez-Martín M.J., Rodríguez-Cruz M.S. Use of raw or incubated organic wastes as amendments in reducing pesticide leaching through soil columns. *Sci Total Environ*, 463-464 (2013), pp. 589-599.

Martins J.M. & Mermoud A. Sorption and degradation of four nitroaromatic herbicides in mono and multi-solute saturated/unsaturated soil batch systems. *J. Contaminant. Hydrol.* (1998), 33: pp. 187-210.

Masse L., Prasher S.O., Khan S.U., Arjoon D.S., Barrington S. Leaching of metolachlor, atrazine and atrazine metabolites into groundwater. *Trans ASAE* (1994), 37: pp. 801-806.

McCarthy J.F. & Zachara J.M. Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, (1989), 23: pp. 496-502.

McIntosh S., Vancov T., Palmer J., Morris S. Ethanol production from cotton gin trash using optimised dilute acid pretreatment and whole slurry fermentation processes. *Bioresource. Technol.*, 173 (2014), pp. 42-51.

McKay G., Porter J.F., Prasad G.R. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water Air Soil Pollut.*, 114 (1999), pp. 423–438.

Memon G.Z., Bhangar M.I., Akhtar M. The removal efficiency of chestnut shells for selected pesticides from aqueous solutions. *J. Colloid. Interface. Sci.*, (2007), pp. 315: 33-40.

Memon G.Z., Bhangar M.I., Akhtar M., Talpur F.N., Memon J.R. Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent. *Chem. Eng. J.* (2008), 138: pp. 616-621.

Metivier-Pignon H., Faur C., Le Cloirec P. Adsorption of dyes onto activated carbon cloth: Using QSPRs as tools to approach adsorption mechanisms. *Chemosphere*, Volume 66, Issue 5, January (2007), pp. 887-893.

Ministerio de Medio Ambiente. Banco Público de Indicadores Ambientales del Ministerio de Medio Ambiente. Sección de Agricultura. Consumo de Productos Fitosanitarios. (2005). www.mma.es.

Mishra P.C., Patel R.K. Removal of endosulfan by sal wood charcoal. *J. Hazard. Mater.*, (2008), 152, pp. 730-736.

Mondal P., Majumder C.B., Mohanty B. Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe³⁺ impregnated activated carbon. *J. Hazard. Mater.*, 150 (3) (2008), pp. 695-702.

Monkiedje A., Spiteller M. Sorptive behavior of the phenylamide fungicides, mefenoxam and metalaxyl, and their acid metabolite in typical Cameroonian and German soils. *Chemosphere*, (2002), 49: pp. 659-668.

Moreno-González R., Campillo J.A., García V., León V.M. Seasonal input of regulated and emerging organic pollutants through surface watercourses to a Mediterranean coastal lagoon. *Chemosphere*, (2013). In Press, Available online 8 February 2013.

Mudhoo A., Garg V.K. Sorption, Transport and Transformation of AT in Soils, Minerals and Composts: A Review. *Pedosphere*, 21(1), (2011), pp. 11-25.

Nasir K., Shujaat A., Aqidat T., Jamil A. Immobilization of arsenic on rice husk. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 16 (1998), pp. 655-666.

Novak S.M., Banton O., Schiavon M. Modelling metolachlor exports in subsurface drainage water from two structured soils under maize (eastern France). *J. Hydrol.*, (2003), 270: pp. 295-308.

Oades J.M. An introduction to organic matter in mineral soils. In: Minerals in Soil Environments, (eds Dixon JB y Weed SB), 2nd Ed. Madison, WI, (1989), pp. 89-159.

OECD: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1, OECD Publishing. (2000). Test No. 106.

Olimerca Revista. Información de mercados para el sector del Aceite de Oliva y otros aceites vegetales. La cosecha de girasol rondará las 800.000 toneladas en España. PUBLICADO EL 13/08/2013. <http://www.olimerca.com/noticiadet/la-cosecha-de-girasol-rondara-las-800000-toneladas-en-espana/8900bd25c984738f2901042ed8f37e0e>.

Oliveira R.S., Koskinen W.C., Ferreira F.A., Khakurañ B.R., Mulla D.J., Robert P.C. Spatial variability of imazethapyr sorption in soil. *Weed Sci.*, (1999), 47: pp. 243-248.

Oliveira R.S., Koskinen W.C., Ferreira F.A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. *Weed Res.*, (2001), 41: pp. 97-110.

Osma J.F., Saravia V., Toca-Herrera J.L., Couto S.R. Sunflower seed shells: a novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 147 (2007), pp. 900-905.

Osweiler G.D., Carson T.L., Buck W.B., Van Gelder G.A. Clinical and Diagnostic Veterinary Toxicology. Kendall-Hunt Publishing, Dubuque, (1985).

Page A.L., Miller R.H., Keeney D.R. (Eds). Methods of Soil Analysis. Part 2: Chemical and Microbiological Properties, second ed. *Agronomy Monograph* No. 9. ASA-SSSA, (1982) Madison, WI, USA.

Pavlovic I., González M.A., Rodríguez-Rivas F., Ulibarri M.A., Barriga C. Caprylate intercalated layered double hydroxide as adsorbent of the linuron, 2, 4-DB and metamitron pesticides from aqueous solution. *Appl. Clay. Sci.*, (2013). pp. 80–81, pp. 76–84.

Peña A., Mingorance M.D., Guzmán I., Sánchez L., Fernández-Espinosa A.J, Valdés B., Rossini-Oliva S. Protecting effect of recycled urban wastes (sewage sludge and wastewater) on ryegrass against the toxicity of pesticides at high concentrations. *J. Environ. Manage.*, (2014) 142: pp. 23-29.

Periquet A. Toxicologie des résidus de pesticides. In R. Derache (Ed), Toxicologie et sécurité des aliments. *Tec. & Doc.*, Paris, (1986).

Pesticide Properties Database (PPDB) developed by the Agriculture and Environment Research unit, University of Hertfordshire, UK. Accessed 08/15/2014 from: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>.

Pierpoint A., Hapeman C.J., Torrents A. Ozone treatment of soil contaminated with aniline and trifluralin. *Chemosphere*, (2003), 0: pp. 1025-1034.

- Planas C., Puig A., Rivera J., Caixach J. Analysis of pesticides and metabolites in Spanish surface waters by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry with previous automated solid-phase extraction. Estimation of the uncertainty of the analytical results. *J. Chromatogr. A.*, (2006), 1131: pp. 242–252.
- Plazinski W, Rudzinski W, Plazinska A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 152 (2009) 2–13.
- Pusino A., Liu W and Gessa C. Influence of organic matter and its clay complexes on metolachlor adsorption on soil. *Pesticide Science* (1992)36 (3), pp. 283–286.
- Qiu Y., Wub M., Jianga J., Lib L., Shenga D. Enhanced irreversible sorption of carbaryl to soils amended with crop-residue-derived biochar. *Chemosphere* Volume 93, Issue 1, September (2013), pp 69–74.
- Raldúa D. Estudio de la contaminación por plaguicidas organoclorados y mercurio en la ictiofauna de los ríos altoaragoneses Gállego y Cinca. Universidad de Zaragoza, España, (1995).
- Rama Krishna K. Philip L. Adsorption and desorption characteristics of lindane, carbofuran and methyl parathion on various Indian soils. *J. Hazard. Mater.*, (2008), 160: pp. 559-567.
- Ramachandran P., Vairamuthu R. Ponnusamy, S. Adsorption Isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of reactive orange 16 on activated carbon derived from Ananas comosus. *ARNP. J. Eng. Appl. Sci.*, (2011), 6 (11), pp. 15-26.
- Rao P.S.C., Bellin C.A., Brusseau M.L. Coupling Biodegradation of Organic Chemicals to Sorption and Transport in Soils and Aquifers: Paradigms and Paradoxes. In *Sorption and Degradation of Pesticides and Organic Chemicals in Soil. SSSA Special Publication Number 32*, Wisconsin, USA, (1993), pp. 1-26.
- Real Decreto 3349/1983, de 30 de noviembre, por el que se aprueba la Reglamentación técnico-sanitaria para la fabricación, comercialización y utilización de plaguicidas. España. Boletín Oficial del Estado nº 20, 24 de enero de 1984, p. 1850.
- Real Decreto 1310/1990, de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. España. Boletín Oficial del Estado nº 262, 1 de noviembre de 1990, p. 32339.
- Real Decreto 162/1991, de 8 de febrero, por el que se modifica la Reglamentación Técnico-Sanitaria para la Fabricación, Comercialización y Utilización de los Plaguicidas. España. Boletín Oficial del Estado nº 40, 15 de febrero de 1991, p. 5372.
- Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes. España. Boletín Oficial del Estado nº 164, 10 de julio de 2013, p. 51119.

Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Boletín Oficial del Estado nº. 219, de 12 de septiembre de 2015, p 80582.

Reglamento (CE) nº 1069/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009, por el que se establecen las normas sanitarias aplicables a los subproductos animales y los productos derivados no destinados al consumo humano y por el que se deroga el Reglamento (CE) nº 1774/2002 (Reglamento sobre subproductos animales). DOUE nº 300, de 14 de noviembre de 2009, páginas 1 a 33

Ro K.S., Cung K.H., Chung Y.C., Tsai F.J. Pesticides and herbicides. *Water. Environ. Res.*, (1997), 69: pp. 664-667.

Rodríguez-Cruz M.S., Andrades M.S., Sánchez-Martín M.J. y Sánchez-Camazano M. Efecto de la aplicación de lodos de aguas residuales al suelo en la persistencia del herbicida linurón en condiciones de campo. Estudios de la Zona No Saturada del Suelo Vol. VI. J. Álvarez-Benedí y P. Marinero, 2003. <http://digital.csic.es/bitstream/10261/12502/1/p349-354.pdf>

Rodríguez-Cruz M.S., Sánchez-Martín M.J., Andrades M.S. & Sánchez-Camazano M. Comparison of Pesticide Sorption by Physicochemically Modified Soils with Natural Soils as a Function of Soil Properties and Pesticide Hydrophobicity. *Soil. Sediment. Contam.*, (2006), 15(4): pp. 401-415.

Rodríguez-Cruz S., Andrades M.S., Sánchez-Camazano M. & Sánchez-Martín M.J. Relationship between the adsorption capacity of pesticides by wood residues and the properties of woods and pesticides. *Environ. Sci. Technol.*, 41 (10), (2007), pp. 3613-3619.

Romero E., Salido A., Cifuentes C., Fernandez J.D., Nogales R. Effect of vermicomposting process on pesticide sorption capability using agro-industrial wastes. *Int J. Environ. Anal. Chem.* (2006), 86: pp. 289-297.

Rouchaud J., Thirion A., Wauters A., Van de Steene F., Benoit F., Ceustermans N., Gillet J., Marchand S. & Vanparys L. Effects of Fertilizer on Insecticides Adsorption and Biodegradation in Crop Soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 31 (1996), pp. 98-106.

Rutherford D.W., Chiou C.T., Kile D.E. Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, (1992), 26: pp. 336-340.

Sánchez M., Sánchez M.J., Poveda E., Iglesias E. Study of the effect of exogenous organic matter on the mobility of pesticides in soils using soil thin-layer chromatography. *J.Chromatogr. A*, (1996), 754 (22): pp. 279-284. (1 vez)

Sánchez-Benito. Estudio de la contaminación por Sustancias Prioritarias de la Directiva Marco de Agua en el litoral y los estuarios de Huelva. Proyecto Fin de Carrera, Departamento Ingeniería Química y Ambiental, Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Sevilla, (2005).

Scow K.M. & Hutson J. Effect of diffusion and sorption on the kinetics of biodegradation: theoretical considerations. *Soil Sci. Soc. Am.*, (1992), pp. 56-199.

Sethunathan N., Megharaj M., Chen Z., Singh N., Kookana R.S., Naidu R. Persistence of endosulfan and endosulfan sulfate in soil as affected by moisture regime and organic matter addition. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, (2002), 68: pp. 725-731.

Seybold C.A., Mersie W. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, hydroxyatrazine, and metolachlor in two soils from Virginia. *J. Environ. Qual.*, (1996), 25(6): pp.1179–85.

Sheng G., Johnston C.T., Teppen B.J., Boyd S.A. Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. *J. Agric. Food Chem.*, (2001), 49: pp. 2899-2907.

Sherif E., El-Hamady., Kubiak R., Derbalah Aly S. Fate of imidacloprid in soil and plant after application to cotton seeds. *Chemosphere*, Volume 71, Issue 11, May (2008), pp. 2173-2179.

Shukla A., Zhang Y.H., Dubey P., Margrave J.L., Shukla S.S. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *J. Hazard. Mater.*, (2002), 95, pp. 137-52.

Shukla G., Kumar A., Bhanti M., Joseph P.E., Taneja A. Organochlorine pesticide contamination of ground water in the city of Hyderabad. *Environ. Int.*, (2006), 32: pp. 244-247.

Shutian Li, Rongle Liu, Min Wang, Xiubin Wang, Hong Shan, Hongting Wang. Phytoavailability of cadmium to cherry-red radish in soils applied composted chicken or pig manure. *Geoderma* 136 (2006) 260–271

Si Y., Zhang J., Wang S., Zhang L., Zhou D. Influence of organic amendment on the adsorption and leaching of ethamet sulfuron-methyl in acidic soils in China. *Geoderma*, (2006), 30: pp. 66–76.

Si Y., Wang M., Tian C., Zhou J., Zhou D. Effect of charcoal amendment on adsorption, leaching and degradation of isoproturon in soils. *J. Contam. Hydrol.*, (2011), 123: pp.75–81.

Siddique T., Okeke B.C., Arshad M., Frankenberger J.R. W.T. Enrichment and isolation of endosulfan-degrading microorganisms. *J. Environ. Qual.*, (2003), 32: pp. 47-54.

Singh N., Kloeppe H., Klein W. Sorption behavior of metolachlor, isoproturon, and terbuthylazine in soils. *J Environ Sci Health Part B: Pestic. Food Contam. Agric. Wastes.*, (2001), 36: pp. 397-407.

Singh N. Organic manure and urea effect on metolachlor transport through packed soil columns. *J. Environ. Qual.*, (2003), 32: pp. 1743-1749.

Singh N. Biocompost from sugar distillery effluent: effect on metribuzin degradation, sorption and mobility. *Pest. Manag. Sci.*, (2008), 64 (10): 1057-1062.

Singh N. Adsorption of herbicides on coal fly ash from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, (2009), 168: pp. 233-237.

Sluszný C., Graber E.R., Gerstl Z. Sorption of s-triazine herbicides in organic matter amended soils: fresh and incubated systems. *Water. Air. Soil Pollut.*, (1999), 115: pp. 395-410.

Smernik R.J., Kookana R.S. The effects of organic matter mineral interactions and organic matter chemistry on diuron sorption across a diverse range of soils. *Chemosphere*, 119 (2015), pp. 99-104.

Spark K.M., Swift R.S. Investigation of the interaction between pesticides and humic substances using fluorescence spectroscopy. *Sci. Total. Environ.*, (1994), 152: pp. 9-17.

Spark K.M., Swift R.S. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci. Total. Environ.*, (2002), 298: pp. 147-161.

Sprynskyy, Ligor T, Buszewski B. Clinoptilolite in study of lindane and aldrin sorption processes from water solution. *J. Hazard. Mater.* (2008), 151: pp. 570–577.

Spurlock F.C., Biggar J.W. Thermodynamics of organic-chemical partition in soils. 2. Nonlinear partition of substituted phenylureas from aqueous-solution. *Environ. Sci. Technol.*, (1994), 28: pp. 996-1002.

Stamatis N., Hela D., Konstantinou I. Occurrence and removal of fungicides in municipal sewage treatment plant. *J. Hazard. Mater.*, Volume 175, Issues 1–3, 15 March (2010), pp. 829-835.

Stevenson F.J. Organic matter reactions involving metal ions in soil. In: *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Wiley-Interscience, (1982), New York.

Sudhakar Y., Dikshit A.K. Adsorbent selection for endosulfán removal from water environment. *J. Environ. Sci. Health.*, (1999), 34: pp. 97-118.

Tejada M., Gómez I., Del Toro M. Use of organic amendments as a bioremediation strategy to reduce the bioavailability of chlorpyrifos insecticide in soils. Effects on soil biology. *Ecotox. Environ. Safe.*, (2011), 74: pp. 2075-2081.

Topp E., Vallaeyts T., Soulas G. Pesticides Microbial Degradation and Effects on Microorganisms. In: *Modern Soil Microbiology*, Van Elsas, J.D., J.T. Trevors and E.M.H. Wellington (Eds.). Marcel Dekker, Inc, New York, USA (1997), pp. 547-575.

Tunç H., Tanacı., Aksu Z. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. *J. Hazard. Mater.*, 163 (2009), pp. 187-198.

US Environmental Protection Agency (USEPA). Soil incineration at baird and McGuire. EPA/540/M-90/008, Tech Trends, N°1, (1990).

US Environmental Protection Agency (USEPA). Site demo program technologies in ATTIC. EPA 542/N-92/003, Tech Trends, N°9, (1992).

US Environmental Protection Agency (USEPA). Guía del ciudadano: Técnicas de tratamiento innovadoras para suelos contaminados, fango residual, sedimentos y detritos. EPA 542-F-96-017, (1996).

US Environmental Protection Agency. Guía para el ciudadano: Incineración. EPA 542-F-01-018S, (2003).

Usero, J. (2009). Ejecución del Plan de Policía de Aguas del Litoral Andaluz, (2008). Análisis de Sustancias Prioritarias en Aguas. Segundo Informe Parcial. Consejería de Medio Ambiente, Sevilla.

Usero, J. (2007). Ejecución del Plan de Policía de Aguas del Litoral Andaluz, (2006). Análisis de Sustancias Prioritarias en Aguas. Consejería de Medio Ambiente, Sevilla.

Valverde Garcia A., Socias Viciano M., Gozález Pradas E., and Villafranca Sánchez M. Adsorption of chlorpyrifos on Almeria soils. *Sci. Total. Environ.* (1992) 123/124, pp. 541-549

Villaverde J., Maqueda C., Morillo E. Effect of the simultaneous addition of β -cyclodextrin and the herbicide norflurazon on its adsorption and movement in soils. *J. Agric. Food Chem.*, (2006), 54: pp. 4766-4772.

Vryzas Z., Papadakis E.N., Vassiliou G., Papadopoulou-Mourkidou E. Occurrence of pesticides in transboundary aquifers of north-eastern Greece. *Sci. Total. Environ.*, (2012), 441 (15), pp. 41-48.

Walker A & Thompson J.A. The degradation of simazine, linuron and propyzamide in different soils. *Weed Res.* (1977), 17: pp. 399-405.

Walker A., Cotterill E.G., Welch S.J. Adsorption and degradation of chlorosulfuron and metsulfuron-methyl in soils from different depths. *Weed Res.*, (1989), 29: pp. 375-383.

Walker S.R. & Blancklow W.M. Adsorption and degradation of triazine herbicides in soil used for lupin production in Western Australia: Laboratory studies and simulation model. *Aust. J. Soil. Res.*, (1994), 32: pp. 1189-1205.

Wang L.H., Lin C.I. Adsorption of lead (II) ion from aqueous solution using rice hull ash. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008), pp. 4891-4897.

Wankasi M. Sorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} ions from aqueous solution by chloride complexation. *Soil & Sediment Contamination J.*, (2006), 11 (6): pp. 841-859.

Wauchope R.D. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields. A review. *J. Environ. Qual.*, (1978), 7: pp. 459-472.

Weber W.J, Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. San. Eng. Div.*, Proc. ASCE. (1963), 89: pp. 31-59.

Weber J.B. Ionization and adsorption-desorption of tricyclazoles by soil organic matter, montmorillonite clay and Cape Fear sandy loam soil. *J Agric Food Chem* (1982), 30: pp. 584-588.

Weber J.B. Physicochemical and mobility studies with pesticides. In: Leng ML, Leovey EMK, Zubkoff PL, editors. *Agrochemical Environmental Fate—State of the Art*. Lewis Publishers, CRC Press Inc; (1995), p.p. 99-115.

Worrall F., Parker A., Rae J.E., Johnson A.C. A study of suspended and colloidal matter in the leachate from lysimeters and its role in pesticide transport. *J. Environ. Qual.*, (1999), 28: pp. 595-604.

Youbin S.I., Jing Z., Shenqiang W., Ligan Z., Dongmei Z. Influence of organic amendment on the adsorption and leaching of ethamet sulfuron-methyl in acidic soils in China. *Geoderma*, (2006), 130: pp. 66-76. (1 vez)

Zafar M.N., Nadeem R., Hanif M.A. Biosorption of nickel from protonated rice bran. *J. Hazard. Mater.*, (2007), Volume 143, Issues 1–2, pp. 478-485.

Zequn L., Xiaomin Y., Mary D., Danong Z., Dongsheng W., Min Y., Jiuhui Q. Removal of bentazone from micro-polluted water using MIEX resin: Kinetics, equilibrium, and mechanism. *J. Environ. Sci.*, Volume 23, Issue 3, March (2011), pp. 381-387.

Zhang H., Lin K., Wang H. & Gan J. Effect of *Pinus radiata* derived biochars on soil sorption and desorption of phenanthrene. *Environ. Pollut.* 158, (9) (2010), pp. 2821-2825.

Zhang Q., Zhao L., Dong Y., Huang G. Sorption of norfloxacin onto humic acid extracted from weathered coal. *J. Environ. Manage.*, (2012), 102: pp. 165-172.

Zhou J.L., Rowland S.J., Mantoura R.F.C. Influence of the nature of particulate organic matter on the sorption of cypermethrin: implications on KOC correlations. *Environ. Int.*, Volume 21, Issue 2, (1995), pp. 187-195.

Ziegler D., Heduit M. Engrais de ferme-Valeur fertilisante. Gestion environment. Institut Technique du Porc (1991), 35 p.

Zsolnay A. Effect of an organic fertilizer on the transport of the herbicide atrazine in soil. *Chemosphere* (1992), 24 (5): pp. 663-669.

ÍNDICES DE TABLAS Y FIGURAS

Tesis: Desarrollo de métodos para la reducción de la contaminación por plaguicidas en aguas subterráneas mediante la adición de residuos orgánicos a los suelos Usuario

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Factores que influyen en la persistencia de los pesticidas en los suelos	23
Tabla 2. Clasificación de la degradabilidad en el suelo (transformaciones biológicas y físico-químicas)	31
Tabla 3. Capacidad de cambio catiónico (CCC) y superficie específica de algunos componentes de la fracción coloidal inorgánica del suelo (Bailey y White, 1964)	47
Tabla 4. Tipos de adsorción y características de cada una de ellas	50
Tabla 5. Mecanismos de adsorción relacionados con los cambios de Entalpía y Entropía	50
Tabla 6. Mercado español de productos fitosanitarios; venta de productos por grupos	74
Tabla 7. Características físico-químicas de los pesticidas en estudio	88
Tabla 8. Producción de residuos según origen de actividad (toneladas anuales)	89
Tabla 9. Concentraciones máximas de metales pesados que pueden contener los lodos para su aplicación como material fertilizante en la agricultura (Real Decreto 1310/1990)	91
Tabla 10. Constituyentes del orujillo	96
Tabla 11. Tiempo de retención e iones empleados con el método SIM.....	111
Tabla 12. Porcentajes de recuperación de los pesticidas estudiados por extracción en fase sólida del suelo y del suelo enmendado con 10% de residuo orgánico.....	112
Tabla 13. Porcentajes de recuperación de los pesticidas de la fase líquida por extracción L/L mediante los métodos de extracción 1 (A) y 1(B) y método 2	113
Tabla 14. Dosis de pesticida aplicado en cada columna	127
Tabla 15. Contenido en carbono orgánico total (%), superficie específica (m^2g^{-1}) y pH del suelo y de los distintos residuos orgánicos	132
Tabla 16: Contenido elemental (%) de los residuos estudiados.....	133
Tabla 17. Coeficiente de correlación (r) entre los valores de K_f y COT (%) para la adsorción de los pesticidas en el suelo y suelo enmendado con los residuos orgánicos.....	161
Tabla 18: Coeficiente de correlación entre las constantes de adsorción lineal y el porcentaje de pesticida en los lixiviados acumulado al final del estudio de lixiviación.....	202

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Interacciones entre los pesticidas y el medio ambiente.....	20
Figura 2. Esquema de los principales procesos que afectan a los plaguicidas	22
Figura 3. Pérdidas de plaguicidas por procesos de escorrentía.....	32
Figura 4. Transporte facilitado de plaguicidas en el suelo.....	36
Figura 5. (a) Tramo lineal de la estructura química de un ácido húmico propuesta por Steven- venson (1982), (b) Configuración del polímero en solución acuosa según Oades (1989).....	44
Figura 6. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de Giles et al., (1960).....	54
Figura 7. Penetración de los pesticidas y comportamiento en los seres vivos.....	62
Figura 8.1. Estructura molecular de la atrazina	76
Figura 8.2. Estructura molecular del lindano.....	77
Figura 8.3. Estructura molecular del alacloro	78
Figura 8.4. Estructura molecular del clorpirifos.....	79
Figura 8.5. Estructura molecular del clorfenvinfos.....	80
Figura 8.6. Estructuras moleculares del endosulfán y de sus dos isómeros.....	81
Figura 8.7. Estructura molecular del endosulfán sulfato.....	81
Figura 8.8. Estructura molecular de la trifluralina	83
Figura 8.9. Estructura molecular de la simazina	84
Figura 8.10. Estructura molecular del ciproconazol	85
Figura 8.11. Estructura molecular del tetraconazol.....	86
Figura 9. Balance de masas del proceso de la industria del aceite. Producción del orujillo	94
Figura 10. Esquema del proceso de obtención de ecoproteína	101
Figura 11. Columnas de suelo y suelo enmendado	126
Figura 12. Diagrama textural USDA	131
Figura 13. Capacidad de adsorción media en las matrices orgánicas estudiadas y el suelo, pa- ra la mezcla de los 10 pesticidas estudiados.....	134
Figura 14. Capacidad de adsorción de las matrices orgánicas y el suelo en función de la dosis de adsorbente empleada	136
Figura 15. Adsorción de los pesticidas estudiados en los residuos orgánicos y el suelo, con una dosis de residuo de 600 mg.....	137
Figura 16. Capacidad de adsorción media en los residuos orgánicos y el suelo para la mezcla de pesticidas, en función del tiempo de contacto	140
Figura 17. Curvas cinéticas para la adsorción de los pesticidas estudiados en los residuos or- gánicos y el suelo	142
Figura 18. Representación del modelo cinético de Ho y McKay para la adsorción de los pesti- cidas estudiados sobre los residuos orgánicos y el suelo	145
Figura 19. Representación de la ecuación de Morris-Weber para la adsorción de los pesticidas sobre los distintos residuos orgánicos y el suelo	150

Figura 20. Isotermas de adsorción representadas como el logaritmo de la concentración adsorbida Q_e ($\log \mu\text{g g}^{-1}$) frente el logaritmo de la concentración en la fase líquida C_e ($\log \mu\text{g L}^{-1}$) obtenido para los pesticidas estudiados cuando se tienen en contacto con el suelo y con el suelo enmendado con 2, 5 y 10 % de residuo orgánico.....	158
Figura 21. Isotermas de adsorción, presentadas como el logaritmo de la concentración adsorbida Q_e ($\log \mu\text{g g}^{-1}$) frente el logaritmo de la concentración en la fase líquida C_e ($\log \mu\text{g L}^{-1}$) obtenido para el suelo y suelo enmendado con 10% de los residuos orgánicos estudiados...	166
Figura 22. Isotermas de adsorción de los pesticidas sobre los diferentes residuos orgánicos y el suelo	169
Figura 23. Isotermas de adsorción Freundlich, representadas como el logaritmo de la concentración adsorbida Q_e ($\log \mu\text{g g}^{-1}$) frente al logaritmo de la concentración en la fase líquida C_e ($\log \mu\text{g L}^{-1}$).....	172
Figura 24. Curvas de rotura de para los distintos residuos orgánicos estudiados	185
Figura 25. Día del punto de rotura para la lixiviación de los pesticidas.....	186
Figura 26. Curvas de elución acumulada	192
Figura 27. Volumen de riego empleado hasta el equilibrio de lixiviación	198

ANEXO

Tesis: Desarrollo de métodos para la reducción de la contaminación por plaguicidas en aguas subterráneas mediante la adición de residuos orgánicos a los suelos

ANEXO DE TABLAS

Tabla 1. Constantes cinéticas obtenidas para cada uno de los pesticidas y residuos orgánicos para los modelos cinéticos de primer y segundo orden

Pesticida	Q _e _{exp}	LANGERGEN (PRIMER ORDEN)							HO Y MCKAY (SEGUNDO ORDEN)						
		Q _e _{est}			K ₁			R ²	Q _e _{est}			K ₂			R ²
		Q _e _{est}	Res ₁	Res ₂	K ₁	Res ₁	Res ₂		Q _e _{est}	Res ₁	Res ₂	K ₂	Res ₁	Res ₂	
COMPOST DE LODOS															
Lindano	11,8	4,42	4,28	4,28	0,030	0,028	0,035	0,96	12,9	12,9	12,9	0,010	0,010	0,010	1,00
Atrazina	4,43	4,75	4,55	4,94	0,019	0,019	0,019	0,99	6,69	6,70	6,62	0,003	0,004	0,004	0,91
Simazina	3,19	3,83	4,08	3,87	0,019	0,022	0,018	0,96	3,94	3,93	3,90	0,006	0,006	0,006	0,99
Alacloro	4,69	2,82	2,78	2,80	0,030	0,029	0,031	0,95	5,25	5,29	5,21	0,016	0,015	0,018	1,00
Clorpirifos	15,6	0,53	0,49	0,54	0,027	0,026	0,026	0,90	15,6	15,6	15,6	0,109	0,109	0,112	1,00
Tetraconazol	14,7	2,19	2,17	2,66	0,022	0,024	0,034	0,91	16,1	15,8	16,4	0,011	0,012	0,009	1,00
Clorfenvinfos	5,37	1,59	1,62	1,57	0,021	0,020	0,023	0,90	5,74	5,75	5,74	0,024	0,023	0,026	1,00
Ciproconazol	16,5	10,8	11,2	10,4	0,010	0,010	0,009	0,90	17,5	17,6	17,4	0,002	0,002	0,003	0,99
Endosulfán-Sulfato	13,4	2,32	2,46	2,18	0,075	0,073	0,077	0,99	13,4	13,4	13,4	0,152	0,136	0,171	1,00
Trifluralina	16,4	0,35	0,38	0,32	0,044	0,044	0,044	0,90	16,4	16,4	16,4	0,212	0,205	0,220	1,00
CASCARILLA DEL ARROZ															
Lindano	13,2	4,43	4,52	4,41	0,019	0,021	0,017	0,98	13,8	13,6	13,9	0,009	0,010	0,008	1,00
Atrazina	6,29	4,13	4,34	3,94	0,032	0,032	0,033	0,90	7,15	6,54	7,21	0,006	0,004	0,007	1,00
Simazina	8,64	2,36	2,65	1,98	0,095	0,094	0,098	0,94	8,66	8,66	8,65	0,200	0,169	0,244	1,00
Alacloro	5,95	2,58	2,87	2,54	0,025	0,031	0,031	0,98	6,31	6,20	6,43	0,019	0,020	0,018	1,00
Clorpirifos	14,8	0,66	0,64	0,72	0,021	0,019	0,025	0,95	14,8	14,8	14,8	0,099	0,091	0,108	1,00
Tetraconazol	12,4	2,15	2,27	2,11	0,017	0,022	0,015	0,99	12,7	12,7	12,8	0,020	0,019	0,020	1,00
Clorfenvinfos	10,7	4,36	4,91	4,06	0,018	0,022	0,017	0,97	11,4	11,1	11,6	0,009	0,010	0,008	1,00
Ciproconazol	11,3	4,07	4,30	3,52	0,041	0,039	0,043	0,84	11,5	11,5	11,4	0,023	0,020	0,027	1,00
Endosulfán-Sulfato	14,2	1,39	1,70	1,26	0,024	0,032	0,020	0,95	14,4	14,3	14,5	0,039	0,043	0,036	1,00
Trifluralina	14,8	0,30	0,42	0,26	0,025	0,027	0,022	0,98	14,9	14,9	14,9	0,219	0,212	0,227	1,00

Notas: Q_e_{exp} : valores experimentales de Q_e (µg de pesticida adsorbidos por gramo de adsorbente; µg g⁻¹). Q_e_{est} : valores estimados a partir de cada uno de los modelos cinéticos de Q_e (µg de pesticida adsorbidos por gramo de adsorbente; µg g⁻¹). K₁ (min⁻¹): Constante cinética de Langergan. K₂ (g µg⁻¹ min⁻¹): constante cinética de Ho y McKay.

ANEXO DE TABLAS

Tabla 1 (continuación)

Pesticida	LANGERGEN (PRIMER ORDEN)								HO Y MCKAY (SEGUNDO ORDEN)						
	Q _e _{exp}	Q _e _{est}			K ₁			R ²	Q _e _{est}			K ₂			R ²
		Q _e _{est}	Res ₁	Res ₂	K ₁	Res ₁	Res ₂		Q _e _{est}	Res ₁	Res ₂	K ₂	Res ₁	Res ₂	
CÁSCARA DE PIPA															
Lindano	13,2	0,79	0,92	0,94	0,016	0,016	0,018	0,92	13,3	13,2	13,3	0,054	0,050	0,058	1,00
Atrazina	3,67	1,74	1,77	2,00	0,029	0,026	0,038	0,88	3,77	3,78	3,77	0,045	0,038	0,053	1,00
Simazina	3,88	1,55	1,90	1,20	0,046	0,049	0,043	0,97	3,94	3,94	3,93	0,081	0,067	0,100	1,00
Alacloro	5,55	1,69	1,80	1,60	0,021	0,02	0,023	0,96	5,67	5,65	5,7	0,033	0,031	0,035	1,00
Clorpirifos	15,0	-	-	-	-	-	-	-	15,0	15,0	15,0	-	-	-	1,00
Tetraconazol	12,4	1,37	1,49	1,23	0,023	0,025	0,020	0,96	12,6	12,6	12,7	0,037	0,036	0,037	1,00
Clorfenvinfos	12,5	3,50	3,97	2,71	0,0300	0,03	0,027	0,93	12,9	12,9	13	0,018	0,014	0,019	1,00
Ciproconazol	11,3	2,17	2,20	2,10	0,018	0,019	0,016	0,79	11,5	11,5	11,6	0,023	0,021	0,024	1,00
Endosulfán-Sulfato	8,81	-	-	-	-	-	-	-	8,81	8,81	8,81	88,4	44,1	113	1,00
Trifluralina	15,2	0,03	0,03	0,03	0,018	0,018	0,017	0,92	15,2	15,2	15,2	1,70	1,83	1,59	1,00
ORUJILLO															
Lindano	14,0	3,99	4,36	3,75	0,025	0,029	0,022	0,94	14,2	14,2	14,2	0,017	0,016	0,018	1,00
Atrazina	4,03	3,13	3,2	3,07	0,054	0,052	0,055	0,93	4,09	4,10	4,09	0,046	0,044	0,048	1,00
Simazina	8,55	1,39	1,33	1,46	0,016	0,016	0,016	0,88	8,81	8,73	8,88	0,026	0,028	0,024	1,00
Alacloro	5,68	2,02	2,12	1,91	0,020	0,020	0,020	0,90	5,82	5,83	5,82	0,026	0,024	0,029	1,00
Clorpirifos	15,4	-	-	-	-	-	-	-	15,4	15,4	15,4	3,21	2,62	4,15	1,00
Tetraconazol	7,66	1,18	1,34	1,07	0,025	0,031	0,021	0,97	7,81	7,80	7,83	0,048	0,047	0,05	1,00
Clorfenvinfos	13,2	4,56	5,09	3,98	0,021	0,023	0,019	0,91	13,5	13,5	13,4	0,013	0,011	0,014	1,00
Ciproconazol	7,35	2,41	2,43	2,40	0,017	0,019	0,015	0,88	7,90	7,88	7,92	0,014	0,014	0,015	1,00
Endosulfán-Sulfato	14,5	2,12	2,01	1,93	0,088	0,077	0,090	0,99	14,5	14,5	14,5	0,219	0,187	0,264	1,00
Trifluralina	16,0	0,41	0,43	0,40	0,030	0,028	0,031	0,94	16,0	16,0	16,0	0,232	0,218	0,248	1,00

Notas: Q_e_{exp} : valores experimentales de Q_e (µg de pesticida adsorbidos por gramo de adsorbente; µg g⁻¹). Q_e_{est} : valores estimados a partir de cada uno de los modelos cinéticos de Q_e (µg de pesticida adsorbidos por gramo de adsorbente; µg g⁻¹). K₁ (min⁻¹): Constante cinética de Langergen. K₂ (g µg⁻¹ min⁻¹): constante cinética de Ho y McKay.

ANEXO DE TABLAS

Tabla 1 (continuación)

Pesticida	Q _e _{exp}	LANGERGEN (PRIMER ORDEN)							HO Y MCKAY (SEGUNDO ORDEN)						
		Q _e _{est}			K ₁			R ²	Q _e _{est}			K ₂			R ²
		Q _e _{est}	Res 1	Res2	K ₁	Res 1	Res2		Q _e _{est}	Res 1	Res2	K ₂	Res 1	Res2	
ESTIÉRCOL DE POLLO															
Lindano	13,0	4,22	4,47	4,05	0,032	0,031	0,035	0,99	13,9	13,4	14,4	0,012	0,014	0,011	1,00
Atrazina	4,46	3,79	3,71	3,88	0,012	0,013	0,012	0,86	5,51	5,13	8,5	0,005	0,006	0,004	0,99
Simazina	4,22	2,59	2,61	2,55	0,012	0,015	0,010	0,87	8,90	9,94	10,7	0,005	0,005	0,004	0,87
Alacloro	4,85	2,40	2,52	2,36	0,020	0,024	0,018	0,97	5,42	5,24	5,60	0,015	0,017	0,014	1,00
Clorpirifos	14,8	1,46	1,49	0,94	0,112	0,103	0,107	0,97	14,8	14,8	14,8	0,445	0,378	0,539	1,00
Tetraconazol	5,72	1,03	1,20	0,88	0,026	0,029	0,023	0,98	5,87	5,77	5,96	0,055	0,068	0,046	1,00
Clorfenvinfos	12,4	4,75	5,36	4,16	0,030	0,029	0,032	0,97	13,3	12,6	14,0	0,011	0,013	0,009	1,00
Ciproconazol	4,74	2,36	2,59	2,11	0,016	0,017	0,014	0,91	5,49	5,41	5,58	0,012	0,011	0,012	1,00
Endosulfán-Sulfato	13,3	0,92	1,02	0,82	0,027	0,028	0,026	0,84	13,5	13,5	13,4	0,053	0,051	0,055	1,00
Trifluralina	15,0	0,78	0,78	0,79	0,031	0,031	0,030	0,96	15,1	15,1	15,2	0,089	0,109	0,075	1,00
ECOPROTEÍNA															
Lindano	14,9	0,88	0,82	1,03	0,012	0,016	0,008	0,93	15,2	15,1	15,2	0,034	0,032	0,035	1,00
Atrazina	9,35	2,36	2,36	2,36	0,020	0,020	0,020	0,91	9,81	9,79	9,79	0,016	0,017	0,018	1,00
Simazina	7,54	-	-	-	-	-	-	-	7,54	7,54	7,54	1,79	1,45	2,25	1,00
Alacloro	6,49	1,96	1,95	2,03	0,028	0,026	0,031	0,99	8,87	8,88	8,87	0,009	0,008	0,009	0,97
Clorpirifos	12,5	2,77	2,88	2,66	0,032	0,032	0,033	0,91	12,6	12,6	12,6	0,036	0,033	0,038	1,00
Tetraconazol	6,54	1,83	1,91	1,81	0,051	0,050	0,053	0,90	6,57	6,57	6,57	0,093	0,085	0,101	1,00
Clorfenvinfos	15,6	11,7	13,2	12,8	0,055	0,056	0,057	0,88	15,8	15,8	15,9	0,013	0,012	0,012	1,00
Ciproconazol	6,54	15,5	15,7	16,4	0,132	0,128	0,141	0,56	6,63	6,65	6,62	0,033	0,027	0,039	1,00
Endosulfán-Sulfato	11,8	0,26	0,27	0,28	0,072	0,064	0,078	0,98	11,8	11,8	11,8	1,395	1,136	1,549	1,00
Trifluralina	13,1	0,03	0,04	0,03	0,024	0,031	0,022	0,97	13,7	13,7	13,7	0,033	0,033	0,033	1,00

Notas: Q_e_{exp} : valores experimentales de Q_e (µg de pesticida adsorbidos por gramo de adsorbente; µg g⁻¹). Q_e_{est} : valores estimados a partir de cada uno de los modelos cinéticos de Q_e (µg de pesticida adsorbidos por gramo de adsorbente; µg g⁻¹). K₁ (min⁻¹): Constante cinética de Langergan. K₂ (g µg⁻¹ min⁻¹): constante cinética de Ho y McKay.

ANEXO DE TABLAS

Tabla 1 (continuación)

Pesticida	Q _e _{exp}	LANGERGEN (PRIMER ORDEN)							HO Y MCKAY (SEGUNDO ORDEN)						
		Q _e _{est}			K ₁			R ²	Q _e _{est}			K ₂			R ²
		Q _e _{est}	Res 1	Res2	K ₁	Res 1	Res2		Q _e _{est}	Res 1	Res2	K ₂	Res 1	Res2	
SERRÍN															
Lindano	15,2	-	-	-	-	-	-	-	15,2	15,2	15,2	-	-	-	-
Atrazina	5,38	1,98	2,02	1,93	0,013	0,012	0,013	0,92	5,49	5,50	5,49	0,024	0,023	0,026	1,00
Simazina	3,91	0,37	0,34	0,43	0,045	0,040	0,053	0,87	3,91	3,91	3,91	0,387	0,363	0,415	1,00
Alacloro	5,20	0,72	0,70	0,73	0,014	0,015	0,013	0,88	5,29	5,27	5,31	0,055	0,054	0,056	1,00
Clorpirifos	14,5	3,31	3,28	3,37	0,028	0,027	0,029	0,75	14,6	14,6	14,6	0,022	0,021	0,023	1,00
Tetraconazol	6,23	0,25	0,24	0,25	0,016	0,017	0,015	0,99	6,31	6,31	6,32	0,121	0,12	0,122	1,00
Clorfenvinfos	14,0	2,20	2,58	1,58	0,024	0,030	0,018	0,78	14,9	14,9	15,0	0,014	0,012	0,015	1,00
Ciproconazol	6,54	-	-	-	-	-	-	-	6,54	6,54	6,54	-	-	-	-
Endosulfán-Sulfato	13,5	2,25	2,61	1,99	0,031	0,036	0,028	0,96	13,7	13,7	13,7	0,036	0,035	0,037	1,00
Trifluralina	14,1	0,05	0,05	0,05	0,023	0,023	0,023	0,97	14,1	14,1	14,1	1,44	1,41	1,48	1,00
COMPOST DE RSU															
Lindano	13,1	14,5	14,4	16,1	0,045	0,042	0,053	0,94	14,1	14,4	13,9	0,004	0,003	0,006	0,99
Atrazina	3,79	4,15	3,7	5,34	0,010	0,007	0,012	0,89	4,85	4,99	4,78	0,003	0,003	0,004	0,97
Simazina	8,43	10,2	10,5	9,78	0,017	0,017	0,017	0,96	12,5	13,4	12,0	0,002	0,002	0,002	0,99
Alacloro	3,04	4,15	4,26	3,99	0,025	0,024	0,026	0,98	6,70	6,79	6,65	0,005	0,004	0,005	0,87
Clorpirifos	15,4	5,58	6,00	5,63	0,019	0,025	0,015	0,77	16,2	16,1	16,2	0,007	0,007	0,007	1,00
Tetraconazol	5,82	2,67	2,83	2,47	0,039	0,040	0,037	0,89	6,22	5,97	6,48	0,022	0,027	0,018	1,00
Clorfenvinfos	11,9	9,09	10,4	8,18	0,036	0,042	0,033	0,85	13,8	13,9	13,7	0,004	0,004	0,005	1,00
Ciproconazol	6,31	5,52	5,48	5,67	0,020	0,018	0,022	0,96	6,79	6,86	6,75	0,006	0,005	0,007	1,00
Endosulfán-Sulfato	14,6	2,57	3,75	2,30	0,030	0,045	0,025	0,69	16,1	15,7	15,7	0,004	0,007	0,007	0,95
Trifluralina	16,0	2,14	2,48	1,76	0,058	0,059	0,056	0,86	16,1	16,1	16,1	0,047	0,037	0,059	1,00

Notas: Q_e_{exp} : valores experimentales de Q_e (µg de pesticida adsorbidos por gramo de adsorbente; µg g⁻¹). Q_e_{est} : valores estimados a partir de cada uno de los modelos cinéticos de Q_e (µg de pesticida adsorbidos por gramo de adsorbente; µg g⁻¹). K₁ (min⁻¹): Constante cinética de Langergan. K₂ (g µg⁻¹ min⁻¹): constante cinética de Ho y McKay.

ANEXO DE TABLAS

Tabla 1 (continuación)

Pesticida	Q _e exp	LANGERGEN (PRIMER ORDEN)							HO Y MCKAY (SEGUNDO ORDEN)						
		Q _e est			K ₁			R ²	Q _e est		K ₂			R ²	
		Q _e est	Res 1	Res2	K ₁	Res 1	Res2		Res 1	Res2	K ₂	Res 1	Res2		
RESTOS DESMOTADORAS DE ALGODÓN															
Lindano	15,2	5,64	6,16	4,98	0,086	0,084	0,090	0,80	15,2	15,2	15,2	0,063	0,057	0,069	1,00
Atrazina	9,82	7,21	7,23	7,27	0,014	0,017	0,013	0,91	12,5	12,6	12,5	0,003	0,003	0,003	0,98
Simazina	10,5	9,69	12,6	8,06	0,036	0,046	0,030	0,88	11,2	11,1	11,2	0,006	0,006	0,007	1,00
Alacloro	9,72	2,46	3,31	2,61	0,020	0,026	0,014	0,86	11,7	11,7	11,6	0,008	0,008	0,008	0,99
Clorpirifos	16,1	2,39	2,51	2,28	0,015	0,016	0,013	0,88	16,6	16,6	16,6	0,014	0,013	0,014	1,00
Tetraconazol	6,54	0,09	0,09	0,09	0,000	0,000	0,000	0,99	6,54	6,54	6,54	0,567	0,566	0,568	1,00
Clorfenvinfos	12,0	3,91	3,67	4,26	0,020	0,019	0,023	0,97	13,7	13,7	13,7	0,007	0,007	0,007	1,00
Ciproconazol	6,54	3,59	3,28	2,58	0,086	0,072	0,068	0,98	6,57	6,57	6,56	0,110	0,094	0,131	1,00
Endosulfán-Sulfato	15,8	3,15	3,68	2,56	0,047	0,050	0,044	0,90	16,0	15,9	16,1	0,038	0,044	0,033	1,00
Trifluralina	16,1	-	-	-	-	-	-	-	16,1	16,1	16,1	0,569	0,522	0,625	1,00
SUELO															
Lindano	13,2	2,63	2,54	2,98	0,030	0,028	0,037	1,00	13,8	13,8	13,3	0,017	0,01	0,023	1,00
Atrazina	4,96	6,56	5,99	8,64	0,014	0,010	0,018	0,96	9,05	9,67	9,94	0,002	0,002	0,001	0,96
Simazina	4,85	2,53	2,84	2,82	0,023	0,020	0,026	1,00	5,05	5,06	5,05	0,021	0,018	0,024	1,00
Alacloro	5,2	3,56	3,66	2,97	0,030	0,030	0,034	0,99	6,47	6,6	6,35	0,01	0,009	0,011	0,99
Clorpirifos	8,18	0,14	0,15	0,14	0,026	0,028	0,029	1,00	8,21	8,2	8,23	0,291	0,388	0,233	1,00
Tetraconazol	12,4	1,12	1,11	1,36	0,022	0,024	0,034	1,00	13,1	12,9	13,2	0,02	0,024	0,018	1,00
Clorfenvinfos	7,70	5,55	5,64	5,5	0,021	0,020	0,023	0,99	9,30	9,36	9,25	0,005	0,005	0,005	0,99
Ciproconazol	11,3	5,13	5,34	4,92	0,010	0,010	0,009	1,00	11,7	11,7	11,7	0,006	0,006	0,007	1,00
Endosulfán-Sulfato	8,49	0,93	0,99	0,87	0,075	0,073	0,077	1,00	8,50	8,50	8,50	0,386	0,346	0,435	1,00
Trifluralina	10,2	0,15	0,16	0,14	0,044	0,044	0,046	1,00	10,3	10,3	10,3	0,514	0,495	0,534	1,00

Notas: Q_eexp : valores experimentales de Q_e (µg de pesticida adsorbidos por gramo de adsorbente; µg g⁻¹). Q_eest : valores estimados a partir de cada uno de los modelos cinéticos de Q_e (µg de pesticida adsorbidos por gramo de adsorbente; µg g⁻¹). K₁ (min⁻¹): Constante cinética de Langergan. K₂ (g µg⁻¹ min⁻¹): constante cinética de Ho y McKay.

ANEXO DE TABLAS

Tabla 2. Constantes cinéticas obtenidas a partir del modelo de difusión intrapartícula de Weber-Morris.

	MORRIS-WEBER																				
	K _i			X _i			R ²	K _i			X _i			R ²	K _i			X _i			R ²
	K _i	Res 1	Res2	X _i	Res 1	Res2		K _i	Res 1	Res2	X _i	Res 1	Res2		K _i	Res 1	Res2	X _i	Res 1	Res2	
	COMPOST DE LODOS						CASCARILLA DEL ARROZ						CÁSCARA DE PIPA								
Lindano	0,255	0,262	0,248	8,26	8,13	8,39	0,68	0,242	0,241	0,154	9,32	9,21	13,5	0,81	0,053	0,056	0,051	12,3	12,2	12,4	0,70
Atrazina	0,285	0,285	0,279	0,16	0,29	0,32	0,89	0,252	0,254	0,249	2,71	2,54	2,87	0,47	0,111	0,120	0,103	2,04	1,90	2,17	0,36
Simazina	0,186	0,191	0,187	0,10	0,03	0,04	0,83	0,043	0,048	0,039	8,01	7,95	8,08	0,40	0,068	0,077	0,060	2,89	2,76	3,03	0,43
Alacloro	0,143	0,145	0,143	2,61	2,56	2,64	0,72	0,123	0,112	0,134	4,05	4,10	3,99	0,78	0,090	0,101	0,080	4,11	3,94	4,29	0,62
Clorpirifos	0,030	0,029	0,033	15,1	15,1	15,1	0,64	0,031	0,033	0,028	14,3	14,2	14,3	0,76	0,000	0,000	0,000	15,0	15,0	15,0	0,00
Tetraconazol	0,172	0,159	0,184	12,5	12,6	12,5	0,86	0,117	0,119	0,115	10,5	10,4	10,6	0,86	0,075	0,084	0,067	11,3	11,1	11,4	0,69
Clorfenvinfos	0,100	0,103	0,097	3,90	3,84	3,96	0,72	0,243	0,253	0,234	6,80	6,53	7,08	0,80	0,192	0,158	0,225	9,70	8,74	10,7	0,44
Ciproconazol	0,633	0,653	0,612	5,37	5,03	5,71	0,80	0,222	0,234	0,210	8,05	7,84	8,27	0,44	0,147	0,167	0,127	9,05	8,73	9,36	0,48
Endosulfán-Sulfato	0,055	0,058	0,052	12,6	12,6	12,7	0,40	0,074	0,075	0,074	13,1	13,0	13,1	0,72	0,000	0,000	0,000	8,81	8,80	8,81	0,13
Trifluralina	0,020	0,020	0,020	16,1	16,1	16,1	0,50	0,014	0,016	0,013	14,6	14,6	14,6	0,73	0,002	0,002	0,002	15,1	15,1	15,1	0,72
	ORUJILLO						ESTIÉRCOL DE POLLO						ECOPROTEÍNA								
Lindano	0,215	0,219	0,210	10,6	10,5	10,8	0,59	0,207	0,204	0,211	10,1	9,93	10,3	0,71	0,058	0,056	0,060	14,0	14,0	14,0	0,92
Atrazina	0,088	0,091	0,084	2,68	2,63	2,74	0,55	0,245	0,231	0,259	0,47	0,52	0,42	0,82	0,139	0,139	0,139	7,23	7,23	7,23	0,65
Simazina	0,078	0,075	0,082	7,28	7,28	7,27	0,86	0,391	0,363	0,390	0,09	0,33	0,24	0,86	0,008	0,009	0,007	7,43	7,41	7,44	0,30
Alacloro	0,112	0,117	0,107	3,89	3,79	3,99	0,65	0,144	0,139	0,149	2,71	2,68	2,74	0,77	0,188	0,191	0,186	4,49	4,42	4,54	0,91
Clorpirifos	0,008	0,010	0,006	15,3	15,2	15,3	0,13	0,030	0,032	0,027	14,4	14,3	14,4	0,29	0,100	0,104	0,096	10,9	10,8	11,0	0,70
Tetraconazol	0,063	0,068	0,058	6,71	6,62	6,80	0,68	0,051	0,052	0,050	4,95	4,89	5,00	0,73	0,053	0,056	0,053	5,72	5,68	5,74	0,54
Clorfenvinfos	0,257	0,299	0,216	9,12	8,52	9,73	0,58	0,260	0,289	0,231	8,68	7,99	9,36	0,60	0,252	0,298	0,297	11,6	10,9	11,0	0,62
Ciproconazol	0,161	0,165	0,156	4,91	4,79	5,03	0,69	0,160	0,171	0,149	2,33	2,10	2,55	0,81	0,129	0,138	0,123	4,57	4,42	4,69	0,51
Endosulfán-Sulfato	0,046	0,050	0,042	13,8	13,8	13,9	0,35	0,059	0,063	0,054	12,4	12,4	12,5	0,63	0,006	0,008	0,007	11,7	11,7	11,7	0,40
Trifluralina	0,021	0,023	0,020	15,7	15,6	15,7	0,51	0,040	0,039	0,042	14,4	14,4	14,4	0,56	0,026	0,027	0,027	13,0	12,9	12,9	0,62

NOTAS: xi (µg g-1): constante de Morris-Weber, proporcional al grosor de la capa límite. ki (µg g-1 min^{1/2}): constante de difusión intra-partícula.

ANEXO DE TABLAS

Tabla 2 (Continuación)

	MORRIS-WEBER																				
	K _i			X _i			R ²	K _i			X _i			R ²	K _i			X _i			R ²
	Ki	Res 1	Res2	X _i	Res 1	Res2		Ki	Res 1	Res2	X _i	Res 1	Res2		Ki	Res 1	Res2	X _i	Res 1	Res2	
	SERRÍN							COMPOST DE RSU							RESTOS DE DESMOTADORAS DE ALGODÓN						
Lindano	0,000	0,000	0,000	15,2	15,2	15,2	-	0,588	0,623	0,554	4,36	3,77	4,95	0,52	0,147	0,158	0,135	13,1	12,9	13,3	0,24
Atrazina	0,111	0,110	0,110	3,55	3,48	3,62	0,72	0,233	0,227	0,240	-0,43	-0,47	-0,39	0,87	0,439	0,449	0,429	2,91	2,67	3,14	0,97
Simazina	0,010	0,010	0,010	3,74	3,73	3,74	0,64	0,588	0,611	0,565	-0,86	-1,31	-0,42	0,88	0,381	0,425	0,338	4,57	3,91	5,23	0,63
Alacloro	0,043	0,040	0,040	4,49	4,46	4,51	0,82	0,280	0,279	0,280	-0,56	-0,64	-0,48	0,93	0,222	0,223	0,228	6,96	6,90	7,03	0,87
Clorpirifos	0,112	0,110	0,110	12,6	12,5	12,6	0,81	0,367	0,373	0,361	9,73	9,52	9,93	0,43	0,160	0,165	0,155	13,6	13,5	13,7	0,83
Tetraconazol	0,016	0,020	0,020	5,99	5,98	6,00	0,92	0,157	0,156	0,158	3,63	3,54	3,72	0,47	0,006	0,006	0,006	6,44	6,44	6,44	0,57
Clorfenvinfos	0,197	0,271	0,122	11,4	10,4	12,5	0,43	0,549	0,570	0,527	4,24	3,87	4,61	0,54	0,245	0,245	0,245	8,51	8,46	8,55	0,95
Ciproconazol	0,000	0,000	0,000	6,54	6,54	6,54	0,00	0,289	0,297	0,280	1,59	1,38	1,80	0,69	0,076	0,082	0,070	5,46	5,36	5,55	0,38
Endosulfán-Sulfato	0,115	0,120	0,110	11,8	11,7	12,0	0,54	0,330	0,345	0,316	10,2	10,0	10,4	0,22	0,112	0,113	0,111	14,2	14,1	14,2	0,55
Trifluralina	0,026	0,027	0,027	13,0	12,9	12,9	0,62	0,002	0,000	0,001	14,1	14,1	14,1	0,67	0,029	0,033	0,025	15,7	15,6	15,7	0,25
	SUELO																				
Lindano	0,152	0,156	0,147	11,1	11	11,2	0,68														
Atrazina	0,369	0,352	0,385	-1,16	-1,22	-1,11	0,92														
Simazina	0,130	0,145	0,116	2,80	2,55	3,04	0,63														
Alacloro	0,206	0,218	0,194	2,42	2,24	2,59	0,78														
Clorpirifos	0,009	0,009	0,009	8,05	8,04	8,05	0,66														
Tetraconazol	0,088	0,081	0,094	11,3	11,3	11,2	0,86														
Clorfenvinfos	0,350	0,359	0,340	2,56	2,37	2,75	0,72														
Ciproconazol	0,301	0,310	0,291	6,07	5,91	6,23	0,80														
Endosulfán-Sulfato	0,022	0,023	0,021	8,18	8,16	8,20	0,40														
Trifluralina	0,008	0,008	0,008	10,1	10,1	10,1	0,50														

NOTAS: xi (µg g-1): constante de Morris-Weber, proporcional al grosor de la capa límite. ki (µg g-1 min1/2): constante de difusión intra-partícula.

ANEXO DE TABLAS

Tabla 3. Parámetros de adsorción de los pesticidas estudiados en el suelo enmendado y sin enmendar.

	FREUNDLICH			LANGMUIR			k_d (L Kg ⁻¹)	K_{oc}	FREUNDLICH			LANGMUIR			k_d (L Kg ⁻¹)	K_{oc}
	n_f	k_f (L g ⁻¹)	R ²	Q_m	k	R ²			n_f	k_f (L g ⁻¹)	R ²	Q_m	k	R ²		
	ATRAZINA						LINDANO									
Suelo	0,82 ± 0,08	0,005 ± 0,001	0,90	0,62 ± 0,03	0,006 ± 0,002	0,85	1,55	212	0,80 ± 0,10	0,021 ± 0,004	0,88	0,84 ± 0,10	0,025 ± 0,009	0,77	12,6	1.727
2% C. Lodos	0,71 ± 0,09	0,013 ± 0,002	0,80	0,61 ± 0,11	0,015 ± 0,009	0,75	2,09	220	0,72 ± 0,10	0,053 ± 0,011	0,79	1,11 ± 0,23	0,047 ± 0,008	0,66	19,8	2.081
5% C. Lodos	0,82 ± 0,07	0,010 ± 0,002	0,97	1,36 ± 0,54	0,006 ± 0,001	0,92	3,65	284	0,79 ± 0,08	0,082 ± 0,015	1,00	1,86 ± 0,05	0,052 ± 0,009	0,57	36,1	2.809
10% C. Lodos	0,78 ± 0,08	0,022 ± 0,003	0,98	2,82 ± 0,91	0,005 ± 0,001	0,98	8,48	461	0,99 ± 0,08	0,087 ± 0,012	0,92	-2,46 ± 0,08	-0,020 ± 0,005	-	148	8.076
2% E. Pollo	0,83 ± 0,05	0,005 ± 0,001	0,91	0,73 ± 0,09	0,007 ± 0,001	0,81	2,55	238	1,03 ± 0,10	0,016 ± 0,003	0,87	2,63 ± 0,30	0,008 ± 0,003	0,96	24,1	2.246
5% E. Pollo	0,73 ± 0,06	0,017 ± 0,004	0,97	1,16 ± 0,08	0,009 ± 0,001	0,93	4,37	275	0,84 ± 0,10	0,074 ± 0,018	1,00	5,19 ± 0,10	0,012 ± 0,006	0,99	36,1	2.268
10% E. Pollo	0,65 ± 0,05	0,039 ± 0,004	0,92	1,29 ± 0,64	0,019 ± 0,006	0,84	8,58	350	0,88 ± 0,08	0,116 ± 0,023	0,98	19,0 ± 0,1	0,005 ± 0,004	0,99	93,1	3.796
2% Orujillo	0,87 ± 0,08	0,005 ± 0,001	0,97	1,46 ± 0,59	0,003 ± 0,001	0,98	2,21	131	0,80 ± 0,10	0,067 ± 0,010	0,99	4,00 ± 0,20	0,012 ± 0,001	0,99	36,1	2.133
5% Orujillo	1,00 ± 0,08	0,005 ± 0,001	1,00	13,6 ± 0,24	0,000 ± 0,000	1,00	4,89	156	0,74 ± 0,08	0,146 ± 0,031	0,91	-15,6 ± 0,1	-0,005 ± 0,001	0,89	76	2.421
10% Orujillo	0,72 ± 0,06	0,034 ± 0,002	0,97	2,27 ± 0,95	0,008 ± 0,002	0,95	8,06	146	0,68 ± 0,10	0,300 ± 0,052	0,97	9,26 ± 0,40	0,024 ± 0,002	0,97	129	2.349
	ALACLORO						CLORPIRIFOS									
Suelo	0,76 ± 0,10	0,007 ± 0,001	0,88	0,49 ± 0,08	0,010 ± 0,001	0,72	2,52	346	1,69 ± 0,20	0,026 ± 0,005	0,92	-4,44 ± 0,10	-0,010 ± 0,001	0,96	122	16.695
2% C. Lodos	0,78 ± 0,10	0,009 ± 0,002	0,92	0,82 ± 0,09	0,007 ± 0,001	0,94	2,92	307	1,53 ± 0,20	0,028 ± 0,005	0,93	-1,98 ± 0,10	-0,027 ± 0,002	0,95	183	19.266
5% C. Lodos	0,66 ± 0,08	0,024 ± 0,005	0,98	1,22 ± 0,20	0,009 ± 0,001	0,99	3,53	275	1,64 ± 0,30	0,047 ± 0,004	0,99	-1,70 ± 0,10	-0,050 ± 0,002	0,98	275	21.421
10% C. Lodos	0,67 ± 0,08	0,075 ± 0,008	0,83	2,18 ± 0,50	0,018 ± 0,002	0,77	28,4	1.545	1,28 ± 0,30	0,240 ± 0,040	0,51	-1,59 ± 0,08	-0,084 ± 0,005	0,40	887	48.246
2% E. Pollo	0,79 ± 0,08	0,008 ± 0,001	0,84	0,59 ± 0,09	0,011 ± 0,002	0,81	3,03	282	1,70 ± 0,20	0,018 ± 0,002	0,88	-1,41 ± 0,10	-0,033 ± 0,005	0,98	258	24.060
5% E. Pollo	0,82 ± 0,10	0,010 ± 0,002	0,84	0,68 ± 0,08	0,014 ± 0,002	0,77	3,45	217	1,38 ± 0,20	0,099 ± 0,010	0,98	-3,94 ± 0,08	-0,035 ± 0,002	0,92	294	18.502
10% E. Pollo	0,58 ± 0,10	0,080 ± 0,005	0,94	1,11 ± 0,09	0,044 ± 0,005	0,77	14,1	576	1,12 ± 0,10	0,385 ± 0,050	0,78	-4,21 ± 0,10	-0,063 ± 0,005	0,71	601	24.497
2% Orujillo	0,73 ± 0,10	0,015 ± 0,002	0,98	1,22 ± 0,20	0,006 ± 0,001	0,95	2,93	173	1,01 ± 0,10	0,079 ± 0,008	0,95	-21,1 ± 0,50	-0,004 ± 0,001	0,95	127	7.489
5% Orujillo	0,89 ± 0,09	0,010 ± 0,002	0,90	1,50 ± 0,24	0,006 ± 0,001	0,83	7,68	244	1,01 ± 0,20	0,220 ± 0,040	0,71	-2,68 ± 0,08	-0,046 ± 0,004	0,74	474	15.104
10% Orujillo	0,62 ± 0,09	0,081 ± 0,005	0,83	1,12 ± 0,18	0,055 ± 0,005	0,82	11,6	211	0,96 ± 0,20	0,936 ± 0,100	0,69	-3,62 ± 0,50	-0,112 ± 0,002	0,80	1937	35.142

n_f y K_f : constantes de adsorción de Freundlich, obtenidas como la pendiente y la intersección de la representación lineal de la ecuación de Freundlich respectivamente, correspondientes a la máxima capacidad de adsorción en multicapa y con la intensidad de la adsorción. Q_m y K : constantes de adsorción de Langmuir, donde Q_m ($\mu\text{g g}^{-1}$) es la máxima capacidad de adsorción relativa a la superficie total que puede ser cubierta, y K representa la entalpía de la adsorción (constante e independiente de la temperatura, relativa a la afinidad existente ente el adsorbente y el adsorbato). k_d : constante de adsorción lineal, calculada como Q_d/C_e . K_{oc} : constante de adsorción normalizada al contenido en carbono orgánico, calculada como $(K_d/\%COT)*100$. Valor medio \pm la desviación estándar experimental.

ANEXO DE TABLAS

Tabla 3. (continuación)

	FREUNDLICH			LANGMUIR			k_d	K_{oc}	FREUNDLICH			LANGMUIR			k_d	K_{oc}
	n_f	k_f (L g ⁻¹)	R ²	Q_m	k	R ²	(L Kg ⁻¹)		n_f	k_f (L g ⁻¹)	R ²	Q_m	k	R ²	(L Kg ⁻¹)	
	CLORFENVINFOS						ENDOSULFÁN SULFATO									
Suelo	0,90 ± 0,10	0,011 ± 0,002	0,89	0,95 ± 0,22	0,016 ± 0,004	0,64	8,49	1.163	0,97 ± 0,10	0,058 ± 0,008	0,82	1,49 ± 0,24	0,053 ± 0,009	0,74	91,2	12.490
2% C. Lodos	0,84 ± 0,10	0,027 ± 0,004	0,86	1,62 ± 0,34	0,019 ± 0,006	0,71	15,5	1.628	0,91 ± 0,10	0,105 ± 0,020	0,79	2,25 ± 0,31	0,058 ± 0,010	0,72	132	13.872
5% C. Lodos	0,84 ± 0,10	0,060 ± 0,006	0,99	8,52 ± 1,16	0,005 ± 0,001	0,99	29,9	2.333	1,12 ± 0,20	0,137 ± 0,020	1,00	-14,0 ± 2,1	-0,011 ± 0,002	0,99	204	15.905
10% C. Lodos	0,77 ± 0,10	0,197 ± 0,040	0,88	-32,0 ± 3,4	-0,003 ± 0,001	0,91	73,8	4.017	1,14 ± 0,20	0,297 ± 0,050	0,86	-0,96 ± 0,25	-0,110 ± 0,030	0,93	495	26.925
2% E. Pollo	0,91 ± 0,20	0,018 ± 0,002	0,91	2,18 ± 0,56	0,008 ± 0,002	0,88	20,4	1.903	1,24 ± 0,20	0,042 ± 0,005	0,88	-3,73 ± 0,46	-0,015 ± 0,003	0,98	155	14.380
5% E. Pollo	0,60 ± 0,10	0,192 ± 0,020	0,92	3,98 ± 0,20	0,027 ± 0,007	0,78	37,7	2.368	1,24 ± 0,20	0,122 ± 0,008	0,99	-4,95 ± 0,84	-0,029 ± 0,002	0,99	258	16.186
10% E. Pollo	0,59 ± 0,10	0,371 ± 0,080	0,88	22,9 ± 2,2	0,005 ± 0,001	0,97	73,4	2.992	1,74 ± 0,10	0,120 ± 0,008	0,76	-3,87 ± 0,76	-0,058 ± 0,013	0,83	787	32.109
2% Orujillo	0,76 ± 0,10	0,044 ± 0,005	0,98	2,95 ± 0,70	0,010 ± 0,002	0,93	12,6	743	1,62 ± 0,10	0,065 ± 0,008	0,99	-2,01 ± 0,48	-0,057 ± 0,010	0,98	12,6	743
5% Orujillo	0,84 ± 0,20	0,077 ± 0,005	0,99	9,72 ± 1,06	0,006 ± 0,001	0,90	39,7	1.263	2,11 ± 0,20	0,090 ± 0,008	0,96	-1,10 ± 0,16	-0,140 ± 0,020	0,86	39,7	1.263
10% Orujillo	0,70 ± 0,10	0,270 ± 0,050	0,99	17,3 ± 0,2	0,008 ± 0,002	0,99	64,7	1.174	1,09 ± 0,20	0,764 ± 0,050	0,96	-18,4 ± 0,3	-0,038 ± 0,050	0,97	64,7	1.174

n y K_f : constantes de adsorción de Freundlich, obtenidas como la pendiente y la intersección de la representación lineal de la ecuación de Freundlich respectivamente, correspondientes a la máxima capacidad de adsorción en multicapa y con la intensidad de la adsorción. Q_m y K : constantes de adsorción de Langmuir, donde Q_m ($\mu\text{g g}^{-1}$) es la máxima capacidad de adsorción relativa a la superficie total que puede ser cubierta, y K representa la entalpía de la adsorción (constante e independiente de la temperatura, relativa a la afinidad existente ente el adsorbente y el adsorbato). k_d : constante de adsorción lineal, calculada como Q_e/C_e . K_{oc} : constante de adsorción normalizada al contenido en carbono orgánico, calculada como $(K_d/\%COT)*100$. Valor medio \pm la desviación estándar experimental.

ANEXO DE TABLAS

Tabla 4: Constantes de adsorción para los distintos pesticidas, obtenidas a partir de los estudios de adsorción sobre los residuos orgánicos y el suelo

	Freundlich							Langmuir							K_d (L Kg ⁻¹)			K_{oc} (L Kg ⁻¹)			
	n_{fa}			k_{fa} (L g ⁻¹)				R^2	Q_m			K			R^2	$(L Kg^{-1})$			$(L Kg^{-1})$		
	n_{fa}	Res ₁	Res ₂	k_{fa} (L g ⁻¹)	Res ₁	Res ₂	Q_m		Res ₁	Res ₂	K	Res ₁	Res ₂	(L Kg ⁻¹)		Res ₁	Res ₂	(L Kg ⁻¹)	Res ₁	Res ₂	
SERRÍN																					
Trifluralina	0,93	0,89	0,96	571	661	454	0,99	16,3	20,1	14,8	0,038	0,040	0,034	1,00	461	461	461	922	922	922	
Simazina	0,66	0,66	0,65	163	173	153	0,97	2,62	2,81	2,43	0,075	0,076	0,074	0,92	25,5	28,2	22,9	51,0	56,4	45,8	
Atrazina	0,77	0,74	0,83	68,0	83,6	53,6	0,94	1,73	2,19	1,38	0,05	0,047	0,071	0,84	39,8	45,4	34,6	79,5	90,7	69,2	
Alacloro	0,68	0,74	0,51	140	145	183	0,92	-37,3	-23,3	-41,4	-0,002	-0,003	-0,001	0,99	37,8	47,8	29,1	75,5	95,6	58,2	
Clorpirifos	0,82	0,82	0,82	920	1.000	859	0,90	-6,40	-8,11	-5,34	-0,067	-0,063	-0,069	0,96	565	717	462	1.130	1.433	923	
Clorfenvinfos	0,63	0,48	0,62	189	215	150	0,88	3,43	2,79	4,14	0,036	0,030	0,046	0,90	33,4	35,4	31,4	66,7	70,8	62,8	
Endosulfan Sulfato	0,83	0,84	0,81	753	824	712	0,96	-9,70	-7,40	-12,6	-0,051	-0,068	-0,039	0,95	358	409	316	715	818	632	
COMPOST DE LODOS DE DEPURADORAS																					
Trifluralina	0,80	0,81	0,79	1.684	1.868	1.522	1,00	40,8	34	46,6	0,058	0,062	0,042	0,98	886	912	860	7.500	7.726	7.286	
Simazina	0,80	0,79	0,8	40,7	42,8	35,1	0,94	2,22	1,01	1,52	0,018	0,02	0,014	0,98	15,7	18,3	13,3	133	155	112	
Atrazina	0,58	0,47	0,59	254	309	209	0,94	5,8	3,44	6,31	0,028	0,1	0,006	0,96	29,6	32	27,2	250	271	231	
Alacloro	0,54	0,54	0,51	292	292	368	0,95	5,85	5,85	4	0,03	0,03	0,084	0,98	35,3	35,5	35,1	299	300	297	
Clorpirifos	0,90	0,9	0,93	1.096	1.096	1.034	0,97	-10	-10	-4,86	-0,071	-0,071	-0,103	0,97	1.002	1.075	939	8.488	9.100	7.948	
Clorfenvinfos	0,56	0,48	0,62	230	163	302	0,87	8,78	7,96	9,42	0,01	0,011	0,008	1	36,3	44,2	29,4	308	374	249	
Endosulfan Sulfato	0,95	0,83	1,11	502	627	489	0,98	-11	-14	-13,2	-0,034	0,1	-0,052	0,98	341	388	303	2.890	3.283	2.567	
ORUJILLO																					
Trifluralina	0,71	0,71	0,71	3.660	3.869	3.489	0,98	17,6	16,7	18,9	0,40	0,47	0,34	0,99	1.973	2.406	1.668	7.761	9.467	6.562	
Simazina	0,35	0,33	0,36	1.419	1.715	1.221	0,98	4,81	4,84	4,65	1,77	3,70	1,20	0,97	87,8	121	64	346	476	252	
Atrazina	0,53	0,55	0,46	358	340	437	0,93	6,37	5,01	4,72	0,04	0,05	0,06	0,95	26,6	31,4	22,1	104	124	87	
Alacloro	0,60	0,58	0,61	333	380	295	0,93	4,03	4,01	3,99	0,11	0,13	0,09	0,97	43,1	48,7	37,9	170	192	149	
Clorpirifos	0,80	0,83	0,75	2.350	2.432	2.518	0,98	17,0	15,9	21,9	0,26	0,32	0,18	0,94	980	2.022	628	3.857	7.954	2.472	
Clorfenvinfos	0,57	0,57	0,57	612	715	540	0,99	5,44	5,6	5,15	0,18	0,24	0,15	0,97	61,3	76,5	52,7	241	290	201	
Endosulfan Sulfato	0,70	0,74	0,67	2.021	2.160	1.931	0,97	15,6	21	12,7	0,22	0,16	0,27	0,99	555	743	479	2.184	2.713	1.594	

n_{fa} y k_{fa} : constantes de adsorción de Freundlich, obtenidas como la pendiente y la intersección de la representación lineal de la ecuación de Freundlich respectivamente, correspondientes a la máxima capacidad de adsorción en multicapa y con la intensidad de la adsorción. Q_m y K : constantes de adsorción de Langmuir, donde Q_m ($\mu\text{g g}^{-1}$) es la máxima capacidad de adsorción relativa a la superficie total que puede ser cubierta, y K representa la entalpía de la adsorción (constante e independiente de la temperatura, relativa a la afinidad existente ente el adsorbente y el adsorbato). k_d : constante de adsorción lineal, calculada como Q_e/C_e . K_{oc} : constante de adsorción normalizada al contenido en carbono orgánico, calculada como $(K_d/\%COT)*100$. Res 1 y Res2: valor de los residuales.

ANEXO DE TABLAS

Tabla 4 (continuación)

	Freundlich							Langmuir						K_d (L Kg ⁻¹)			K_{oc} (L Kg ⁻¹)			
	n_{fa}			k_{fa} (L g ⁻¹)			R^2	Q_m			K			R^2	$(L Kg^{-1})$			$(L Kg^{-1})$		
	n_{fa}	Res ₁	Res ₂	k_{fa} (L g ⁻¹)	Res ₁	Res ₂		Qm	Res ₁	Res ₂	K	Res ₁	Res ₂		(L Kg ⁻¹)	Res ₁	Res ₂	(L Kg ⁻¹)	Res ₁	Res ₂
ESTIÉRCOL DE POLLO																				
Trifluralina	1,01	0,99	1,03	685	764	622	0,98	14,6	14,9	13,6	0,055	0,059	0,054	0,99	770	772	768	4.290	4.300	4.280
Simazina	0,61	0,68	0,49	337	267	398	0,87	11,2	9,62	5,48	0,021	0,022	0,016	0,88	28,3	25,7	31	157	143	172
Atrazina	0,79	0,85	0,70	135	119	167	0,84	-3,98	-3,76	-4,31	-0,012	-0,013	-0,011	0,65	30,5	28,8	32,1	170	161	179
Alacloro	1,04	1,01	1,12	19,6	21,1	14,3	0,97	-3,70	-4,29	-2,18	-0,004	-0,003	-0,005	1,00	34,2	33,4	35,1	191	186	195
Clorpirifos	1,04	1,00	1,08	454	524	395	0,98	64,1	42,1	79,9	0,007	0,008	0,005	1,00	650	649	652	3.623	3.614	3.633
Clorfenvinfos	1,12	1,04	1,16	15,6	18,3	12,6	0,97	-1,91	-4,82	-4,88	-0,008	-0,005	-0,002	0,97	35,3	35	35,7	197	195	199
Endosulfan Sulfato	0,91	0,91	0,90	493	544	470	0,99	-562	-450	-870	-0,001	-0,01	0,004	1,00	325	324	326	1.811	1.807	1.815
COMPOST DE RSU																				
Trifluralina	0,71	0,69	0,71	3.693	3.738	3.566	0,98	27,1	24	30,5	0,26	0,323	0,211	0,99	2.093	2.406	1.849	8.232	9.467	7.274
Simazina	0,35	0,34	0,35	1.431	1.656	1.284	0,98	4,93	4,79	4,94	1,726	1,95	1,125	0,97	85,2	104	74,0	335	427	271
Atrazina	0,39	0,41	0,36	723	749	712	0,91	6,19	6,23	5,72	0,121	0,141	0,115	0,95	24,5	21,0	26,7	96,4	88,3	105
Alacloro	0,48	0,50	0,43	468	506	445	0,94	4,11	4,51	3,05	0,128	0,141	0,15	0,98	18,6	23,5	17,1	73,1	91,7	67,8
Clorpirifos	0,80	0,80	0,77	2.363	2.998	1.992	0,98	73,2	59,1	100	0,041	0,05	0,03	0,99	1.035	1.091	797	4.071	5.953	3.666
Clorfenvinfos	0,65	0,64	0,57	566	662	566	0,96	5,67	5,71	5,54	0,173	0,231	0,14	0,97	88,4	90,5	86,5	348	356	340
Endosulfan Sulfato	0,70	0,74	0,68	2.023	2.161	1.926	0,97	15,6	19,6	13,3	0,216	0,175	0,249	0,99	596	643	424	2.344	2.714	1.967
CASCARILLA DE ARROZ																				
Trifluralina	0,74	0,73	0,75	1.657	1.739	1.586	0,98	49,8	41,2	54,6	0,04	0,024	0,042	0,98	674	732	623	1.458	1.583	1.349
Simazina	0,41	0,40	0,40	1.475	1.686	1.372	0,94	7,36	7,4	6,89	0,394	0,446	0,365	0,80	89,7	95,2	84,5	194	206	183
Atrazina	0,53	0,56	0,49	549	309	563	0,98	5,87	6,4	5,24	0,106	0,097	0,12	0,99	50,5	79,6	30,3	109	172	65,5
Alacloro	0,55	0,57	0,53	486	485	490	0,98	6,43	6,95	5,93	0,073	0,067	0,08	0,99	46,3	57,7	36,6	100	125	79,1
Clorpirifos	0,67	0,67	0,67	2.017	2.100	1.945	0,99	13,6	16,1	12,0	0,274	0,231	0,311	1,00	652	713	600	1.412	1.543	1.299
Clorfenvinfos	0,55	0,48	0,62	646	546	809	0,98	6,42	4,17	7,11	0,128	0,14	0,098	0,99	74,2	75,3	73,1	161	163	158
Endosulfan Sulfato	0,70	0,67	0,73	1.408	627	489	0,99	17,5	12,3	19,6	0,11	0,137	0,095	1,00	484	522	450	1.046	1.130	973

n_{fa} y k_{fa} : constantes de adsorción de Freundlich, obtenidas como la pendiente y la intersección de la representación lineal de la ecuación de Freundlich respectivamente, correspondientes a la máxima capacidad de adsorción en multicapa y con la intensidad de la adsorción. Q_m y K : constantes de adsorción de Langmuir, donde Q_m ($\mu\text{g g}^{-1}$) es la máxima capacidad de adsorción relativa a la superficie total que puede ser cubierta, y K representa la entalpía de la adsorción (constante e independiente de la temperatura, relativa a la afinidad existente ente el adsorbente y el adsorbato). k_d : constante de adsorción lineal, calculada como Q_e/C_e . K_{oc} : constante de adsorción normalizada al contenido en carbono orgánico, calculada como $(K_d/\%COT)*100$. Res 1 y Res2: valor de los residuales.

ANEXO DE TABLAS

Tabla 4 (continuación)

	Freundlich							Langmuir							K_d (L Kg ⁻¹)			K_{oc} (L Kg ⁻¹)			
	n_{fa}			k_{fa} (L g ⁻¹)				R^2	Qm			K			R^2	$(L Kg^{-1})$			$(L Kg^{-1})$		
	n_{fa}	Res ₁	Res ₂	k_{fa} (L g ⁻¹)	Res ₁	Res ₂	Qm		Res ₁	Res ₂	K	Res ₁	Res ₂	(L Kg ⁻¹)		Res ₁	Res ₂	(L Kg ⁻¹)	Res ₁	Res ₂	
Restos de desmotadoras de algodón																					
Trifluralina	1,00	1,01	0,99	2.565	2.776	2.390	0,99	-15,9	-21,3	-12,9	-0,139	-0,116	-0,156	0,99	2.352	2.612	2.138	5.843	6.489	5.310	
Simazina	0,52	0,48	0,48	1.017	1.657	864	0,87	-15,1	-16,4	-12,0	-0,035	-0,084	-0,025	0,92	142	168	104	353	465	254	
Atrazina	0,30	0,27	0,29	2.764	4.218	2.217	0,94	7,92	9,52	6,46	2,891	2,155	2,232	0,85	119	152	91,0	297	367	216	
Alacloro	0,72	0,73	0,77	324	344	265	0,97	60,4	52,8	68,2	0,003	0,004	0,003	1,00	117	153	90,0	289	379	223	
Clorpirifos	1,27	1,31	1,23	738	730	758	0,95	-3,56	-3,01	-4,22	-0,114	-0,125	-0,105	0,94	2.177	2.404	1.988	5.408	5.972	4.938	
Clorfenvinfos	0,74	0,76	0,72	519	531	524	0,95	-21,8	-12,6	-50,3	-0,013	-0,022	-0,006	0,99	235	265	210	584	657	522	
Endosulfan Sulfato	1,00	1,04	0,96	1.515	1.463	1.577	0,97	-6,87	-6,01	-8,49	-0,147	-0,154	-0,133	0,89	1.519	1.638	1.415	3.772	4.068	3.515	
C. Pipa																					
Trifluralina	0,69	0,67	0,69	2.276	2.535	2.092	0,98	22,9	21,3	28,6	0,154	0,204	0,11	0,99	837	888	791	1.699	1.802	1.605	
Simazina	0,33	0,33	0,32	857	969	784	0,9	4,2	4,93	3,47	0,168	0,119	0,219	0,74	25,3	27,9	22,8	51,4	56,7	46,3	
Atrazina	0,58	0,59	0,57	294	318	275	0,93	8,49	8,58	8,16	0,021	0,025	0,019	0,96	23,5	24,6	22,5	47,7	49,8	45,6	
Alacloro	0,64	0,66	0,62	289	291	289	0,94	25,7	25,8	23,9	0,006	0,007	0,006	0,94	41,6	50,8	33,5	84,3	103	68	
Clorpirifos	0,66	0,65	0,67	1.965	2.122	1.243	0,98	33,5	26,4	38,7	0,081	0,105	0,07	0,99	762	787	738	1.547	1.598	1.498	
Clorfenvinfos	0,49	0,5	0,48	435	437	433	0,89	21,4	22,6	20,1	0,009	0,008	0,009	0,91	28	29,3	26,8	56,8	59,4	54,4	
Endosulfan Sulfato	0,71	0,73	0,68	390	386	395	0,95	-1282	-1143	-1278	0,000	0,000	0,000	0,93	93,5	104	83,7	190	212	170	
Ecoproteína																					
Trifluralina	0,58	0,62	0,53	1.639	1.586	1.724	0,99	6,52	5,94	7,99	0,579	0,608	0,496	1,00	310	414	241	616	824	481	
Simazina	0,67	0,67	0,67	272	311	242	0,95	4,68	5,12	4,12	0,066	0,069	0,067	0,98	68,8	87,8	57,8	137	175	95,0	
Atrazina	0,74	0,75	0,72	306	331	290	0,96	6,99	7,02	6,83	0,048	0,053	0,045	0,99	106	145	79,0	212	289	157	
Alacloro	0,91	0,91	0,90	148	163	139	0,93	7,10	6,82	7,13	0,027	0,032	0,023	0,99	53,2	61	43,5	106	141	77,0	
Clorpirifos	0,81	0,86	0,74	980	876	1198	0,95	11,2	9,3	21,7	0,131	0,150	0,103	0,99	253	331	199	503	659	396	
Clorfenvinfos	0,93	0,93	0,91	259	266	273	0,93	6,80	5,00	11,5	0,057	0,068	0,040	0,97	111	145	87,0	222	288	173	
Endosulfan Sulfato	0,89	0,91	0,83	474	428	588	0,92	9,01	6,14	29,93	0,068	0,079	0,049	0,99	201	253	163	400	503	324	

n_{fa} y k_{fa} : constantes de adsorción de Freundlich, obtenidas como la pendiente y la intersección de la representación lineal de la ecuación de Freundlich respectivamente, correspondientes a la máxima capacidad de adsorción en multicapa y con la intensidad de la adsorción. Qm y K: constantes de adsorción de Langmuir, donde Qm ($\mu g g^{-1}$) es la máxima capacidad de adsorción relativa a la superficie total que puede ser cubierta, y K representa la entalpía de la adsorción (constante e independiente de la temperatura, relativa a la afinidad existente ente el adsorbente y el adsorbato). k_d : constante de adsorción lineal, calculada como Q_e/C_e . K_{oc} : constante de adsorción normalizada al contenido en carbono orgánico, calculada como $(K_d/\%COT)*100$. Res 1 y Res2: valor de los residuales.

ANEXO DE TABLAS

Tabla 5. Parámetros para la desorción de los plaguicidas estudiados en los residuos orgánicos propuestos

	SERRÍN											COMPOST DE LODOS												
	n _{fd}			k _{fd} (L/Kg)			R ²	H				% D	n _{fd}			k _{fd} (L/Kg)			R ²	H				% D
	n _{fd}	Res1	Res2	k _{fd} (L/g)	Res1	Res2		H	Res1	Res2	n _{fd}		Res1	Res2	k _{fd} (L/g)	Res1	Res2	H		Res1	Res2			
Trifluralina	0,13	0,14	0,12	9118	8740	9602	0,96	630	834	732	18	0,03	0,07	0,04	13704	12509	13439	0,77	2529	2071	2738	8		
Simazina	0,18	0,19	0,17	1387	1390	1426	0,85	305	348	323	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14		
Atrazina	0,14	0,15	0,13	2726	2900	2634	0,91	498	655	567	40	0,03	0,03	0,04	3688	3999	3377	0,93	1739	1751	1680	16		
Alacloro	0,45	0,35	0,57	613	911	428	0,94	253	134	196	74	0,02	0,03	0,02	4386	4384	4389	0,98	2398	2027	2793	12		
Clorpirifos	0,18	0,23	0,14	8215	7438	7438	0,94	490	726	605	19	0,09	0,11	0,07	12084	11550	12627	0,97	1256	1131	1330	11		
Clorfenvinfos	1,98	1,15	2,12	0,60	1,13	0,53	0,58	36	55	43	100	0,18	0,14	0,23	2109	2869	1423	0,98	451	675	369	47		
Endosulfán Sulfato	0,20	0,23	0,18	6628	6225	6880	0,75	400	466	435	25	0,26	0,34	0,21	5283	4191	6054	0,94	371	239	495	28		
	ORUJILLO											E. POLLO												
Trifluralina	0,02	0,02	0,02	15312	15410	15220	0,79	4201	4042	4420	4	0,08	0,08	0,09	11844	12062	11657	0,91	1236	1303	1187	11		
Simazina	0,08	0,08	0,08	4339	5345	4103	0,45	474	470	453	51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25		
Atrazina	0,03	0,04	0,02	3449	3644	3234	0,93	1783	1457	2523	15	0,13	0,12	0,13	2287	2259	2314	0,95	571	611	535	80		
Alacloro	0,19	0,13	0,24	2105	1856	2256	0,89	251	210	304	46	0,25	0,23	0,27	1366	1474	1262	0,98	477	391	595	60		
Clorpirifos	0,01	0,01	0,01	14960	15600	14330	0,61	11671	12803	10879	3	0,11	0,10	0,12	10476	10758	10255	0,93	979	1022	955	14		
Clorfenvinfos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100		
Endosulfán Sulfato	0,08	0,06	0,09	9562	10861	9093	0,74	680	1103	714	25	0,24	0,22	0,26	5472	5920	5055	0,94	387	428	347	28		
	COMPOST RSU											CASCARILLA DE ARROZ												
Trifluralina	0,02	0,02	0,02	15350	15432	15272	0,77	4164	3995	4275	4	0,12	2,96	3,40	10240	13282	13187	0,73	608	2478	2745	15		
Simazina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6		
Atrazina	0,14	0,18	0,11	1542	1163	1930	0,73	258	202	319	60	0,09	0,02	0,04	4030	6315	3609	0,99	564	424	577	29		
Alacloro	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	0,21	0,17	0,29	2197	2682	1793	0,94	258	297	181	49		
Clorpirifos	0,01	0,01	0,01	14800	15401	14213	0,53	8858	10117	8364	5	0,09	0,11	0,08	11089	10670	11459	0,62	712	592	865	13		
Clorfenvinfos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	103	0,10	0,14	0,09	4961	4299	5164	0,93	546	368	545	28		
Endosulfán Sulfato	0,08	0,06	0,09	10645	11064	9082	0,62	861	1074	727	19	0,14	-0,01	-0,01	8907	13922	13534	0,74	486	589	458	18		

NOTAS: n_{fd} y k_{fd} (L/Kg): constantes de desorción de Freundlich. Res 1 y Res2: residuales. H: coeficiente de histéresis, calculado como (n_f/n_{f_a}) x 100. %D: porcentaje de desorción.

ANEXO DE TABLAS

Tabla 5 (continuación)

	RESTOS DE DESMOTADORAS DE ALGODÓN											CÁSCARA DE PIPA												
	n _{fd}			k _{fd} (L/Kg)			R ²	H				% D	n _{fd}			k _{fd} (L/g)			R ²	H				% D
	n _{fd}	Res1	Res2	k _{fd} (L/g)	Res1	Res2		H	Res1	Res2	n _{fd}		Res1	Res2	k _{fd} (L/g)	Res1	Res2	H		Res1	Res2			
Trifluralina	0,18	0,24	0,13	11202	10105	12375	0,92	543	416	778	8	0,01	0,01	0,01	13996	14047	13946	0,45	4930	4723	5060	9		
Simazina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	0,02	0,02	0,02	3353	3546	3159	0,64	1439	1506	1260	17		
Atrazina	0,04	0,04	0,02	8168	9873	6641	0,84	678	643	905	15	0,06	0,08	0,05	2407	2288	2526	0,72	819	682	1025	36		
Alacloro	0,35	0,24	0,52	1373	2081	999	0,67	240	296	176	73	0,17	0,16	0,19	2015	2489	1547	0,79	362	417	303	58		
Clorpirifos	0,02	0,03	0,01	15083	14966	15218	0,51	8696	7210	12145	6	0,01	1,82	1,70	14795	16666	14777	1,00	13529	13332	13449	2		
Clorfenvinfos	0,22	0,19	0,25	4211	4835	3703	0,53	426	491	375	48	0,04	0,04	0,05	3238	3345	3136	0,85	1255	1314	1211	23		
Endosulfán Sulfato	0,11	0,16	0,08	11970	10888	12703	0,79	965	697	1278	11	0,05	0,05	0,05	6612	7069	6158	0,76	1335	1460	1221	23		
	Ecoproteína											Suelo												
Trifluralina	0,11	0,10	0,13	8002	8921	7147	0,77	502	598	423	26	0,08	0,08	0,08	7320	7757	6873	0,77	783	815	746	21		
Simazina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0		
Atrazina	0,21	0,20	0,21	3370	4072	2666	0,87	329	351	300	47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3		
Alacloro	1,41	0,82	1,58	9	6	11	0,94	50	73	38	98	0,05	0,04	0,05	4015	3869	4235	0,81	1303	897	1438	20		
Clorpirifos	0,12	0,10	0,13	7174	8133	6267	0,68	565	688	,	31	0,16	0,19	0,12	4057	3451	4691	0,95	398	316	511	36		
Clorfenvinfos	0,42	0,40	0,46	1394	1776	988	0,97	180	185	161	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3		
Endosulfán Sulfato	0,15	0,15	0,15	6072	6511	5607	0,87	507	511	474	32	0,13	0,15	0,11	4768	4561	5006	0,89	461	402	543	31		

NOTAS: n_{fd} y k_{fd} (L/Kg): constantes de desorción de Freundlich. Res 1 y Res2: residuales. H: coeficiente de histéresis, calculado como (nf_a/nf_d) x 100. %D: porcentaje de desorción.

ANEXO DE TABLAS

Tabla 6. Datos obtenidos en los experimentos de lixiviación y en los de tipo batch.

	Curva de rotura				Equilibrio		Total	kd (L Kg ⁻¹)			Koc (L Kg ⁻¹)		
	Día	V (mL)	VP _(día)	%pest.	Día	V (mL)	%pest.	A	B	Colum	A	B	Colum
Atrazina													
Suelo	6	300	0,00	15	8	400	55	1,6	35	0,10	212	4841	13,5
Compost de lodos	6	300	0,00	15	8	400	83	8,5	30	0,02	462	250	1,32
Orujillo	7	350	0,00	5,2	11	550	34	8,1	27	0,24	146	105	4,32
Estiércol de Pollo	5	250	0,00	17	8	400	73	63	30	0,03	350	170	1,14
Serrín	10	500	0,00	7,0	13	650	59	-	40	0,08	-	80	1,47
Cáscara de pipa	7	350	0,00	18	9	450	90	-	23	0,01	-	48	0,23
Compost de RSU	6	300	0,00	20	7	350	54	-	25	0,07	-	96	2,09
Restos de desmotadoras Algodón	5	250	8,00	9,4	13	650	36	-	119	0,03	-	297	0,60
Cascarilla de arroz	6	300	0,00	13	9	450	58	-	51	0,06	-	109	1,06
Clorfenvinfos													
Suelo	7	350	0,50	17	25	1250	89	8,5	43	0,02	1163	12302	2,10
Compost de lodos	15	750	-4,50	3,1	53	2650	45	74	36	0,13	4017	308	6,90
Orujillo	34	1700	1,00	2,3	86	4300	53	65	61	0,08	2992	241	1,53
Estiércol de Pollo	61	3050	-54	6,8	77	3850	54	537	35	0,06	2992	197	2,44
Serrín	42	2100	2,00	2,6	73	3650	74	-	33	0,03	-	66,7	0,61
Cáscara de pipa	44	2200	-5,00	4,2	65	3250	76	-	28	0,03	-	56,8	0,55
Compost de RSU	21	1050	5,50	2,9	84	4200	58	-	1035	0,07	-	348	2,14
Restos de demotadoras Algodón	29	1450	23,0	3,9	57	2850	49	-	235	0,09	-	584	1,95
Cascarilla de arroz	42	2100	-16,5	2,0	65	3250	52	-	74	0,09	-	161	1,72

Notas: VP(día): volumen de poro obtenido en la curva o día de curva de rotura. Equilibrio: valores obtenidos cuando el pesticida total eluido se hace constante en el tiempo. Total: valores obtenidos al final del experimento. V (mL): volumen de riego empleado. % pest: pesticida eluido (en %) K_d: constantes de adsorción lineales obtenidas a partir de los experimentos de tipo batch K_{oc}: coeficiente de adsorción normalizado al contenido en carbono orgánico, calculado como (K_d / %COT) · 100, donde K_d = Q_e / C_e. A: estudios de adsorción del suelo y suelo enmendado con los residuos orgánicos a diferentes dosis, representándose la constante obtenida para 10% de dosis de enmienda; tipo B: estudios de adsorción de lsuelo y de residuos orgánicos aisladas. Colum: estudios de lixiviación o columnas.

ANEXO DE TABLAS

Tabla 6 (continuación)

	Curva de rotura				Equilibrio		Total	kd (L Kg ⁻¹)			Koc (L Kg ⁻¹)		
	Día	V (mL)	VP _(día)	%pest.	Día	V (mL)	%pest.	A	B	Colum	A	B	Colum
Clorpirifos													
Suelo	32	1600	2,000	0,005	39	1950	0,067	122	80,3	160	16.695	10994	21953
Compost de lodos	31	1550	1,000	0,044	40	2000	0,261	887	1.002	62	48.246	8832	3397
Orujillo	31	1550	1,000	0,026	39	1950	0,057	1.937	980	287	35.142	3857	5163
Estiércol de Pollo	31	1550	1,000	0,012	35	1750	0,024	4.396	650	677	24.497	3623	27627
Serrín	32	1600	0,000	0,004	40	2000	0,093	-	565	125	-	1130	2211
Cáscara de pipa	31	1550	2,000	0,039	41	2050	0,205	-	762	78	-	1547	1395
Compost de RSU	31	1550	1,000	0,038	41	2050	0,334	-	1.035	49	-	4071	1525
Restos de demotadoras Algodón	24	1200	4,500	0,012	39	1950	0,106	-	2.177	150	-	5408	3202
Cascarilla de arroz	31	1550	2,000	0,021	39	1950	0,133	-	652	121	-	1412	2283
Simazina													
Suelo	4	200	-0,50	6,6	16	800	58	-	34	0,21	-	4.690	29
Compost de lodos	9	450	1,00	5,7	18	900	97	-	16	0,08	-	133	4,3
Orujillo	10	500	2,00	7,5	39	1950	84	-	88	0,11	-	346	2,0
Estiércol de Pollo	8	400	2,00	4,8	35	1750	49	-	28	0,23	-	157	10
Serrín	7	350	0,00	0,2	40	2000	1,3	-	26	0,27	-	51	4,8
Cáscara de pipa	4	200	-0,50	9,0	41	2050	89	-	25	0,10	-	51	1,8
Compost de RSU	4	200	-0,50	9,9	41	2050	99	-	85	0,08	-	335	2,4
Restos de demotadoras Algodón	6	300	2,00	9,5	39	1950	75	-	142	0,14	-	353	2,9
Cascarilla de arroz	7	350	1,00	5,6	39	1950	78	-	90	0,13	-	194	2,5

Notas: VP(día): volumen de poro obtenido en la curva o día de curva de rotura. Equilibrio: valores obtenidos cuando el pesticida total eluido se hace constante en el tiempo. Total: valores obtenidos al final del experimento. V (mL): volumen de riego empleado. % pest: pesticida eluido (en %) K_d : constantes de adsorción lineales obtenidas a partir de los experimentos de tipo batch K_{oc} : coeficiente de adsorción normalizado al contenido en carbono orgánico, calculado como $(K_d / \%COT) \cdot 100$, donde $K_d = Q_e / C_e$. A: estudios de adsorción del suelo y suelo enmendado con los residuos orgánicos a diferentes dosis, representándose la constante obtenida para 10% de dosis de enmienda; tipo B: estudios de adsorción de suelo y de residuos orgánicos aisladas. Colum: estudios de lixiviación o columnas.

ANEXO DE TABLAS

Tabla 6 (continuación)

	Curva de rotura				Equilibrio		Total	kd (L Kg ⁻¹)			Koc (L Kg ⁻¹)		
	Día	V (mL)	VP _(día)	%pest.	Día	V (mL)	%pest.	A	B	Colum	A	B	Colum
Trifluralina													
Suelo	1	50	1,0	0,006	30	1500	0,09	-	133	172	-	18.211	23592
Compost de lodos	1	50	0,0	0,024	50	2500	0,19	-	886	87	-	7.500	4721
Orujillo	2	100	0,0	0,003	38	1900	0,03	-	1.973	575	-	7.761	10364
Estiércol de Pollo	4	200	1,0	0,008	25	1250	0,09	-	770	180	-	4290	7340
Serrín	7	350	1,0	0,003	49	2450	0,06	-	461	190	-	922	3362
Cáscara de pipa	4	200	0,0	0,001	46	2300	0,02	-	837	678	-	1.699	12135
Compost de RSU	1	50	0,0	0,002	50	2500	0,07	-	2093	228	-	8232	7116
Restos de demotadoras Algodón	26	1300	1,0	0,017	26	1300	0,04	-	2352	420	-	5843	8967
Cascarilla de arroz	1	50	2,0	0,002	33	1650	0,02	-	674	455	-	1458	8629
Alacloro													
Suelo	3	150	0,5	16	12	600	100	-	38	0,048	-	5.175	0,06
Compost de lodos	7	350	7	12	24	1200	99	-	35	0,062	-	299	3,38
Orujillo	13	650	3	3	30	1500	95	-	43	0,007	-	170	0,12
Estiércol de Pollo	7	350	9	8	17	850	64	-	34	0,063	-	191	2,56
Serrín	7	350	9	7	29	1450	97	-	38	0,003	-	75	0,06
Cáscara de pipa	9	450	2	7	20	1000	76	-	42	0,035	-	84	0,63
Compost de RSU	7	350	9	10	21	1050	99	-	19	0,054	-	73	1,70
Restos de demotadoras Algodón	7	350	9	6	22	1100	86	-	117	0,018	-	289	0,39
Cascarilla de arroz	14	700	3	12	25	1250	95	-	46	0,006	-	100	0,12

Notas: VP(día): volumen de poro obtenido en la curva o día de curva de rotura. Equilibrio: valores obtenidos cuando el pesticida total eluido se hace constante en el tiempo. Total: valores obtenidos al final del experimento. V (mL): volumen de riego empleado. % pest: pesticida eluido (en %) K_d: constantes de adsorción lineales obtenidas a partir de los experimentos de tipo batch K_{oc}: coeficiente de adsorción normalizado al contenido en carbono orgánico, calculado como (K_d / %COT) · 100, donde K_d = Q_e / C_e. A: estudios de adsorción del suelo y suelo enmendado con los residuos orgánicos a diferentes dosis, representándose la constante obtenida para 10% de dosis de enmienda; tipo B: estudios de adsorción de suelo y de residuos orgánicos aisladas. Colum: estudios de lixiviación o columnas.

ANEXO DE FIGURAS

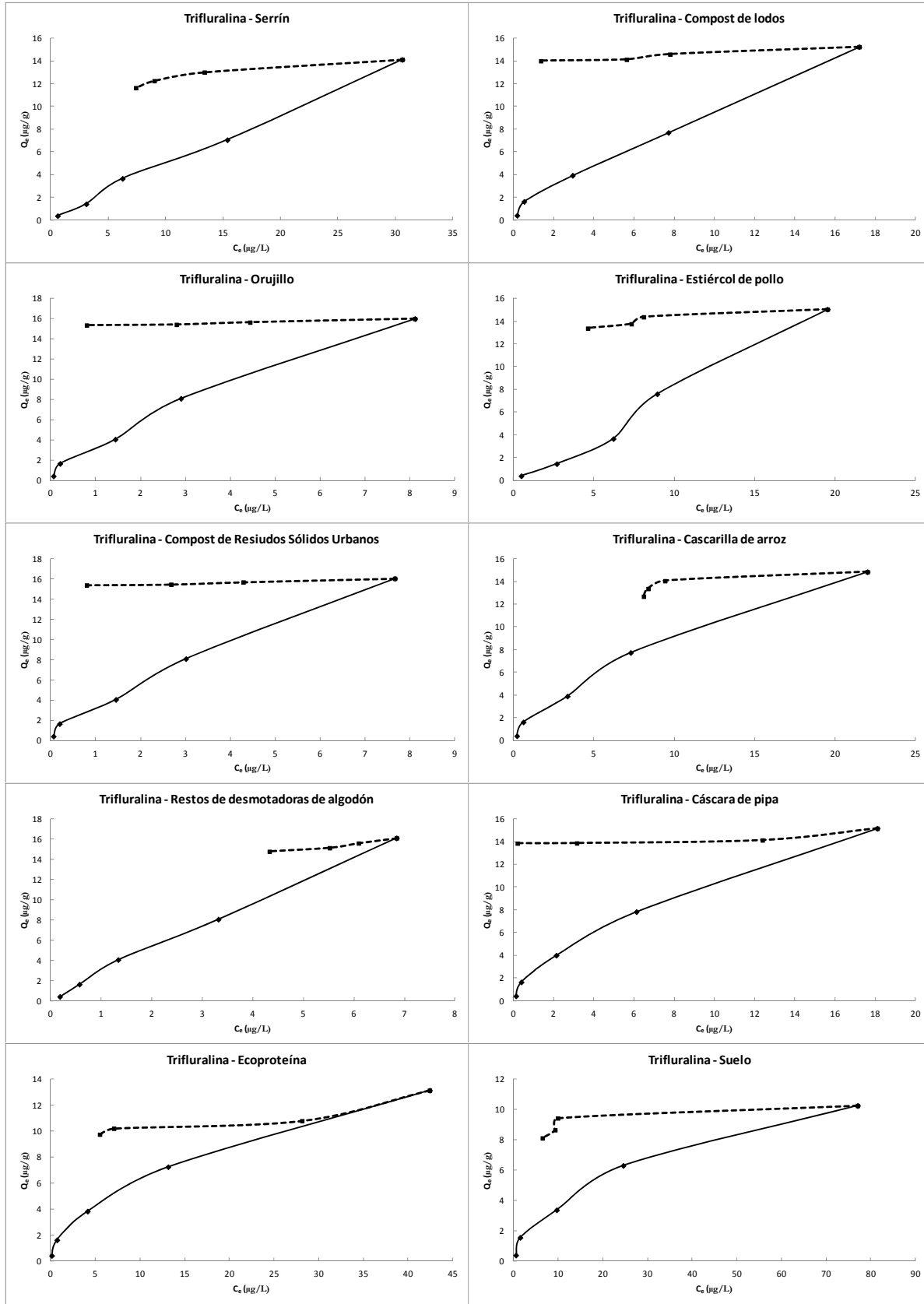


Figura 1. Isothermas de adsorción (–) y desorción (---) de la trifluralina desde el suelo y desde el suelo enmendado

ANEXO DE FIGURAS

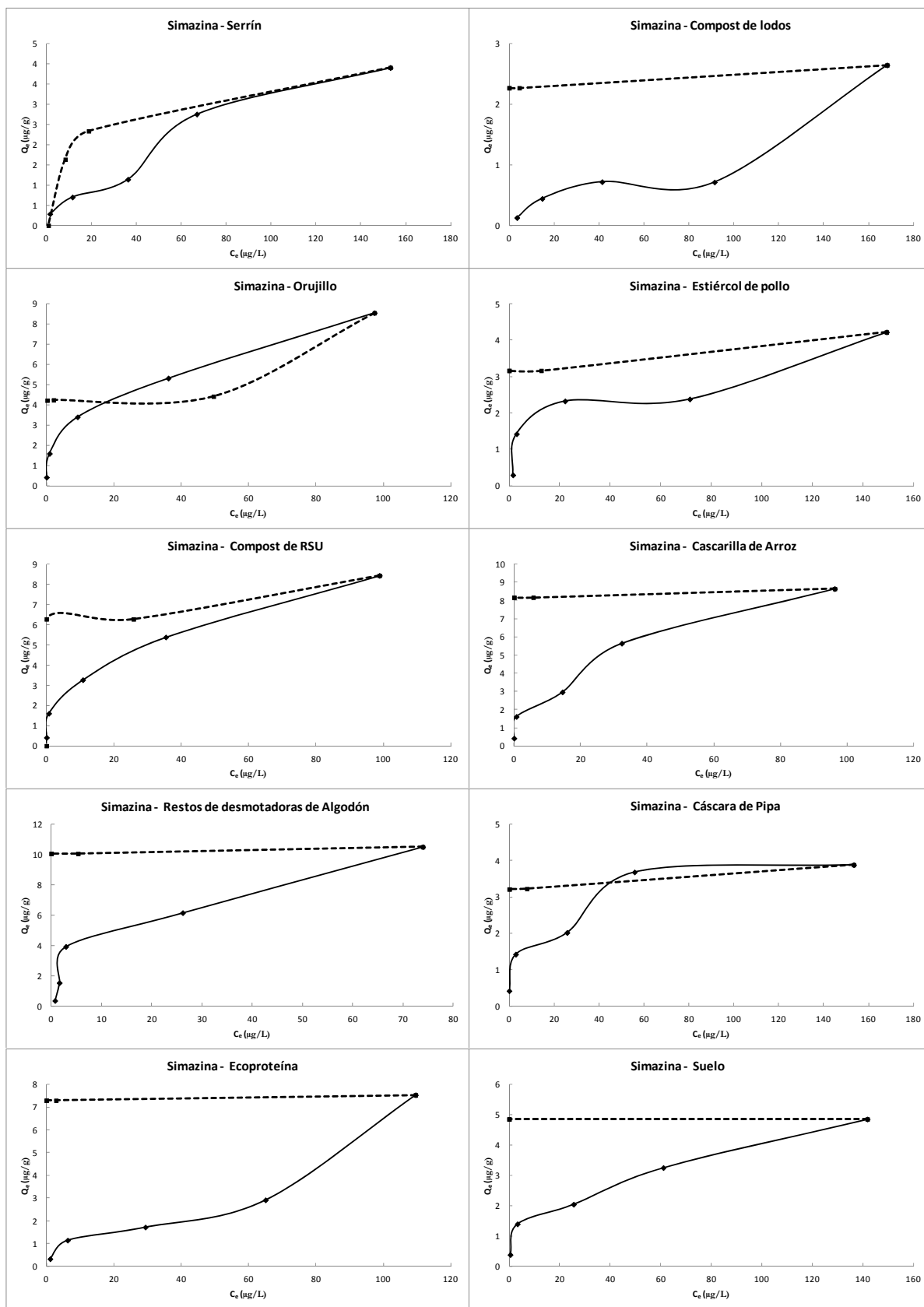


Figura 2. Isothermas de adsorción (–) y desorción (---) de la simazina desde el suelo y desde el suelo enmendado

ANEXO DE FIGURAS

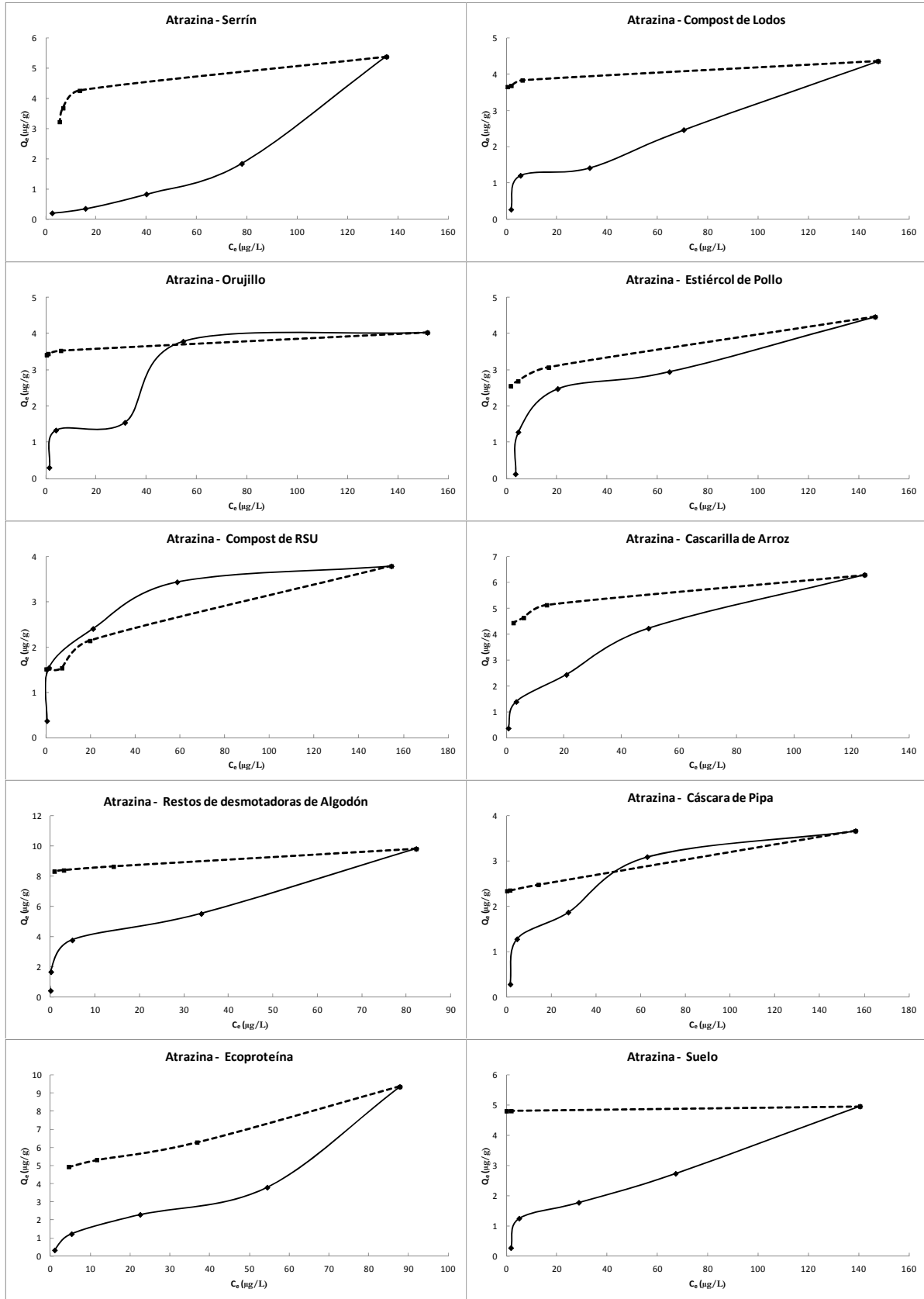


Figura 3. Isothermas de adsorción (–) y desorción (---) de la atrazina desde el suelo y desde el suelo enmendado

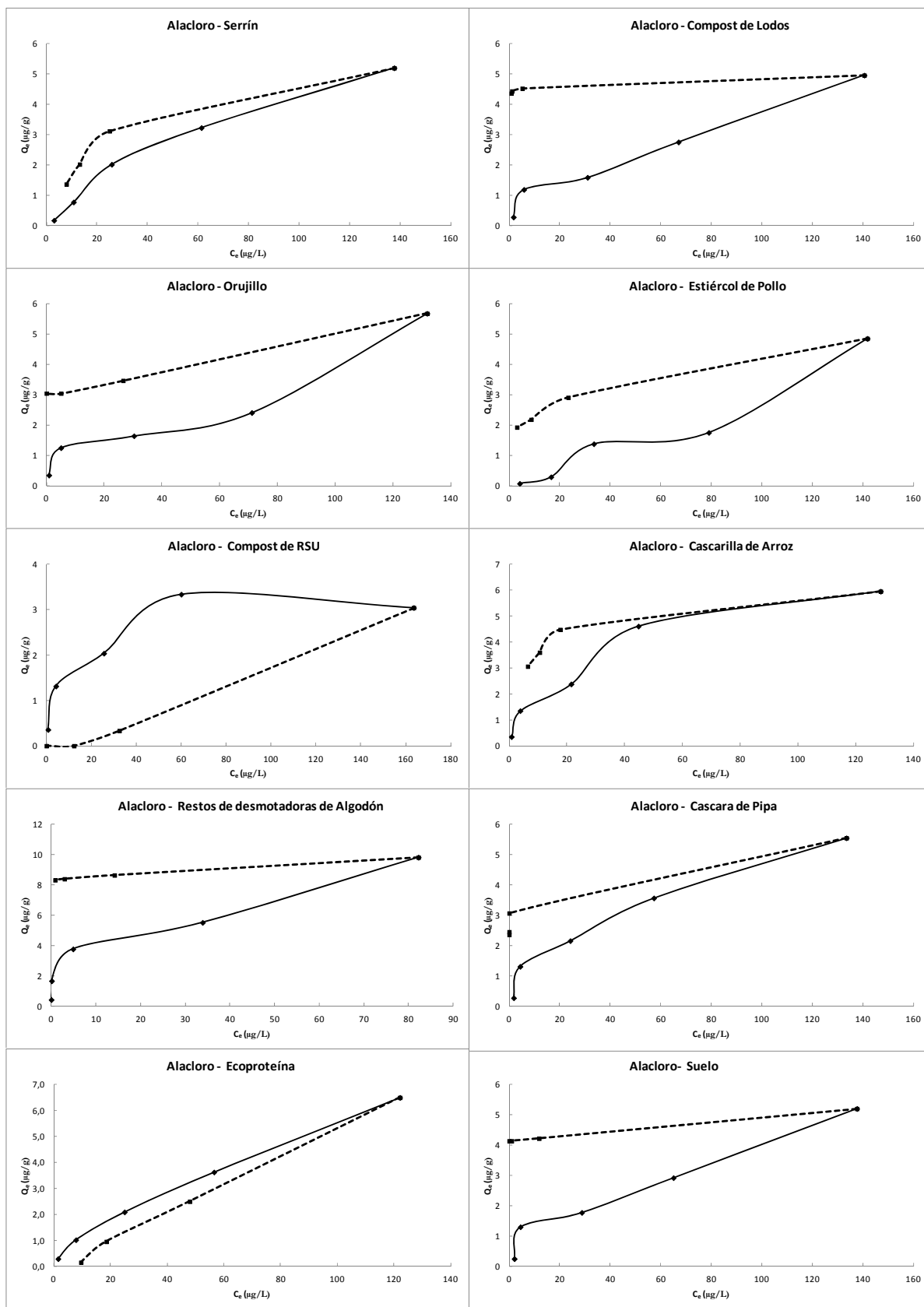


Figura 4. Isothermas de adsorción (–) y desorción (---) del alachlor desde el suelo y desde el suelo enmendado

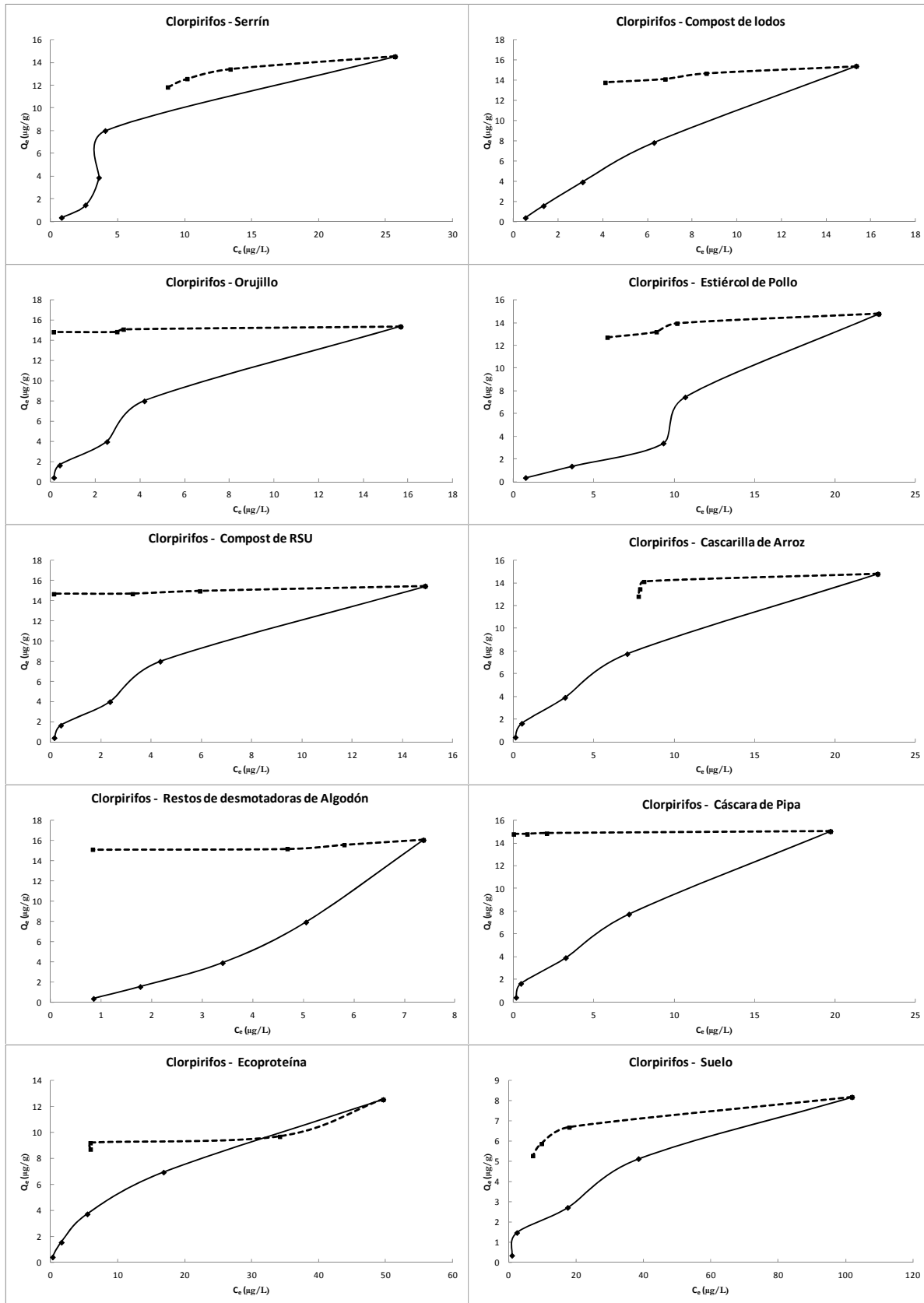


Figura 5. Isothermas de adsorción (–) y desorción (---) del clorpirifos desde el suelo y desde el suelo enmendado

ANEXO DE FIGURAS

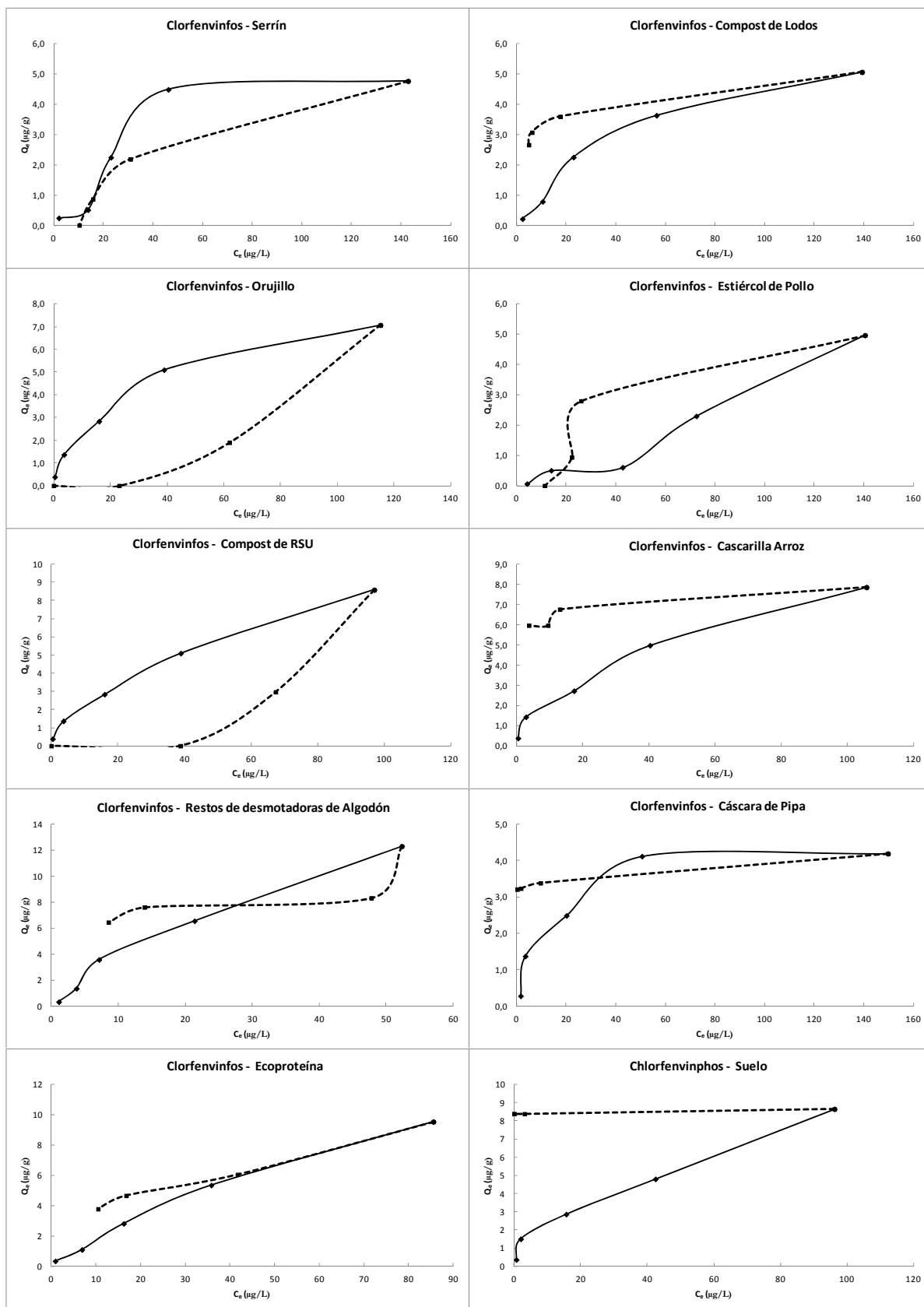


Figura 6. Isothermas de adsorción (–) y desorción (---) del clorfenvinfos desde el suelo y desde el suelo enmendado

ANEXO DE FIGURAS

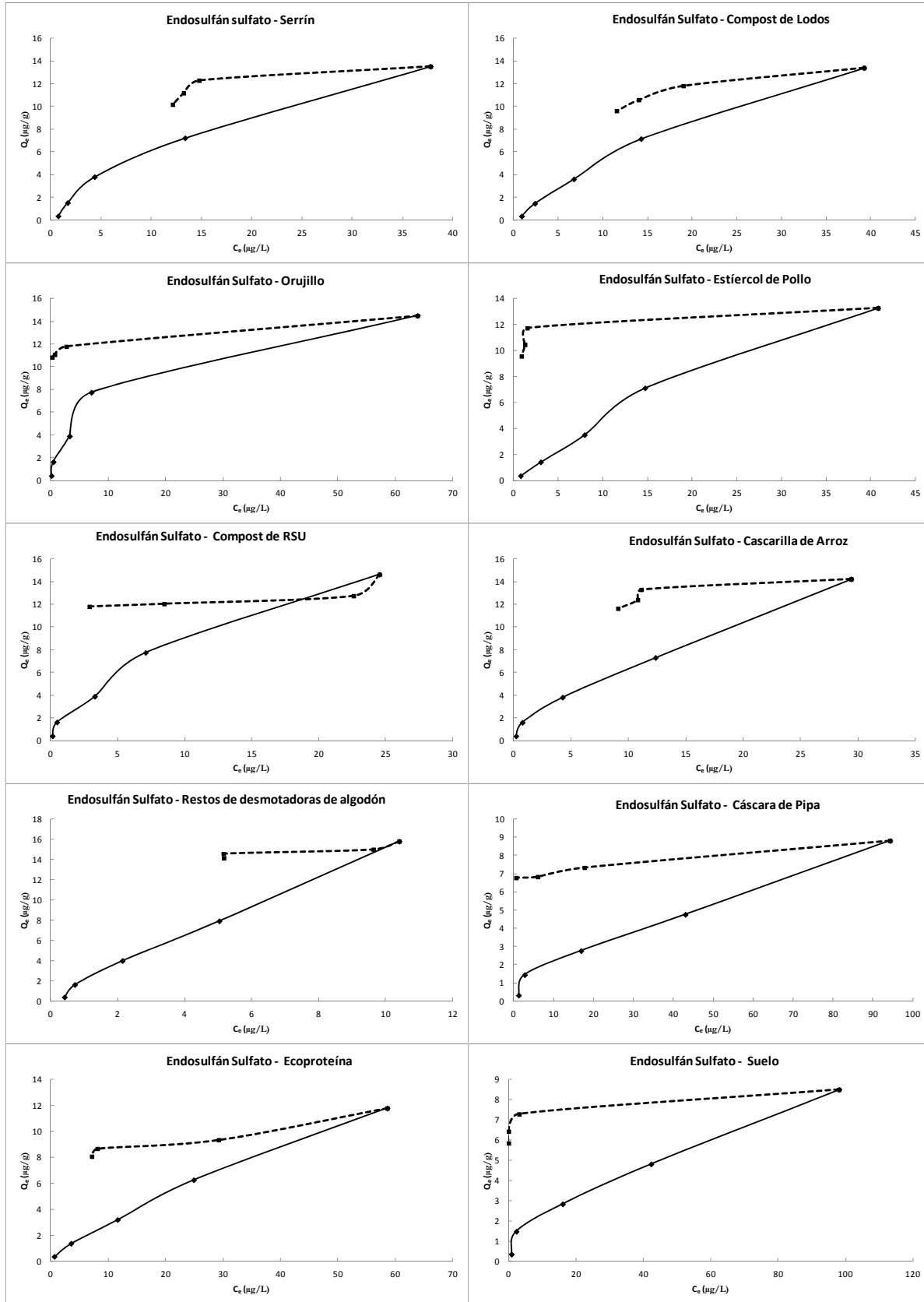


Figura 7. Isothermas de adsorción (–) y desorción (---) del endosulfán sulfato desde el suelo y desde el suelo enmendado

ANEXO DE FIGURAS

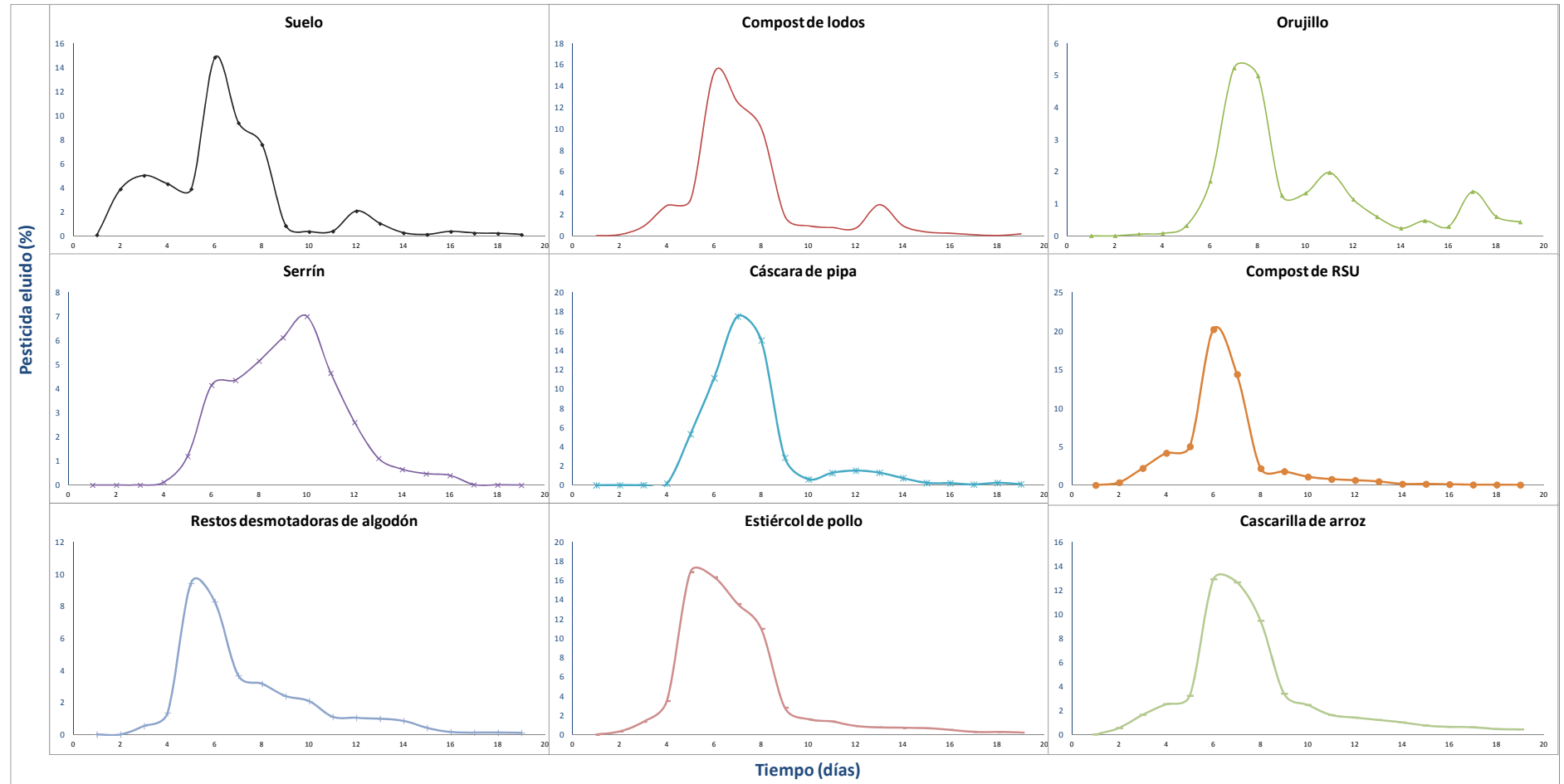


Figura 8. Curvas de rotura para atrazina en los experimentos de adsorción de suelo y suelo enmendado con los residuos orgánicos.

ANEXO DE FIGURAS

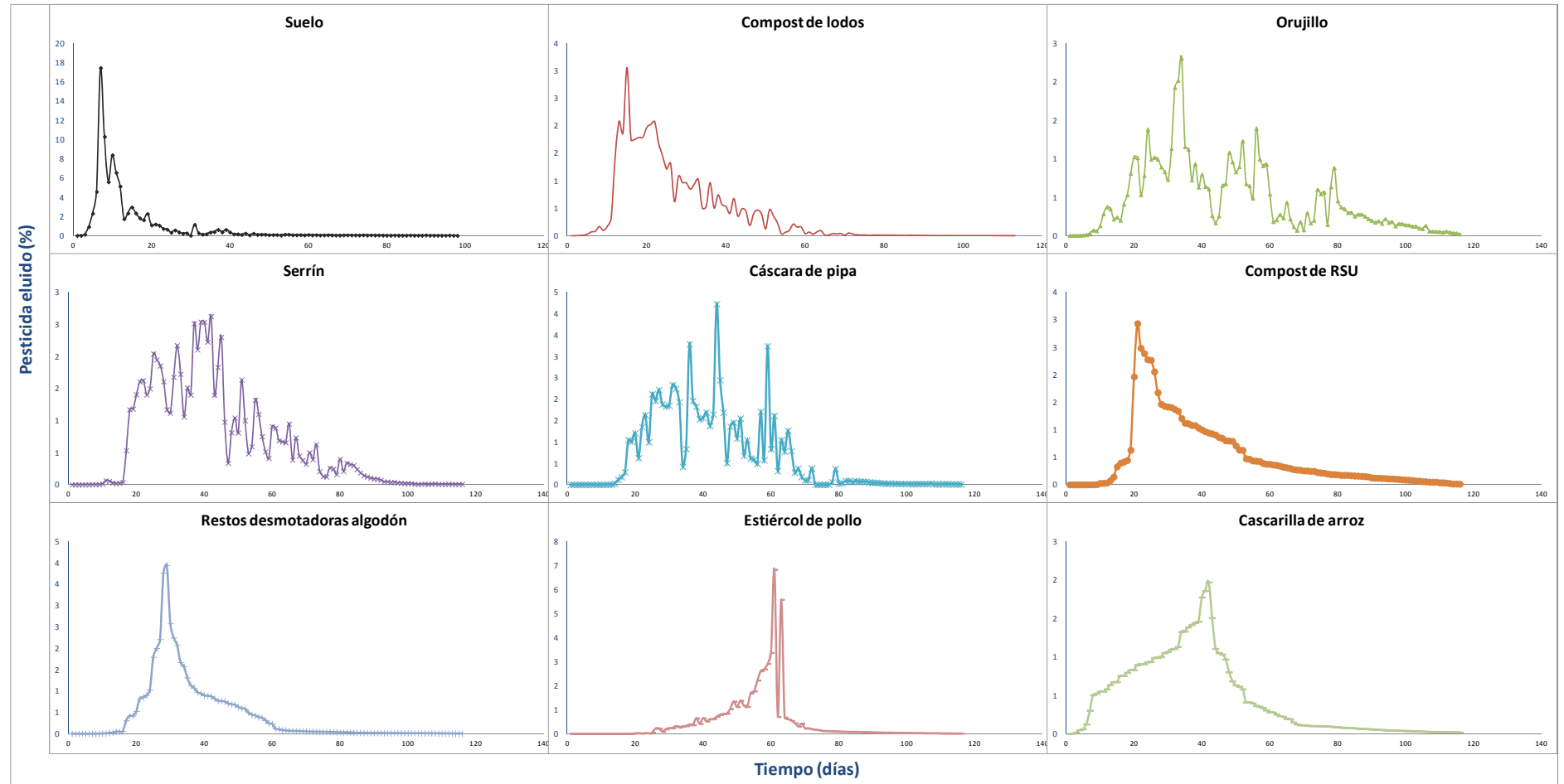


Figura 9. Curvas de rotura para clorfenvinfos en los experimentos de adsorción de suelo y suelo enmendado con los residuos orgánicos.

ANEXO DE FIGURAS

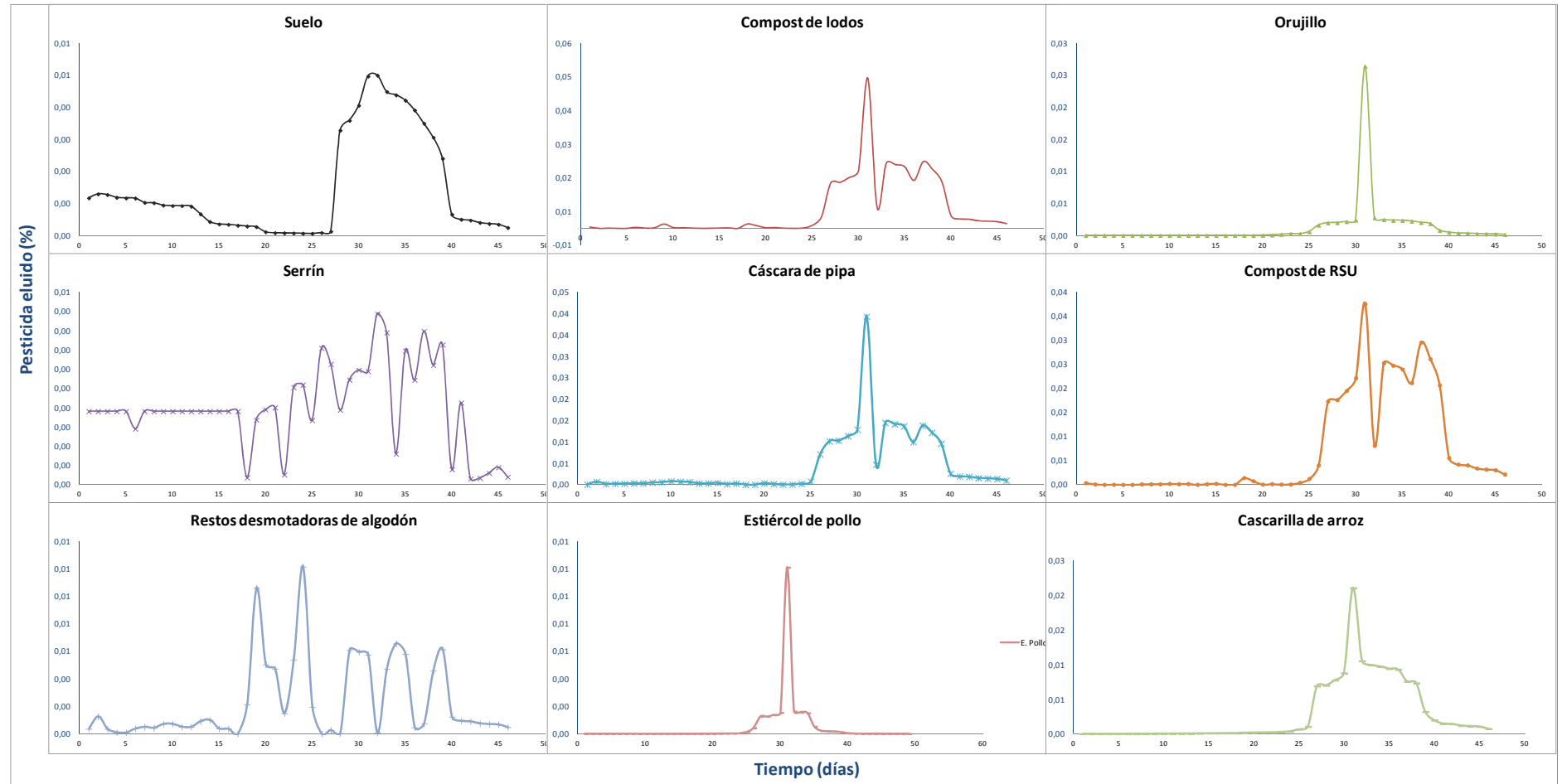


Figura 10. Curvas de rotura para clorpirifos en los experimentos de adsorción de suelo y suelo enmendado con los residuos orgánicos.

ANEXO DE FIGURAS

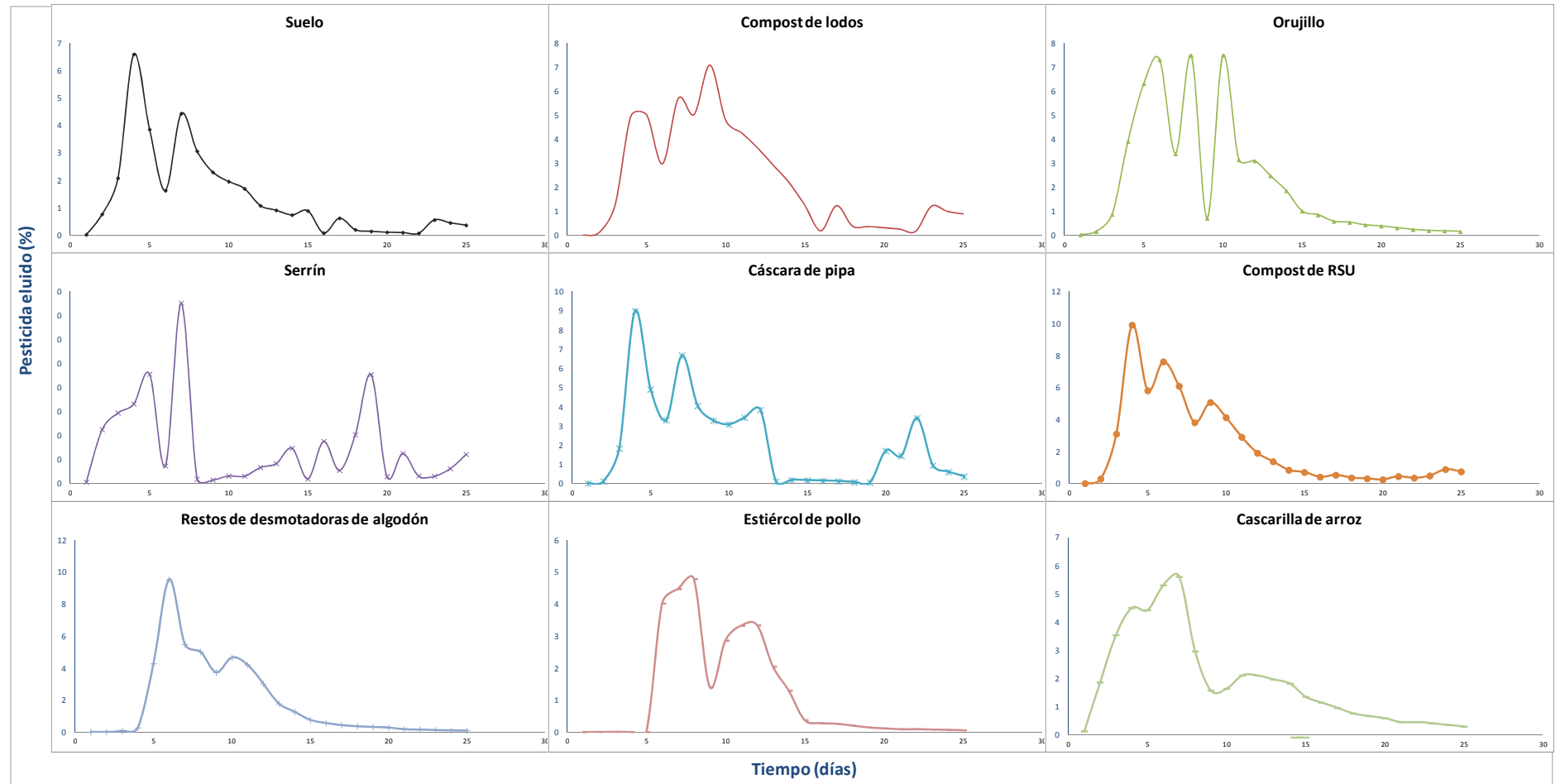


Figura 11. Curvas de rotura para simazina en los experimentos de adsorción de suelo y suelo enmendado con los residuos orgánicos.

ANEXO DE FIGURAS

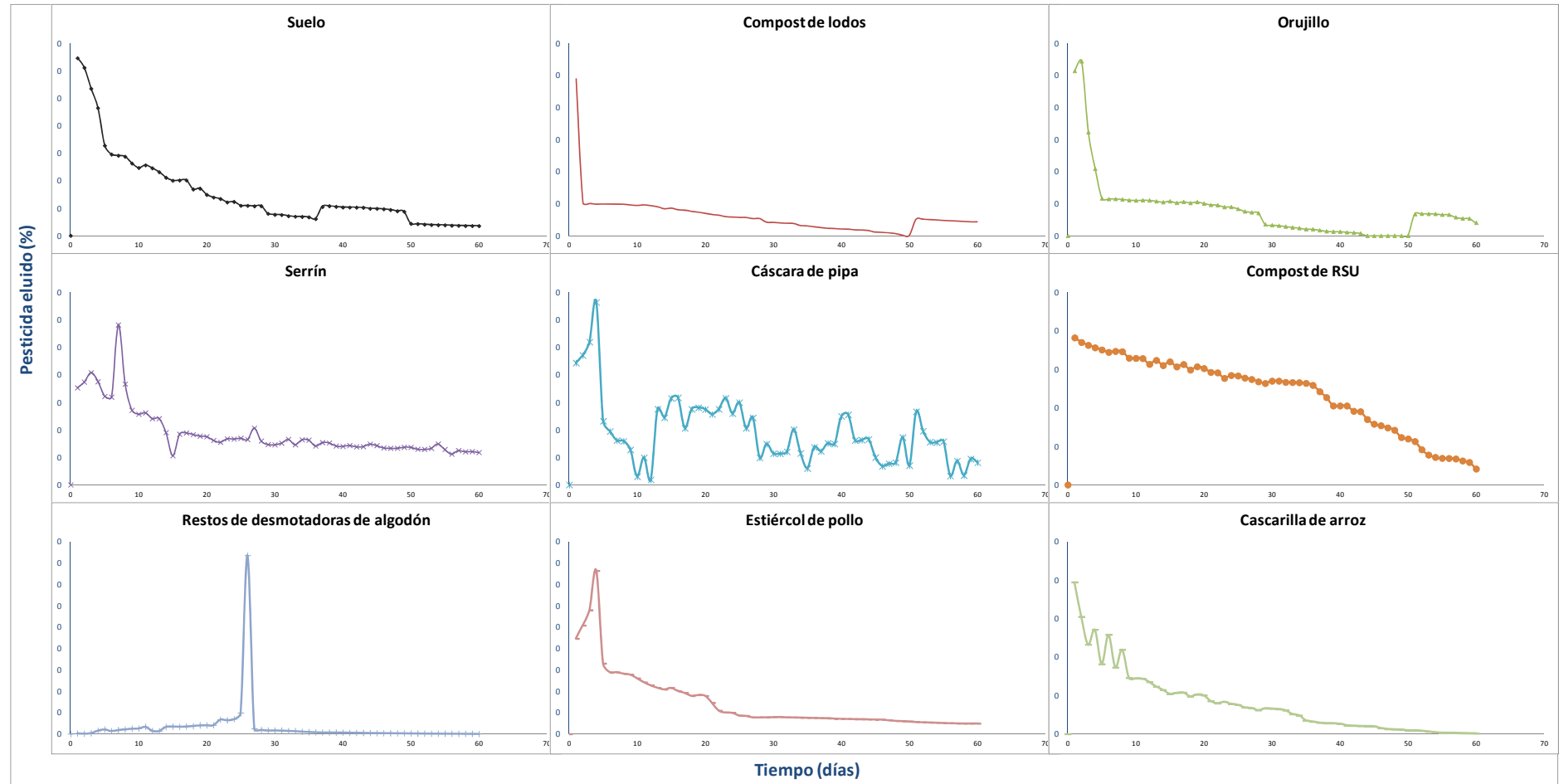


Figura 12. Curvas de rotura para trifluralina en los experimentos de adsorción de suelo y suelo enmendado con los residuos orgánicos.

ANEXO DE FIGURAS

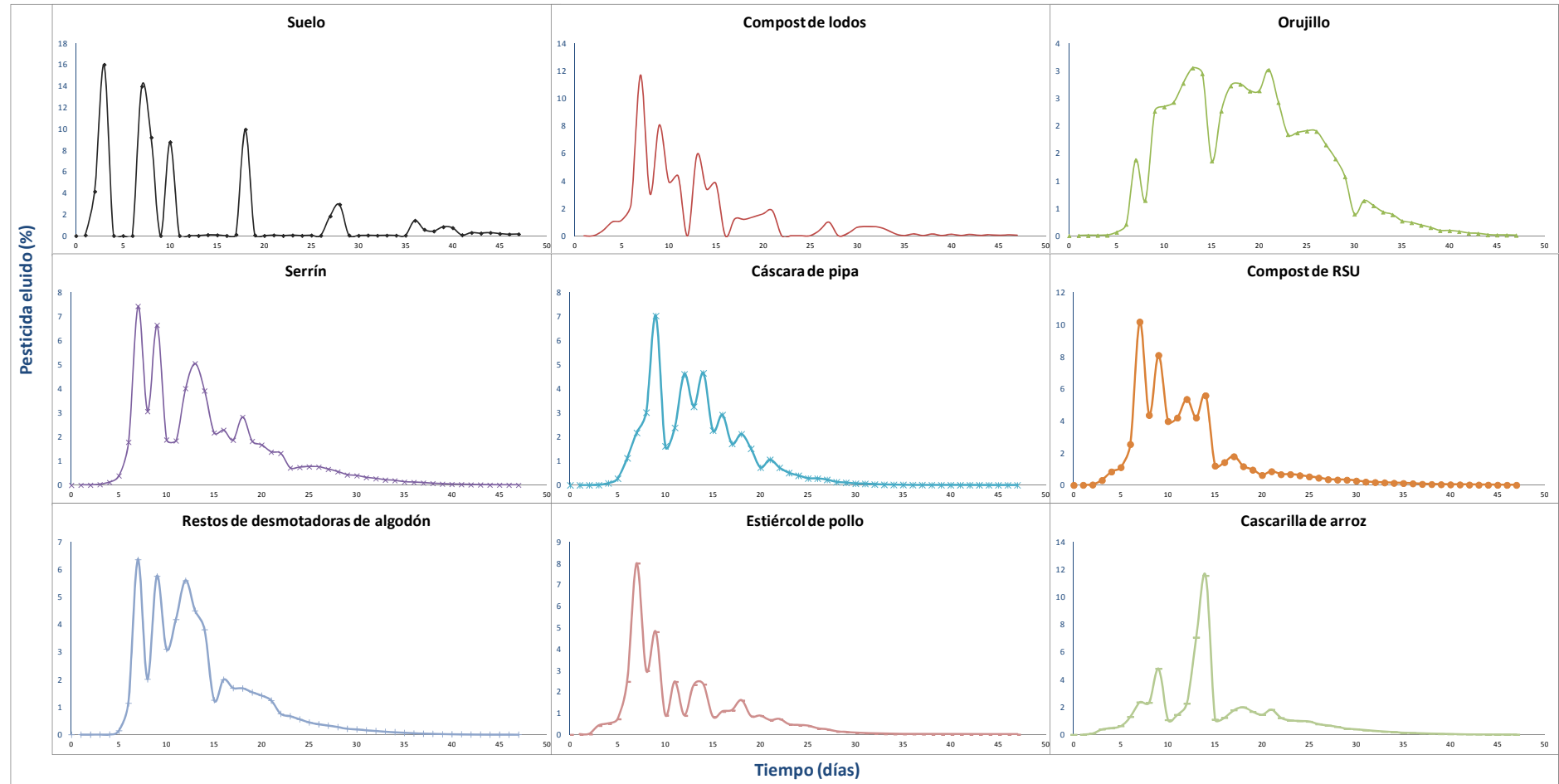


Figura 13. Curvas de rotura para alacloro en los experimentos de adsorción de suelo y suelo enmendado con los residuos orgánicos.

PUBLICACIONES Y CONGRESOS

Tesis: Desarrollo de métodos para la reducción de la contaminación por plaguicidas en aguas subterráneas mediante la adición de residuos orgánicos a los suelos Usuario



Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes



Raquel Rojas^{a,*}, José Morillo^a, José Usero^a, Laura Delgado-Moreno^b, Jay Gan^b

^a Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Seville, 41092, Seville, Spain

^b Department of Environmental Sciences, University of California, Riverside, 92521, CA, USA

HIGHLIGHTS

- Pesticide sorption capacity of three unmodified organic wastes was studied.
- Sorption was greater for the most hydrophobic compounds.
- Sorption capacity increased as the organic matter concentration increased.
- Sorption capacity was positively correlated with the organic carbon content.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 January 2013

Received in revised form 4 April 2013

Accepted 10 April 2013

Available online xxxx

Keywords:

Pesticides

Sorption

Organic wastes

Soil amendments

Organic matter

Batch experiments

ABSTRACT

This study evaluated the ability of three unmodified organic residues (composted sewage sludge, RO1; chicken manure, RO2; and a residue from olive oil production called 'orujillo', RO3) and a soil to sorb six pesticides (atrazine, lindane, alachlor, chlorpyrifos, chlorfenvinphos and endosulfan sulfate) and thereby explored the potential environmental value of these organic residues for mitigating pesticide pollution in agricultural production and removing contaminants from wastewater. Pesticide determination was carried out using gas chromatography coupled with mass spectrometry. Adsorption data were analyzed by the Langmuir and Freundlich adsorption approaches. Experimental results showed that the Freundlich isotherm model best described the adsorption process and that K_f values increased with an increase in organic matter (OM) content of the amended soil. The order of adsorption of pesticides on soils was: chlorpyrifos \geq endosulfan sulfate > chlorfenvinphos \geq lindane > alachlor \geq atrazine. The sorption was greater for the most hydrophobic compounds and lower for the most polar ones, as corroborated by a negative correlation between K_f values and solubility. Sorption increased with an increase in organic matter. Sorption capacity was positively correlated with the organic carbon (OC) content. The organic amendment showing the maximum sorption capacity was RO3 in all cases, except for chlorfenvinphos, in which it was RO2. The order of adsorption capacity of the amendments depended on the pesticide and the organic dosage. In the case of the 10% amendment the order was RO3 > RO2 > RO1 > soil, except for chlorfenvinphos, in which it was RO2 > RO3 > RO1 > soil, and atrazine, where RO2 and RO3 amendments had the same effect on the soil sorption capacity (RO2 \geq RO3 > RO1 > soil).

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Pesticides are important tools in agriculture as they help to minimize economic losses caused by weeds, insects and diseases. However, continuous exposure to pesticides may cause serious problems for non-target organisms. Pesticides applied to crops for various pests and diseases find their way to soil by spray drift, washing with rain water or incorporation of contaminated crop residues. Once present in soil, pesticides

migrate from one compartment of the environment to another and act as a source of contamination to air, groundwater, etc., the magnitude of which depends on their residence time in the soil (El Bakouri et al., 2009a, 2010; Lima et al., 2011). The use of pesticides also represents a water quality risk in agricultural areas since these compounds can spread across the ground and contaminate both surface waters and groundwater. The factors that most affect this type of water pollution are solubility and resistance to physical and biochemical degradation of pesticides, the nature of the soil and the volume and intensity of rain (Tarazona et al., 2003). Contamination of water bodies with agricultural pesticides poses a significant threat to aquatic ecosystems and drinking water resources (De Wilde et al., 2009a). The fact that agricultural pesticides are being found in groundwater indicates that our understanding of the fate of

* Corresponding author. Tel.: +34 645924973.

E-mail addresses: rrojas@etsi.us.es (R. Rojas), jmorillo@etsi.us.es (J. Morillo), usero@etsi.us.es (J. Usero), laura.delgado@eez.csic.es (L. Delgado-Moreno), jgan@ucr.edu (J. Gan).

these compounds in soils is inadequate. What is more, their presence has grown considerably in the last few years and numerous recent studies have reported contamination of water resources by these chemicals (Brewar and Darwin, 2012; Jurado et al., 2012; Vryzas et al., 2012; Herrero-Hernández et al., 2013; Miglioranza et al., 2013). Once considered a diffuse environmental problem, pesticide contamination of groundwater has become an issue of intense discussion in developed countries.

Prevention of groundwater pollution is much cheaper than restoring polluted aquifers. For that very reason it is of maximum interest that the development of agricultural strategies be oriented to the decrease of pesticide movement. Advanced pesticide removal methods are usually needed to meet environmental quality requirements and improve the ecological system. These include combinations of biological, chemical and physical processes. Application of organic carbon in the form of compost, sludge, effluent and crop residues is a common agronomic practice in agriculture to increase soil fertility and crop productivity. But soil amendments also play an important role in the management of runoff and leaching losses of pesticides from agricultural fields, as these amendments change the physicochemical properties of the soil, which in turn affects the sorption of soil-applied pesticides (Singh, 2008). Adsorption has evolved into one of the most effective physical processes for pesticide removal because the technique uses equipment that is readily available, easy to use and not energy-intensive, and also because the treatment is cost-effective (El Bakouri et al., 2009b; De Wilde et al., 2009b). Since organic matter is the main soil component contributing to the sorption of pesticides (Spark and Swift, 2002; El Bakouri et al., 2009b) and sorption is one of the main processes reducing the mobility of these chemicals in soils, the addition of exogenous organic matter to soil has been suggested as a possible method to reduce pesticide leaching (Singh, 2003, 2008; Si et al., 2011). Thus, organic amendments to soil may decrease the mobility of pesticides in the soil profile and play an important role in the management of environmental pollution arising from pesticide use. Agricultural soils are low in organic carbon content, and the use of organic amendments in the form of manure, compost or effluent is a commonly recommended agricultural practice (Albarrán et al., 2004; Ferreras et al., 2006; Nicolás et al., 2012). Several recent publications report the use of low-cost and locally available adsorbents for pesticide removal: e.g., straw, woodchips, peat mix, garden waste compost, cow manure, coconut chips, chestnut shells, watermelon rind, charcoal, raw and biotransformed olive cake, etc. (De Wilde et al., 2008; Singh, 2008; Delgado-Moreno et al., 2010a; Yu et al., 2011). Nonetheless, the information in the literature is still insufficient to deal effectively with this problem, and more work and studies are needed with other locally available and economical adsorbents to eliminate pesticides from water.

The aim of the present work was to evaluate the adsorption characteristics of various groups of pesticides on a soil amended with different organic wastes at different doses. These studies were carried out using different organic amendments having different concentrations of organic matter. This is very important because it is determinant in understanding the behavior of pesticides in the soil after the addition of different sources of organic matter. The organic residues tested were composted sewage sludge, chick manure and orujillo. The proposed wastes are commonly used as organic amendments, among other uses. It has been proved that compost improve the soil quality and microbial activity because as the amount of pesticide sorbed is greater, this becomes less toxic for soil-bacteria and earthworms (Tejada et al., 2011). The use of chick manure as amendment results in an increase of microbial respiration (Ferreras et al., 2006). Olive oil solid wastes may be a potentially valuable soil amendment agents and source of organic matter. Since these wastes are free of heavy metals and pathogenic microorganisms and their application significantly increase aggregate stability, having a great potential to improve soil structure of coarse textured soil in short term, their

addition to agricultural soils has been proposed as a solution for their disposal (Albarrán et al., 2004; López-Piñeiro et al., 2007; Kavdir and Killi, 2008). Main olive oil solid wastes are alperujo (the solid and very humid by-product obtained by new two-phase centrifugation system for oil extraction) and orujillo (the resulting by-product obtained when alperujo is treated with a second centrifugation to extract the residual oil). Several studies have reported both beneficial and negative effects over soil microorganisms when alperujo is used as amendment (Albuquerque et al., 2004; Delgado-Moreno and Peña, 2009). However, some studies revealed that orujillo has minimal or non-detected toxicity because of its lower phenolic substances and lipids content when compared to alperujo (Calmet et al., 1997). Furthermore, López-Piñeiro et al. (2007) reported that orujillo could be a potentially valuable soil amendment agent and source of organic matter, N, and K, since it maintains a positive, beneficial effect on soil properties for at least 24 months. In the present work it is proposed the use of this waste as a pesticide sorbent. It could be use as an organic amendment, alone or mixed with other organic amendments in order to improve its nutritional characteristics.

Several pesticides were studied. The selected pesticides were atrazine, lindane, alachlor, chlorpyrifos, chlorfenvinphos and endosulfan sulfate. They were chosen based on their physicochemical characteristics, frequency of detection and toxicity. Selected pesticides have been frequently detected in Spanish, European and American surface and groundwater, and many times above the $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ groundwater quality standard for individual pesticides or $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for the sum of several pesticides (Brewar and Darwin, 2012; Vryzas et al., 2012; Jurado et al., 2012; Barco-Bonilla et al., 2013; Moreno-González et al., in press; Herrero-Hernández et al., 2013). Furthermore, while most of the developed countries have already banned or restricted the production and usage of these compounds, some developing countries still use these products for agricultural and public health purpose because of their effectiveness and low application cost (El Bakouri et al., 2009a).

Because of the reasons mentioned before, it is of paramount interest to develop a simple eco-remediation method to prevent and control contamination of ground water caused by these products. Few studies have been reported using different types of organic matter to evaluate the sorption and mobility of these pesticides. These sorption studies could help in the development of a technique to prevent the contamination of groundwater by pesticides by means of the addition of organic matter to the soils in form of organic amendments, enhancing soil sorption capacity. This method could help farmers select and properly use organic amendments to minimize environmental impact. To a better definition of the best organic residue in use to prevent pesticide leaching, several sorption experiments were performed in this study. This study was aimed at characterizing the sorption of several pesticides on soil and soil amended with three different organic wastes.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals, soil and organic residues

Standards of atrazine (99%), lindane (99.5%), alachlor (99%), chlorpyrifos (99%), chlorfenvinphos (99.5%) and endosulfan sulfate (99%) were purchased from Chem Service (West Chester, PA). Stock solutions were prepared by dissolving a weighed amount of standard in reagent-grade acetone to achieve a nominal concentration of 1 g L^{-1} , except for atrazine, which was 0.5 g L^{-1} because of its low solubility in organic solvents. Working solutions were prepared by diluting the stock solution first with hexane and then with ultrapure water. The percentage of solvent in the final pesticide solution was less than 0.1%. The standard stock and working solutions were stored at 4°C and used to prepare dilute solutions and to spike water samples to the required concentrations. All other solvents and chemicals used were of gas chromatography (GC) or analytical grade. Calcium chloride (CaCl_2) solution

(0.01 M) was freshly made up with ultrapure water to be used as the solution phase for each batch experiment. The pesticides belonged to different families and their physicochemical properties are shown in Table 1.

Soil for this work was from an agricultural plot in southwestern Spain (N 37° 04' 32", W 5° 53' 41"). Soil was sampled from the upper layer (0–25 cm), air-dried in the laboratory for a week, passed through a 2 mm mesh and mixed before use.

The organic residues selected for the work (composted sewage sludge mixed with pruning residues, orujillo and chicken manure) were collected from different industrial sites in Seville province (southwest Spain). Composted sewage sludge mixed with pruning residues was obtained from EMASESA (metropolitan water purification and supply company of Seville); chicken manure was obtained from a farm located in the agricultural village of Trajano, Seville; and orujillo (residue obtained from the olive oil industry) was supplied from an olive oil processing plant in southern Spain. Each amendment was air-dried for a week and then dried at 70 °C in a drying oven for three days. Chicken manure was crushed in an electric mixer and all the organic amendments were manually sieved. Particle sizes of less than 1 mm were used.

Standard soil characterization methods were used to provide information on the physical and chemical nature of the soils and/or organic wastes. Soil conductivity, pH, cationic exchange capacity and carbonates were determined according to the usual methodology and standard procedures from Methods of Soil Analysis Part 2 (Page et al., 1982). Texture was determined using a Sedigraph unit (Micromeritics SediGraph 5100) and the mineralogy by X-ray diffraction in oriented aggregates. The organic carbon content of the soil and organic wastes were determined by an elemental carbon analyzer (TOC-V CHS Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu Corporation, Japan). Elemental analysis of the sorbents and soil was performed with EDS (Energy Dispersive X-ray). The electrical conductivity was measured using a conductivity meter. Soil pH was measured in a 1/2 (w/w) soil/deionized water mixture, using a direct-reading pH meter.

Soil and organic wastes samples were measured for studied pesticides in order to check if the soil was free of these pesticides. Pesticide extraction was performed as it is described in Section 2.2.1.2 (sediment extraction method).

2.2. Measurements

2.2.1. Adsorption experiments

Adsorption isotherms for pesticides in soils were obtained by the batch method. Soil samples (2.5 g) and a solution of pesticides in 0.01 M calcium chloride (20 mL) were mixed in 50 mL glass-stoppered test tubes (solid/solution ratio of 1/8). This treatment was labeled as 'soil'. To study the effect of amendments on pesticide sorption, soil samples (2.5 g) were supplemented with 2, 5 and 10% (w/w) organic wastes, and these treatments were labeled as '2% ROx', '5% ROx' and '10% ROx', where x was the organic residue in each case: composted sewage sludge (RO1), chicken manure (RO2) and orujillo (RO3). The dosages applied to the soil were the equivalent to a low or agricultural dosage (2%), equivalent to 50 t ha⁻¹, a medium dosage and a high dosage or dosage with

remediation potential at 200 t ha⁻¹. The low dosage rate was similar to those that are likely to be used in the field (50–80 t ha⁻¹) and are within the application rates used for other solid residues, such as sewage sludges (Albarrán et al., 2004; Delgado-Moreno et al., 2007).

The soil and amended soil samples were spiked with a mixture of pesticides in acetone. The spiked volume was that necessary to give initial concentrations of 50, 100, 200, 500 and 1000 µg L⁻¹ (this last concentration point was for all the studied pesticides except for endosulfan sulfate, which was 500 µg L⁻¹ because it is not soluble in water at higher concentrations) in a final volume of 20 mL. After the carrier solvent was completely removed in a fume hood, 20 mL of 0.01 M CaCl₂ water solution were added, and the samples were mechanically shaken end over end at 15 rpm for 24 h at room temperature (the kinetics of the studied pesticides indicated that 24 h of equilibration was sufficient for them to attain equilibrium). Batch experiments were carried out in triplicate to ensure the repeatability of results and the average value was reported in all the cases. Upon equilibrium, the sediment and aqueous phases were separated by centrifugation at 500 g for 15 min. Visual examination suggested that the sediment and aqueous phases were well separated upon centrifugation; other studies developed by the research group guarantee its validity (Delgado-Moreno et al., 2010b).

2.2.1.1. Aqueous-phase extraction method. To determine the total pesticide concentration in the solution phase (C_e , µg L⁻¹), after centrifugation, the aqueous supernatant was collected by pipetting to determine pesticide concentration in the aqueous phase, and transferred to a 100-mL glass separatory funnel and vigorously mixed with methylene chloride (1/1 v/v) for 1 min. The methylene chloride fraction was collected upon phase separation and filtered through Whatman No. 41 filter paper (Whatman, Maidstone, UK) filled with 20 g of anhydrous sodium sulfate to remove moisture content. The remaining aqueous phase was extracted with fresh methylene chloride two more times. The solvent phases from the same sample were combined and concentrated in a rotary evaporator at 35 °C. Samples were concentrated to dryness and reconstituted in 5 mL of hexane. The extracted samples were analyzed using Gas Chromatography–Mass Spectrometry. Recovery values ($n = 4$) were 70 ± 11.56% atrazine, 80.45 ± 12.48% lindane, 73.82 ± 9.97% alachlor, 84.49 ± 11.84% chlorpyrifos, 76.32 ± 11.91% chlorfenvinphos and 85 ± 10.83% endosulfan sulfate.

2.2.1.2. Sediment extraction method. Pesticide residues in the sediment phase (Q_e , µg g⁻¹) were extracted by ultrasound-assisted extraction (Ultrasound Bath IS30H, Fisher Scientific, Pittsburgh, PA). Sediment samples were extracted three times with 40 mL of methylene chloride/acetone (1/1, v/v) for 20 min. The slurries were centrifuged at 500 g for 15 min and the supernatant was filtered through Whatman No. 41 filter paper filled with 20 g of anhydrous sodium sulfate. The extract was concentrated in a rotary evaporator at 40 °C. The dry residue was dissolved in 10 mL hexane and subsequently diluted 10 times with hexane. An aliquot of the final extract was analyzed by GC to derive the sorbed concentration (Q_e). The method recoveries ($n = 4$) in the different soil treatments ranged

Table 1
Physicochemical properties of the studied pesticides.

Pesticide	Type	Chemical group	Chemical formula	Molecular mass (g mol ⁻¹)	Sw (20 °C, mg L ⁻¹)	DT50 laboratory (days)	K _{oc} (mL g ⁻¹)	Log K _{ow}
Atrazine	Herbicide	Triazine	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.68	35	75	100	2.7
Lindane	Insecticide, acaricide	Organochlorine	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.82	8.52	980	1270	3.5
Alachlor	Herbicide	Chloroacetamide	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269.77	240	14	335	3.09
Chlorpyrifos	Insecticide	Organophosphate	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	350.89	1.05	50	8151	4.7
Chlorfenvinphos	Insecticide, acaricide	Organophosphate	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P	359.6	145	40	680	3.8
Endosulfan sulfate	Metabolite	–	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₄ S	422.92	0.48	–	5194	3.66

from $89.37 \pm 2.87\%$ lindane to $108.46 \pm 11.94\%$ endosulfan sulfate for unamended soil, 85.65 ± 4.52 lindane to $109.43 \pm 18.38\%$ endosulfan sulfate for soil amended with 10% RO1, from 70.57 ± 12.31 lindane to $108.58 \pm 2.39\%$ chorfenvinphos for soil amended with 10% RO2 and from $84.02 \pm 3.38\%$ lindane to 109.8 ± 8.35 chlorfenvinphos for soil amended with 10% RO3.

2.2.2. Chemical analysis

Analysis of C_e and Q_e was carried out with a Varian 3800 gas chromatograph (Varian Instruments, Sunnyvale, CA) coupled with a Varian 1200 triple–quadrupole mass spectrometer (MS/MS) and a Combi Pal autosampler (CTC Analytics, Zwingen, Switzerland). A DB-5MS column ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$) (J&W Scientific, Folsom, CA) was used for the separation. A $1.0 \mu\text{L}$ aliquot of the sample was injected at $260 \text{ }^\circ\text{C}$ in the splitless mode at a constant flow of 1 mL min^{-1} . Helium (99.999%) was used as the carrier gas in the pressure-pulse mode (45 psi for 0.8 min). Oven temperature was set to start at $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 min), ramped to $160 \text{ }^\circ\text{C}$ at $25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, further increased to the final temperature of $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) and kept at this temperature for 5 min. The mass spectrometer was operated in electron ionization mode at 70 eV (EI) in the selected ion monitoring mode. Mass fragments monitored were m/z 103 to 200 for atrazine, m/z 111 to 218 for lindane, m/z 117 to 160 for alachlor, m/z 258 to 314 for chlorpyrifos, m/z 267 to 323 for chlorfenvinphos and m/z 239 to 273 for endosulfan sulfate. Under these experimental conditions retention times of atrazine, lindane, alachlor, chlorpyrifos, chlorfenvinphos and endosulfan sulfate were 9.80, 10.13, 12.08, 13.30, 14.80 and 19.30 min respectively.

Calibration curves were constructed using seven different pesticide concentrations plotted against the area counts, ranging from 1 to $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ (except for endosulfan sulfate, which was $500 \mu\text{g L}^{-1}$). The plots were linear for all compounds with r^2 values higher than 0.99 ($p < 0.01$), which indicated good linearity. Limit of detection (LOD) values were calculated by dividing the lowest detectable target analyte mass (minimum signal-to-noise ratio of 3) by the amount of solution analyzed. At least five repeat determinations were performed for each concentration on the calibration curve. The quantification was through injection of chemical standards containing known concentrations of target analytes and internal standards. LOD were $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ for lindane and chlorpyrifos, $0.04 \mu\text{g L}^{-1}$ for chlorfenvinphos and endosulfan sulfate, $0.08 \mu\text{g L}^{-1}$ for alachlor and $0.19 \mu\text{g L}^{-1}$ for atrazine. LOQ values were 0.64, 0.07, 0.25, 0.03, 0.15 and $0.11 \mu\text{g L}^{-1}$ for atrazine, lindane, alachlor, chlorpyrifos, chlorfenvinphos and endosulfan sulfate respectively.

2.2.3. Adsorption isotherms

Sorption isotherms were used to describe the equilibrium of the pesticides between the aqueous solution and the solid phase. Depending on the nature of the sorption system, the isotherm model can determine the maximum sorption capacity and several thermodynamic parameters that can be used for a better understanding of the binding mechanisms.

Two of the most common models (Langmuir and Freundlich) were used to fit the experimental data. The Langmuir model involves monolayer sorption on a set of different localized sorption sites with uniform energies. The linear form of the Langmuir equation (Langmuir, 1918) is:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K C_e} + \frac{1}{Q_m}$$

where C_e ($\mu\text{g L}^{-1}$) is the equilibrium pesticide concentration in solution, Q_e is the amount of adsorbate adsorbed per unit mass of adsorbent ($\mu\text{g g}^{-1}$) at equilibrium, Q_m ($\mu\text{g g}^{-1}$) is the maximum sorption capacity relative to the total surface coverage, and K represents the enthalpy of sorption (constant independent of temperature, related to the affinity between the adsorbent and the adsorbate). The values of Q_m and K can be determined by plotting C_e / Q_e versus C_e .

The second model is the Freundlich approach, characteristics of heterogeneous surfaces and infinite surface coverage resulting from extremely strong solute–solute interactions. The equation of this model takes the form:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n_f}$$

where Q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$) is the amount of pesticide adsorbed per g of adsorbent and C_e ($\mu\text{g L}^{-1}$) is the equilibrium concentration of pesticide in the solution. The Freundlich constants (K_f and n_f) are correlated to the maximum multilayer adsorption capacity and adsorption intensity, respectively (Hussein et al., 2004; El Bakouri et al., 2009a). The Freundlich isotherm can also be expressed in linear form after logarithm linearization and the values of K_f and n_f can be obtained by plotting $\log Q_e$ versus $\log C_e$.

$$\log Q_e = \log K_f + n_f \cdot \log C_e$$

Correlation between COT (Table 3), Sw (Table 1) and substrate characteristics (Table 4) and the sorption coefficient K_f (Tables 5 and 6) were calculated using the Pearson correlation coefficient r .

K_d values were also calculated from the fit of the experimental sorption isotherms ($C_s = K_d \cdot C_e$). The influence of the organic matter from soils and sediments on the sorption behavior of the organic chemicals has been discussed in many studies (Albarrán et al., 2004; Kumar and Philip, 2006; Correia et al., 2007; Singh, 2008; Delgado-Moreno et al., 2010a; Si et al., 2011; Kasozi et al., 2012). Consequently, the sorption partition coefficient K_d is generally related to the fraction of organic carbon associated with the sorbent to yield an organic-carbon-partition coefficient, K_{oc} ($K_{oc} = (K_d \cdot 100) / \% \text{OC}$) (Si et al., 2006; Cooke et al., 2004; Majumdar and Singh, 2007). The C-normalized partitioning coefficient (K_{oc}) is generally assumed to be constant for a particular chemical when sorption is related to the quantity of organic carbon in the soil (De Wilde et al., 2009b). As the isotherms were not linear, the K_{oc} values had to be calculated for one specific concentration. The K_d was calculated as the ratio between C_s (calculated using the Freundlich equation) and C_e for a fixed initial concentration, $C_{ini} = 500 \mu\text{g L}^{-1}$. This concentration was chosen since this concentration point was the last one common to all the studied pesticides, including endosulfan sulfate. Thus the K_{oc} values could not be generalized but only indicated differences in sorption between substrates normalized to the organic carbon content at this specific pesticide contamination level.

3. Results and discussion

3.1. Sorbent and soil characterization

For soil, the percentages of sand, silt and clay, pH and other physicochemical characteristics are given in Table 2, and Table 3 shows the organic carbon content of residues and soil.

The results of elemental analysis of the sorbents are given in Table 4. Similar values were found for the different elemental contents except for Si, K and Ca, with values ranging from 0.3 to 3.0 for Si, from 0.4 to 2.4 for K and from 0.6 to 5.4 for Ca.

Data analysis from the pesticide extraction from the soil revealed that pesticide content from soil samples was under quantification limit.

3.2. Adsorption isotherms and adsorption model

The values of the Freundlich model constants and the values of the correlation coefficient r^2 for soil alone and soil amended with 2, 5 and 10% of each organic residue are shown in Tables 5 and 6. Experimental results showed that the Freundlich model best described the adsorption process. The values of the correlation coefficient for almost

Table 2
Selected physicochemical characteristics of the soil.

	Soil
pH	7.74
% sand	12.57
% silt	50.03
% clay	37.4
Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	142
Quartz (%)	50
Calcite (%)	18.75
Halloysite-10A (%)	3.21
Illite (%)	3.39

all cases were quite high ($r^2 > 0.85$). Results corresponding to Langmuir fitting are not shown. Negative values for Langmuir constants Q_m and K were obtained, which is improbable (Monkiedje and Spiteller, 2002; De Wilde et al., 2009b). Thus, the Langmuir isotherm was not applicable (negative values for the constants) for some of the cases: sorption of the pesticide lindane onto 10% RO1 and on 5 and 10% concentrations of RO3, or the sorption of chlorfenvinphos on soil amended with 10% RO1. The Langmuir model was not applicable for the pesticide chlorpyrifos with any of the studied amendments at any proportion, even with soil, and it was not applicable for the pesticide endosulfan sulfate except for soil and the studied amendments at 2% concentrations. This may indicate that monolayer adsorption, assumed in this model, was not valid for these specific experiments. The same result was obtained by El Bakouri et al. (2009b) for the sorption of chlorinated pesticides onto natural organic substances, and by De Wilde et al. (2009b) for several of the studied pesticides on some of the tested organic wastes (for example, it was not applicable for the sorption of metalaxyl onto coconut chips, cow manure, peat mix and straw, or for the sorption of isotroturon onto coconut chips, sandy loam, cow manure, straw and willow chopping). Contrary to the Langmuir approach, which is clearly applicable for high adsorbate concentrations, the Freundlich model gives a good description of the adsorption of contaminants at very low concentrations, which is the case of pesticides in water (El Bakouri et al., 2009a). According to the Freundlich equation, the quantity adsorbed increases as the concentration of pesticide solution increases. Since sorption adjusts to Freundlich isotherms, it means that sorption is not linear. Spurlock and Biggar (1994) and De Wilde et al. (2009b) explained that this lack of linearity is due to specific interactions between polar groups of the pesticide and the organic matter of the substrate. The sorption isotherms will be discussed further in terms of the Freundlich equation, which best described the observed data.

Based on the n_f value, isotherms can be classified as an L, S or C type according to Giles et al. (1960). In general, it was observed that isotherms were of the L type ($n_f < 1$), except for chlorpyrifos and endosulfan sulfate, which were type S ($n_f > 1$). However, for some pesticide/substrate combinations, C-type ($n_f \approx 1$) isotherms were observed (e.g. sorption of chlorpyrifos on soil amended with RO3 and sorption of endosulfan sulfate on soil alone and soil amended with RO1).

Table 3
Total organic carbon content (%) of soil and soil amendment with different doses of organic wastes.

OC (%)					
Soil	0.73	Soil	0.73	Soil	0.73
RO ₁ ^a	11.81	RO ₂ ^a	17.95	RO ₃ ^a	48.94
Soil + 2%RO ₁	0.95	Soil + 2%RO ₂	1.07	Soil + 2%RO ₃	1.69
Soil + 5%RO ₁	1.28	Soil + 5%RO ₂	1.59	Soil + 5%RO ₃	3.14
Soil + 10%RO ₁	1.84	Soil + 10%RO ₂	2.45	Soil + 10%RO ₃	5.51

^a RO1: Composted sewage sludge amended with pruning residues; RO2: Chicken manure; RO3: Orujillo.

Table 4
Elemental content (%) of organic wastes RO1 (composted sewage sludge), RO2 (chicken manure) and RO3 (orujillo).

Sample	Element (%)												
	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe
RO1	46.6	ND ^a	38.1	ND	0.8	1.4	3.0	0.9	1.9	0.3	0.4	5.4	1.2
RO2	53.4	1.6	33.2	0.1	0.5	0.8	2.7	0.3	0.2	0.5	1.8	3.4	1.2
RO3	56.3	2.4	37.4	ND	0.4	ND	0.3	ND	ND	0.2	2.4	0.6	ND

^a ND: not detected.

Freundlich sorption isotherms for the six pesticides on three substrates used as organic amendments are shown in Fig. 1 and Fig. 2; the Freundlich sorption isotherms of all pesticides for each organic amendment and the soil at a rate of 10% are given in Fig. 3. The position of the sorption curve on the graph is an indication of the sorption capacity of a certain pesticide on a substrate. The higher the curve on the Y-axis, the more pesticide sorbed. It can be observed that for a pesticide concentration of 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (corresponding to the last adsorption point shown in Figs. 1 and 2 for all pesticides except endosulfan sulfate, which was 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ because of its solubility in water), as the percentage of organic residue increased, the sorption capacity for the study pesticide rose, probably because of the increase in the number of sorption sites. The addition of 2% of organic residue was enough to cause a considerable increase in soil sorption capacity in most cases.

The low sorption of alachlor and atrazine was evident for all the substrates. The curve for these pesticides with all sorbents was below the sorption isotherms obtained for the other pesticide/substrate combinations. Other pesticides are more hydrophobic with low water solubility and consequently their affinity for organic matter is high, which makes these compounds less mobile than more soluble pesticides like atrazine and alachlor. Chlorpyrifos and endosulfan sulfate were the most strongly sorbed to most of the substrates. Pesticides with intermediate sorption capacity were chlorfenvinphos and lindane. This was in accordance with their K_{oc} values. In addition, the experimental results showed that pesticide adsorption capacity decreased in the following order for all the studied amendments (10% concentration) and for soil (see Fig. 3): chlorpyrifos \geq endosulfan sulfate $>$ chlorfenvinphos \geq lindane $>$ alachlor $>$ atrazine. According to the general behavior of the adsorption mechanism, this order was almost inversely proportional to pesticide's water solubility (see Table 1). This coincided with results reported by De Wilde et al. (2008) for the adsorption of isoxaben, linuron, metalaxyl, isotroturon and lenacil on substrates commonly used in a biopurification system and with the results obtained for drin pesticides on acid-treated date stones by El Bakouri et al. (2009c). Moreover, analysis of the results showed that there was a negative correlation between K_f -values (Tables 5 and 6) and pesticide water solubility (Table 1) ($r < 0$), which indicated that adsorption depended mainly on the solubility of the analyzed compounds, with the exception of chlorfenvinphos, which was highly sorbed despite its relatively high water solubility. It is worth pointing out that the pesticide chlorfenvinphos, although one of the most soluble, showed high sorption capacity compared to others of similar solubility characteristics, so it can be inferred that other factors could be important for the sorption of this pesticide, such as the presence of different functional groups of high affinity for the substrate. El Bakouri et al. (2009b) also found high removal efficiencies for chlorfenvinphos by organic waste substances and similar to those obtained for chlorpyrifos, which was one of the most sorbed pesticides and with much lower water solubility.

Pesticide sorption on non-amended soil gave the lowest Freundlich sorption coefficient (K_f) and the K_f values increased with increasing organic matter content in soil samples, indicating that addition of exogenous organic matter resulted in an increase of sorption capacity of the soil (Tables 5 and 6). Only in some cases the addition of organic residues did not have an effect on the soil sorption capacity: sorption of atrazine onto soil amended with 2% RO2 and with 2 and 5% RO3, sorption of

Table 5
Sorption parameters for atrazine, lindane and alachlor sulfate in non-amended and amended soil.

	Atrazine				Lindane				Alachlor			
	Freundlich			K_{oc}^a (Lkg ⁻¹)	Freundlich			K_{oc}^a (Lkg ⁻¹)	Freundlich			K_{oc}^a (Lkg ⁻¹)
	n_f	K_f (Lg ⁻¹)	r^2		n_f	K_f (Lg ⁻¹)	r^2		n_f	K_f (Lg ⁻¹)	r^2	
Soil	0.82 ± 0.08	0.005 ± 0.001	0.90	212	0.80 ± 0.10	0.021 ± 0.004	0.88	1727	0.76 ± 0.10	0.007 ± 0.001	0.88	346
2% RO1	0.71 ± 0.09	0.013 ± 0.002	0.80	220	0.72 ± 0.10	0.053 ± 0.011	0.79	2081	0.78 ± 0.10	0.009 ± 0.001	0.92	307
5% RO1	0.82 ± 0.07	0.010 ± 0.002	0.97	284	0.79 ± 0.08	0.082 ± 0.015	1.00	2809	0.66 ± 0.08	0.024 ± 0.005	0.98	275
10% RO1	0.78 ± 0.08	0.022 ± 0.003	0.98	462	0.99 ± 0.08	0.087 ± 0.012	0.92	8076	0.67 ± 0.08	0.075 ± 0.008	0.83	1545
2% RO2	0.83 ± 0.05	0.005 ± 0.001	0.91	238	1.03 ± 0.10	0.016 ± 0.003	0.87	2246	0.79 ± 0.08	0.008 ± 0.001	0.84	282
5% RO2	0.73 ± 0.06	0.017 ± 0.004	0.97	275	0.84 ± 0.10	0.074 ± 0.018	1.00	2268	0.82 ± 0.10	0.010 ± 0.002	0.84	217
10% RO2	0.65 ± 0.05	0.039 ± 0.004	0.92	350	0.88 ± 0.08	0.116 ± 0.023	0.98	3796	0.58 ± 0.10	0.080 ± 0.005	0.94	576
2% RO3	0.87 ± 0.08	0.005 ± 0.001	0.97	131	0.80 ± 0.10	0.067 ± 0.010	0.99	2133	0.73 ± 0.10	0.015 ± 0.002	0.98	173
5% RO3	1.00 ± 0.08	0.005 ± 0.001	1.00	156	0.74 ± 0.08	0.146 ± 0.031	0.91	2421	0.89 ± 0.09	0.010 ± 0.002	0.90	244
10% RO3	0.72 ± 0.06	0.034 ± 0.002	0.97	146	0.68 ± 0.10	0.300 ± 0.052	0.97	2349	0.62 ± 0.09	0.081 ± 0.005	0.83	211

^a Calculated as $(K_d / \%COT) \cdot 100$, where $K_d = Q_e / C_e$.

lindane on soil amended with 2% RO2 and sorption of chlorpyrifos on soil amended with 2% RO1 and 2% RO2. It can be concluded that in these cases a larger amount of organic waste would be needed to exceed the soil sorption capacity.

The low K_f values obtained for soil (Tables 5 and 6) were in contrast to those obtained for RO3, which had a significantly higher K_f value for five of the six pesticides. RO3 was the organic amendment with the highest organic carbon content (Table 3). Moreover, K_f values increased with increasing organic matter content in soil samples, and a positive correlation was found between K_f and COT, suggesting also the importance of organic matter in the sorption process (r values between 0.89 and 1, Table 7). Similar results were found by Kumar and Philip (2006), who determined that an increase in organic contents increased sorption of the nitroaromatic herbicide dinoseb by either non-specific partitioning or specific charge-related mechanisms. Soil rich in OM may retain pesticides and reduce the possibility of contaminating surface water and groundwater sources.

The organic amendment showing the maximum sorption capacity depended on the pesticide and the organic proportion. It was found that lindane, alachlor and chlorpyrifos in combination with amendment at 10% (the most favorable of the cases) followed the order of RO3 > RO2 > RO1 > soil. Atrazine showed the same sorption capacity for RO2 and RO3 (RO2 ≥ RO3 > RO1 > soil) while chlorfenvinphos followed the order of RO2 > RO3 > RO1 > soil. The best sorption of endosulfan sulfate was found with RO3, followed by RO1 and RO2 (RO3 > RO1 > RO2).

A comparison of the adsorption behavior of each pesticide revealed that, in general, the application of three different concentrations (2, 5 and 10% w/w) of three organic amendments to the soil resulted in increased sorption (K_f value) of the six pesticides, which was higher for

two of the more hydrophobic compounds (chlorpyrifos and endosulfan sulfate) (Log K_{ow} 4.7 and 4.75, respectively) and lower for the more polar ones (atrazine and alachlor) (Log K_{ow} 2.7 and 3.09, respectively). Similar results were found by Delgado-Moreno et al. (2007), who studied the application of two different concentrations (2% and 8% w/w) of olive cake to a Mediterranean calcareous soil and found an increase in sorption of four triazine herbicides, which depended on the hydrophobic characteristics of the compounds.

The highest K_f values were obtained for the sorption of the pesticide chlorpyrifos onto soil amended with 10% RO3 (0.936 L g⁻¹), followed by the sorption of endosulfan sulfate on soil also amended with 10% RO3 (0.764 L g⁻¹). High values of K_f were also found for the sorption of chlorpyrifos and endosulfan on the other organic amendments, with values ranging from 0.240 to 0.385 L g⁻¹ and from 0.120 to 0.297 L g⁻¹ for the sorption of chlorpyrifos on soil amended with 10% RO1 and 10% RO2 and the sorption of endosulfan sulfate on soil amended with 10% RO2 and RO1, respectively. The results obtained in this study were higher than results reported for the sorption of the same pesticides on different organic sorbents (Rouchaud et al., 1996; Li et al., 2005; Kumar and Philip, 2006; Rodríguez-Cruz et al., 2006; Correia et al., 2007; Mishra and Patel, 2008; Sprynskyy et al., 2008; Lima et al., 2011; Tejada et al., 2011) which showed the high sorption efficiency of the proposed organic amendments for the removal of the studied pesticides. The results of this study are of interest and point to the possible use of the studied organic residues as an ecological barrier to prevent groundwater contamination by pesticides. Which is more, several studies revealed the importance of adsorption in preventing surface water contamination since the load of water-soluble pesticides in agricultural runoff is reduced (Popov et al., 2006; Zhang and Zhang, 2011), so the

Table 6
Sorption parameters for chlorpyrifos, chlorfenvinphos and endosulfan sulfate in non-amended and amended soil.

	Chlorpyrifos				Chlorfenvinphos				Endosulfan Sulfate			
	Freundlich			K_{oc}^a (Lkg ⁻¹)	Freundlich			K_{oc}^a (Lkg ⁻¹)	Freundlich			K_{oc}^a (Lkg ⁻¹)
	n_f	K_f (Lg ⁻¹)	r^2		n_f	K_f (Lg ⁻¹)	r^2		n_f	K_f (Lg ⁻¹)	r^2	
Soil	1.69 ± 0.20	0.026 ± 0.005	0.92	16,695	0.90 ± 0.10	0.011 ± 0.002	0.89	1163	0.97 ± 0.10	0.058 ± 0.008	0.82	12,490
2% RO1	1.53 ± 0.20	0.028 ± 0.005	0.93	19,266	0.84 ± 0.10	0.027 ± 0.004	0.86	1628	0.91 ± 0.10	0.105 ± 0.020	0.79	13,872
5% RO1	1.64 ± 0.30	0.047 ± 0.004	0.99	21,422	0.84 ± 0.10	0.060 ± 0.006	1.00	2333	1.12 ± 0.20	0.137 ± 0.020	1.00	15,905
10% RO1	1.28 ± 0.30	0.240 ± 0.040	0.51	48,246	0.77 ± 0.10	0.197 ± 0.040	0.88	4017	1.14 ± 0.20	0.297 ± 0.050	0.86	26,925
2% RO2	1.70 ± 0.20	0.018 ± 0.002	0.88	24,060	0.91 ± 0.20	0.018 ± 0.002	0.91	1903	1.24 ± 0.20	0.042 ± 0.005	0.88	14,380
5% RO2	1.38 ± 0.20	0.099 ± 0.010	0.98	18,502	0.60 ± 0.10	0.192 ± 0.020	0.92	2368	1.24 ± 0.20	0.122 ± 0.008	0.99	16,186
10% RO2	1.12 ± 0.10	0.385 ± 0.050	0.78	24,497	0.59 ± 0.10	0.371 ± 0.080	0.88	2992	1.74 ± 0.10	0.120 ± 0.008	0.76	32,109
2% RO3	1.01 ± 0.10	0.079 ± 0.008	0.95	7489	0.76 ± 0.10	0.044 ± 0.005	0.98	743	1.62 ± 0.10	0.065 ± 0.008	0.99	743
5% RO3	1.01 ± 0.20	0.220 ± 0.040	0.71	15,104	0.84 ± 0.20	0.077 ± 0.005	0.99	1263	2.11 ± 0.20	0.090 ± 0.008	0.96	1263
10% RO3	0.96 ± 0.20	0.936 ± 0.100	0.69	35,142	0.70 ± 0.10	0.270 ± 0.050	0.99	1174	1.09 ± 0.20	0.764 ± 0.050	0.96	1174

^a Calculated as $(K_d / \%COT) \cdot 100$, where $K_d = Q_e / C_e$.

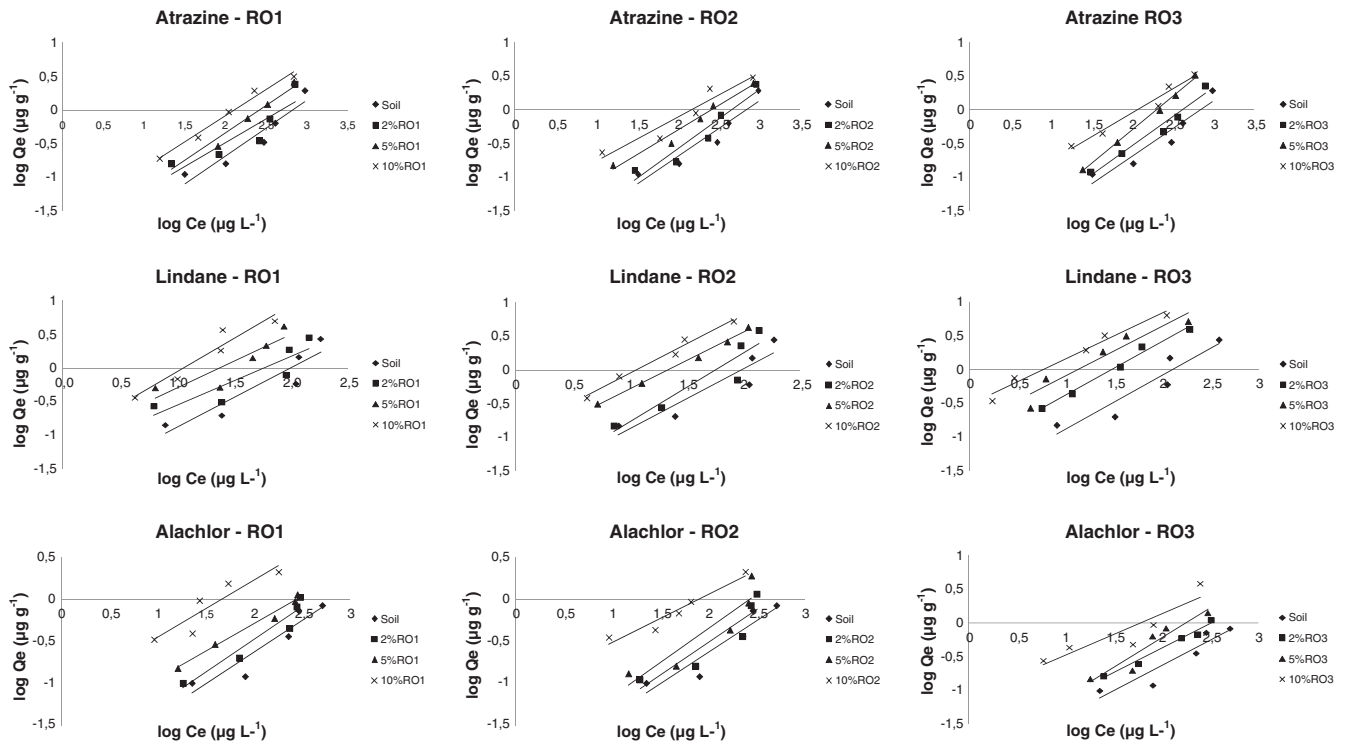


Fig. 1. Sorption isotherms, shown as the logarithm of the sorbed Q_e concentration ($\log \mu\text{g g}^{-1}$) versus the logarithm of the concentration in the C_e liquid phase ($\log \mu\text{g L}^{-1}$), obtained for atrazine, lindane and alachlor when in contact with soil amended with 2, 5 and 10% of composted sewage sludge (RO1), chicken manure (RO2) and orujillo (RO3).

application of these organic amendments could also contribute in reducing both superficial and groundwater pesticide pollution.

The correlation coefficients (r) between substrate characteristics (Table 4) and the sorption coefficient K_f (Tables 5 and 6) were

calculated (Table 8). A significant positive correlation ($r > 0.80$) was found between the sorption coefficient and the C content for the majority of pesticides, and to a lesser extent (r between 0.70 and 0.80) with O, K and N content ($r = 0.78, 0.76$ and 0.70 ,

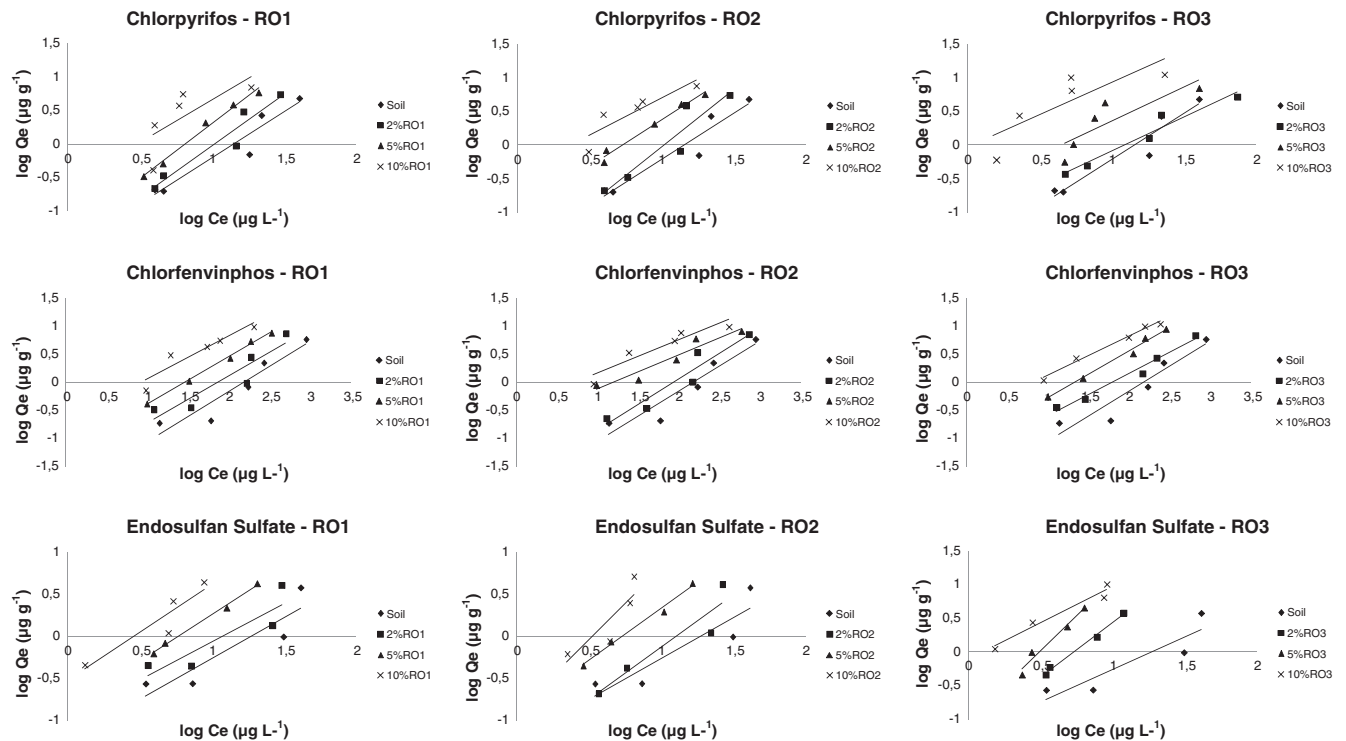


Fig. 2. Sorption isotherms, shown as the logarithm of the sorbed Q_e concentration ($\log \mu\text{g g}^{-1}$) versus the logarithm of the concentration in the C_e liquid phase ($\log \mu\text{g L}^{-1}$), obtained for chlorpyrifos, chlorfenvinphos and endosulfan sulfate when in contact with soil amended with 2, 5 and 10% of composted sewage sludge (RO1), chicken manure (RO2) and orujillo (RO3).

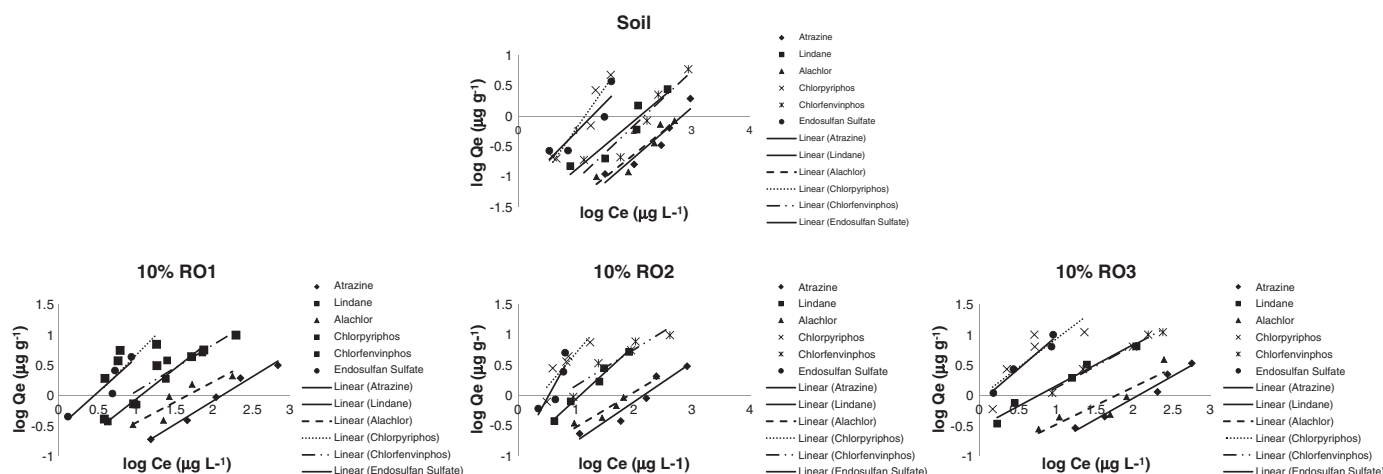


Fig. 3. Sorption isotherms, shown as the logarithm of the sorbed Q_e concentration ($\log \mu\text{g g}^{-1}$) versus the logarithm of the concentration in the C_e liquid phase ($\log \mu\text{g L}^{-1}$), obtained for the soil and the soil amended with 10% RO1, RO2 and RO3 when in contact with atrazine, lindane, alachlor, chlorpyrifos, chlorfenvinphos and endosulfan sulfate.

respectively). The factor affecting sorption the most was C content, and RO3 was the organic waste with the highest C content (see Table 4) and the greatest sorption capacity. RO1 and RO3 had similar oxygen content (38.1 and 37.4%, respectively), and RO3 had the highest K and N content, which was in line with its high sorption capacity. In terms of each pesticide's sorption behavior, it was observed that the sorption of atrazine was significant and positively correlated with Cl content to a similar extent as C ($r = 0.84$ and 0.88 , respectively). Since RO2 was characterized as the organic waste with the highest Cl content (Table 4), it could explain that this pesticide showed a slightly greater sorption capacity for this organic amendment as compared to RO3. On the other hand, chlorfenvinphos showed a positive correlation with all the studied elements and a high sorption correlation for most of the studied elements when compared with the other pesticides. This could explain its relatively high sorption capacity when compared with more hydrophobic pesticides, such as chlorpyrifos, endosulfan sulfate and lindane. Furthermore, chlorfenvinphos showed the closest correlation with Cl ($r = 0.91$) and Na ($r = 0.67$), which could explain its high affinity for RO2 amendment, more than for RO3.

All the studied pesticides showed a relatively close positive correlation with O content, which was found in a high proportion in the RO1 amendment. Thus, pesticides were expected to be adsorbed to the greatest extent on the RO1 sample because it contained the highest proportion of oxygen and therefore had the potential to form hydrogen bonds with pesticides in the sorption process. However, the results of this research seem to suggest that hydrogen bonding was not the dominant sorption mechanism for pesticides in the RO1 sample. The observed decrease in pesticide sorption in the RO1 sample as compared to other organic amendments may have been due to water adsorbing on oxygen functional groups, especially carboxylic acid groups. When water molecules come into contact with oxygen-containing functional groups, adsorption occurs

through hydrogen bonding on the hydrophilic polar oxygen groups, forming clusters at the entrance to adsorbent pores. This makes the pores highly inaccessible to pesticide molecules, resulting in reduced uptake of the pesticide (Chingombe et al., 2006). Müller and Gubbins (1998) confirmed the formation of three-dimensional clusters of water molecules centered on active sites of activated carbon surfaces. They also reported that these adsorbed water-molecule clusters are further enhanced if there is a possibility of cluster interconnection, causing bridging effects which result in the formation of dense regions of water in the pores. The dense water regions result in pore blockage, blocking the surface to other molecules. Since the RO3 sample had the lowest oxygen content, pore entrance blockage by adsorbed water molecules was minimal as compared with RO1 and RO2 samples. Therefore and in view of the previous results, the partitioning of pesticides between the solid and solution phase in the biologically active matrix due to the sorption process seems to depend on the physicochemical characteristics of the surface.

K_d values were also calculated from the fit of the experimental sorption isotherms. K_d values were much higher for the most hydrophobic pesticides (chlorpyrifos and endosulfan sulfate) than the more hydrophilic (atrazine, alachlor), and for both hydrophobic pesticides they were higher in the amended soils than in the untreated soil, with the exception of the sorption of endosulfan sulfate on soil amended with RO3. The K_{oc} values associated with the sorption of the six studied pesticides on the three substrates are given in Tables 5 and 6. When K_{oc} values were compared between substrates, RO3, which had a high sorption capacity, demonstrated only an average K_{oc} value or even less than those obtained for RO1 and RO2. High sorption on this substrate was therefore not attributed mainly to the

Table 7
Correlation factor (r) between K_f values and COT (%) for the sorption of pesticides on soil and soil amended with 2, 5 and 10% of organic amendments.

	Atrazine	Lindane	Alachlor	Chlorpyrifos	Chlorfenvinphos	Endosulfan Sulfate
RO1	0.92	0.89	0.97 ^b	0.92	0.97 ^b	0.98 ^b
RO2	0.98 ^b	0.97 ^b	0.90	0.95 ^b	0.98 ^b	0.92
RO3	0.89	1.00 ^a	0.90	0.95 ^b	0.97 ^b	0.90

^a $p < 0.01$.
^b $p < 0.05$.

Table 8
Correlation factors (r) between K_f values and elemental content (%) for each studied pesticide at each adsorbent concentration.

	r					
	Atrazine	Lindane	Alachlor	Chlorpyrifos	Chlorfenvinphos	Endosulfan sulfate
C	0.88 ^a	0.73 ^b	0.93 ^a	0.82 ^a	0.91 ^a	0.69 ^b
N	0.63	0.85 ^a	0.52	0.87 ^a	0.68 ^b	0.64
O	0.82 ^a	0.67 ^b	0.93 ^a	0.75 ^b	0.83 ^a	0.69 ^b
Na	0.58	-0.09	0.30	0.06	0.67 ^b	-0.22
Cl	0.84 ^a	0.20	0.75 ^b	0.37	0.91 ^a	0.18
K	0.73 ^b	0.86 ^a	0.63	0.90 ^a	0.78 ^b	0.67 ^b

^a $p < 0.01$.
^b $p < 0.05$.

high organic carbon content. Other factors, such as the nature of the organic matter or physicochemical characteristics of the surface could be acting, which was in agreement with the results obtained for the correlation between sorption parameters and elemental content. Moreover, it is now widely recognized that chemical sorption is also affected by the quality or nature of the OC (De Wilde et al., 2009b; Kasozi et al., 2012). As shown in Tables 5 and 6, K_{oc} values of soil amended with RO1 and RO2 were higher than those of non-amended soils, except for alachlor when soil was amended with 2 and 5%, which gave similar K_{oc} values. This suggests that these organic wastes have higher potential sorption than soil. The increase in pesticide adsorption by organic amendment addition to soil has been previously reported by several authors and attributed to the high adsorptive capacity of the insoluble organic matter added to the soil (Spark and Swift, 2002; Majumdar and Singh, 2007). The sorption of pesticides on RO3 measured on an organic carbon basis K_{oc} did not increase with the increase in organic content and, in some cases, a decrease was observed in the amended soils as compared with untreated soil. Furthermore, K_{oc} values of soil amended with one or another percentage were very similar. This suggested that the sorptive capacity of the OM introduced by this organic amendment was lower than that of the original OM of the soil. Similar results were obtained by Cox et al. (1997). Thus, not only the organic matter content but also the nature of the organic matter (humic substances) plays a significant role in pesticide adsorption (Rama-Krishna and Philip, 2008; Tejada et al., 2011). K_{oc} values for the sorption of alachlor on soil were similar to K_{oc} values found for the sorption of alachlor on soil amended with RO1, RO2 and RO3. So RO1 and RO2 gave organic matter with a better sorption capacity than non-amended soil for the sorption of all pesticides except alachlor, and RO3 was better for the sorption of lindane. Similar conclusions were achieved by Tejada et al. (2011). RO1 and RO2 were compost and manure, and therefore they were more likely to have organic matter with a certain level of humification, while RO3 was a residue from olive oil production without any or minimal grade of humification. Furthermore, the fact that in most cases the K_{oc} of soil amended with RO3 and in some cases of soil amended with RO1 and RO2 was less than the K_{oc} of soil alone could also be explained because the association of this organic matter from the organic amendments with the mineral soil components reduces the individual sorption capacity of the mineral and organic soil colloids (Celis et al., 1996), although the overall effect of the organic amendment is to increase the pesticide sorption on soils. The high K_{oc} of the untreated soil could also indicate a contribution of soil mineral components in sorption on soils of low OC content (Celis et al., 1996; Cox et al., 1996; Cox et al., 1997), which is more appreciable for the more polar compounds (atrazine and alachlor). Similar results were obtained by Si et al. (2006) for the adsorption of ethametsulfuron-methyl on amended acidic soils in China and by Albarrán et al. (2004) for the sorption of simazine on soil amended with the final residue of the olive-oil extraction process.

4. Conclusions

As sorption is a very important process which determines the fate of pesticides in the environment, it needs to be well characterized. Sorption can decrease leaching by increasing retention and by positively influencing degradation of mobile pesticides by increasing the residence time of the pesticide in the soil, obtaining a decrease in the amount of pesticides which can reach groundwater and also a decrease on the toxic effects over non target organisms, as for example earthworms, which means a benefit for the maintenance of the good agronomic state of the land. Different models were used to characterize sorption. The Freundlich isotherm was the best model to describe sorption of atrazine, lindane, alachlor, chlorpyrifos, chlorfenvinphos and endosulfan sulfate on substrates, some of them commonly used as amendments, such as composted sewage sludge and chicken

manure, and other new ones proposed, such as orujillo. The sorption capacity of the substrates for a pesticide depended on the pesticide and the dosage employed, the solubility of the pesticide, the OC content and its quality or nature, and on the physicochemical characteristics of the sorbent surface. The sorption behavior was also related to the physicochemical character of the compounds and increased with the hydrophobic character of the pesticide. The sorption capacity of the substrates for the studied pesticides increase with the dosage employed and in general, was greater for orujillo and chick manure and lower for composted sewage sludge. Further research is required to establish the organic fraction responsible for the pesticide/substrate interaction. Addition of the studied organic amendments to an agricultural soil increases sorption of all tested pesticides. The sorption capacity values obtained in this study were higher than all those reported, which showed the high sorption efficiency of the proposed organic amendments for the removal of the studied pesticides. The results of this study are of interest and point to the possible use of the studied organic residues as an ecological barrier to prevent groundwater contamination by pesticides. This process could favor the reduction of their environmental impact and may attenuate the leaching of these pesticides to groundwater.

Acknowledgments

This study was supported by the Ministry of Science and Technology (Spain) (project of Spanish National Plan for Scientific Research, Development and Technological Innovation No. CGL2006-11646/HID). Some of these studies were carried out in the University of California at Riverside (UCR). The authors thank this organization and gratefully acknowledge the technical assistance of all the UCR laboratory members.

References

- Albarrán A, Celis R, Hermosín MC, López-Piñeiro A, Cornejo J. Behaviour of simazine in soil amended with the final residue of the olive-oil extraction process. *Chemosphere* 2004;54:717-24.
- Albuquerque JA, González J, García D, Cegarra J. Agrochemical characterisation of "alperujo", a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource Technol* 2004;91:195-200.
- Barco-Bonilla N, Romero-González R, Plaza-Bolaños P, Martínez JL, Garrido A. Systematic study of the contamination of wastewater treatment plant effluents by organic priority compounds in Almería province (SE Spain). *Sci Total Environ* 2013;447:381-9.
- Brewar JK, Darwin HR. Pesticides annual report. ADQE, Arizona Department of Environmental Quality, 2012; 201244.
- Calmet A, Elvira C, Benítez E, Gómez M, Nogales R. Posibilidad de utilización del subproducto seco y extractado de la centrifugación en dos fases como sustrato de procesos de vermicompostaje. Resultados preliminares. Foro de Industria Oleícola y la Calidad; 1997. [Comunicación IND-2. (<http://www.expoliva.com/expo97/simposio/ind.htm>)].
- Celis R, Cox L, Hermosín MC, Cornejo J. Retention of metamitron by model and natural particulate matter. *Int J Environ Anal Chem* 1996;65:245-60.
- Chingombe P, Saha B, Wakeman RJ. Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. *J Colloid Interf Sci* 2006;302(2):408-16.
- Cooke CM, Shaw G, Collins CD. Determination of solid-liquid partition coefficients (K_d) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soils. *Environ Pollut* 2004;132:541-52.
- Correia FV, Macrae A, Guilherme LRG, Langenbach T. Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. *Chemosphere* 2007;67:847-54.
- Cox L, Hermosín MC, Cornejo J. Sorption of metamitron on soils with low organic matter content. *Chemosphere* 1996;32:1341-400.
- Cox L, Celis R, Hermosín MC, Becker A, Cornejo J. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *J Agric Ecosyst Environ* 1997;65(2):151-61.
- De Wilde T, Mertens J, Spanoghe P, Ryckeboer J, Jaeken P, Springael D. Sorption kinetics and its effects on retention and leaching. *Chemosphere* 2008;72:509-16.
- De Wilde T, Spanoghe P, Mertens J, Sniegowksi K, Ryckeboer J, Jaeken P, et al. Characterizing pesticide sorption and degradation in macro scale biopurification systems using column displacement experiments. *Environ Pollut* 2009a;157(4):1373-81.
- De Wilde T, Spanoghe P, Ryckeboer J, Jaeken P, Springael D. Sorption characteristics of pesticides on matrix substrates used in biopurification systems. *Chemosphere* 2009b;75(75 (1)):100-8.
- Delgado-Moreno L, Sánchez-Moreno L, Peña A. Assessment of olive cake as soil amendment for the controlled release of triazine herbicides. *Sci Total Environ* 2007;378:119-23.

- Delgado-Moreno L, Peña A. Compost and vermicompost of olive cake to bioremediate triazines-contaminated soil. *Sci Total Environ* 2009;407:1489–95.
- Delgado-Moreno L, Peña A, Almenbros G. Contribution by different organic fractions to triazines sorption in Calcaric Regosol amended with raw and biotransformed olive cake. *J Hazard Mater* 2010a;174:93–9.
- Delgado-Moreno L, Wu L, Gan J. Effect of dissolved organic carbon on sorption of pyrethroids to sediments. *Environ Sci Technol* 2010b;8473–8.
- El Bakouri H, Usero J, Morillo J, Ouassini A. Adsorptive features of acid-treated olive stones for drin pesticides: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Bioresour Technol* 2009a;100:4147–55.
- El Bakouri H, Morillo J, Usero J, Ouassini A. Natural attenuation of pesticide water contamination by using ecological adsorbents: application for chlorinated pesticides included in European Water Framework Directive. *J Hydrol* 2009b;364:175–81.
- El Bakouri H, Usero J, Morillo J, Rojas R, Ouassini A. Drin pesticides removal from aqueous solutions using acid-treated date stones. *Bioresour Technol* 2009c;100:2676–84.
- El Bakouri H, Morillo J, Usero J, Vanderlinden E, Vidal H. Effectiveness of acid-treated agricultural stones used in biopurification systems to avoid pesticide contamination of water resources caused by direct losses: part I. Equilibrium experiments and kinetics. *Bioresour Technol* 2010;101:5084–91.
- Ferreras L, Gomez E, Toresani S, Firpo I, Rotondo R. Effect of organic amendments on some physical, chemical and biological properties in a horticultural soil. *Bioresour Technol* 2006;97:635–40.
- Giles CH, McEvans TH, Nakhwa SN, Smith D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of adsorption isotherms and its use in diagnosis of desorption mechanism and measurement of specific surface areas of solids. *J Chem Soc* 1960;3:3973–93.
- Herrero-Hernández E, Andrades MS, Álvarez-Martín A, Pose-Juan E, Rodríguez-Cruz MS, Sánchez-Martín MJ. Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *J Hydrol* 2013;486:234–45.
- Hussein H, Ibrahim SF, Kandeel K, Moawad H. Biosorption of heavy metals from waste water using *Pseudomonas* sp. *Electron J Biotechnol* 2004;7:38–46.
- Jurado A, Vázquez-Suñé E, Carrera J, López de Alda M, Pujades E, Barceló D. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: a review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Sci Total Environ* 2012;440:82–94.
- Kasoz GN, Nkedi-Kizza P, Li Y, Zimmerman AR. Sorption of atrazine and ametryn by carbonatic and non-carbonatic soils of varied origin. *Environ Pollut* 2012;169:12–9.
- Kavdir Y, Killi D. Influence of olive oil solid waste applications on soil pH, electrical conductivity, soil nitrogen transformations, carbon content and aggregate stability. *Bioresour Technol* 2008;99:2326–32.
- Kumar M, Philip L. Adsorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere* 2006;62(7):1064–77.
- Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc* 1918;40:1361–403.
- Li K, Xing B, Torello WA. Effect of organic fertilizers derived dissolved organic matter on pesticide sorption and leaching. *Environ Pollut* 2005;134:187–94.
- Lima DLD, Silva CP, Schneider RJ, Esteves VI. Development of an ELISA procedure to study sorption of atrazine onto a sewage sludge-amended luvisol soil. *Talanta* 2011;85:1494–9.
- López-Piñeiro A, Murillo S, Barreto C, Muñoz A, Rato JM, Albarrán A, et al. Changes in organic matter and residual effect of amendment with two-phase olive-mill waste on degraded agricultural soils. *Sci Total Environ* 2007;378:84–9.
- Majumdar L, Singh N. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. *Chemosphere* 2007;66:30–637.
- Miglioranza KSB, Gonzalez M, Ondarza PM, Shimabukuro VM, Isla FI, Fillmann G, et al. Assessment of Argentinean Patagonia pollution: PBDEs, OCPs and PCBs in different matrices from the Río Negro basin. *Sci Total Environ* 2013;452–453:275–85.
- Mishra PC, Patel RK. Removal of endosulfan by sal wood charcoal. *J Hazard Mater* 2008;152:730–6.
- Monkiedje A, Spiteller M. Sorptive behavior of the phenylamide fungicides, mefenoxam and metalaxyl, and their acid metabolite in typical Cameroonian and German soils. *Chemosphere* 2002;49:659–68.
- Moreno-González R, Campillo JA, García V, León VM. Seasonal input of regulated and emerging organic pollutants through surface watercourses to a Mediterranean coastal lagoon. *Chemosphere* 2013. In Press, Available online 8 February 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.022>.
- Müller EA, Gubbins KE. Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behaviour of activated carbon surfaces. *Carbon* 1998;36:1433–8.
- Nicolás C, Hernández T, García C. Organic amendments as strategy to increase organic matter in particle-size fractions of a semi-arid soil. *Appl Soil Ecol* 2012;57:50–8.
- Page AL, Miller RH, Keeney DR. Methods of soil analysis. Part 2: chemical and microbiological properties. Agronomy Monograph No. 9 Second ed. . Madison, WI, USA: ASA-SSSA; 1982.
- Popov VH, Cornish PS, Sun H. Vegetated biofilters: the relative importance of infiltration and adsorption in reducing loads of water-soluble herbicides in agricultural runoff. *Agr Ecosyst Environ* 2006;114:351–9.
- Rama-Krishna K, Philip L. Adsorption and desorption characteristics of lindane, carbofuran and methyl parathion on various Indian soils. *J Hazard Mater* 2008;160:559–67.
- Rodríguez-Cruz MS, Sánchez-Martín MJ, Andrades MS, Sánchez-Camazano M. Comparison of pesticide sorption by physicochemically modified soils with natural soils as a function of soil properties and pesticide hydrophobicity. *Soil Sediment Contam* 2006;15(4):401–15.
- Rouchaud J, Thirion A, Wauters A, Van de Steene F, Benoit F, Ceustermans N, et al. Effects of fertilizer on insecticides adsorption and biodegradation in crop soils. *Arch Environ Contam Toxicol* 1996;31:98–106.
- Si Y, Zhang J, Wang S, Zhang L, Zhou D. Influence of organic amendment on the adsorption and leaching of ethametsulfuron-methyl in acidic soils in China. *Geoderma* 2006;130:66–76.
- Si Y, Wang M, Tian C, Zhou J, Zhou D. Effect of charcoal amendment on adsorption, leaching and degradation of isoproturon in soils. *J Contam Hydrol* 2011;123:75–81.
- Singh N. Organic manure and urea effect on metolachlor transport through packed soil columns. *J Environ Qual* 2003;32:1743–9.
- Singh N. Biocompost from sugar distillery effluent: effect on metribuzin degradation, sorption and mobility. *Pest Manag Sci* 2008;64(10):1057–62.
- Spark KM, Swift RS. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci Total Environ* 2002;298:147–61.
- Sprynskyy M, Ligor T, Buszewski B. Clinoptilolite in study of lindane and aldrin sorption processes from water solution. *J Hazard Mater* 2008;151:570–7.
- Spurlock FC, Biggar JW. Thermodynamics of organic-chemical partition in soils. 2. Nonlinear partition of substituted phenylureas from aqueous-solution. *Environ Sci Technol* 1994;28:996–1002.
- Tarazona C, Carrasco JM, Sabater C. Monitoring of rice pesticides in an aquatic system of natural park of Albufera, Valencia, Spain. Hazard evaluation. In: Del Re AAM, Capri E, Padovani L, Trevisan M, editors. Proceedings of the XII Symposium Pesticide Chemistry, pesticide in air, plant, soil and water system. Piacenza, Italy: La Goliardica Pavese; 2003. p. 727–36.
- Tejada M, Gómez I, Del Toro M. Use of organic amendments as a bioremediation strategy to reduce the bioavailability of chlorpyrifos insecticide in soils. Effects on soil biology. *Ecotoxicol Environ Saf* 2011;74:2075–81.
- Vryzas Z, Papadakis E, Vassiliou G, Papadopoulou-Mourkidou E. Occurrence of pesticides in transboundary aquifers of North-eastern Greece. *Sci Total Environ* 2012;441:41–8.
- Yu XY, Mu CL, Gu C, Liu C, Liu XJ. Impact of woodchip biochar amendment on the sorption and dissipation of pesticide acetamiprid in agricultural soils. *Chemosphere* 2011;85:1284–9.
- Zhang X, Zhang M. Modeling effectiveness of agricultural BMPs to reduce sediment load and organophosphate pesticides in surface runoff. *Sci Total Environ* 2011;409:1949–58.



Characterization of sorption processes for the development of low-cost pesticide decontamination techniques



Raquel Rojas*, Eva Vanderlinden, José Morillo, José Usero, Hicham El Bakouri

Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Seville, 41092 Seville, Spain

HIGHLIGHTS

- Sorption and kinetics of four pesticides on different organic matrices were studied.
- Sorption was related with organic matrix and pesticide characteristics.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 December 2013

Received in revised form 21 April 2014

Accepted 21 April 2014

Available online 12 May 2014

Editor: Adrian Covaci

Keywords:

Pesticide removal

Organic wastes

Adsorption isotherms

Desorption

Kinetic models

ABSTRACT

The adsorption/desorption behavior of four pesticides (atrazine, alachlor, endosulfan sulfate and trifluralin) in aqueous solutions onto four adsorbents (sunflower seed shells, rice husk, composted sewage sludge and soil) was investigated. Pesticide determination was carried out using stir bar sorptive extraction and gas chromatography coupled with mass spectroscopy. Maximum removal efficiency (73.9%) was reached using 1 g of rice husk and 50 mL of pesticide solution ($200 \mu\text{g L}^{-1}$). The pseudo adsorption equilibrium was reached with 0.6 g organic residue, which was used in subsequent experiments. The pseudo-first-order, pseudo-second-order kinetics and the intra-particle diffusion models were used to describe the kinetic data and rate constants were evaluated. The first model was more suitable for the sorption of atrazine and alachlor while the pseudo-second-order best described endosulfan sulfate and trifluralin adsorption, which showed the fastest sorption rates. 4 h was considered as the equilibrium time for determining adsorption isotherms. Experimental data were modeled by Langmuir and Freundlich models. In most of the studied cases both models can describe the adsorption process, although the Freundlich model was applicable in all cases. The sorption capacity increased with the hydrophobic character of the pesticides and decreased with their water solubility. Rice husk was revealed as the best adsorbent for three of the four studied pesticides (atrazine, alachlor and endosulfan sulfate), while better results were obtained with composted sewage sludge and sunflower seed shell for the removal of trifluralin.

Although desorption percentages were not high (with the exception of alachlor, which reached a desorption rate of 57%), the K_d values were lower than the K_f values for adsorption and all H values were below 100, indicating that the adsorption was weak.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

While pesticides are important tools in agriculture used in managing weeds, insects and diseases, continuous exposure to pesticides may cause serious problems for non-target organisms. Pesticides applied to crops find their way to the soil by direct losses, spray drift, runoff or incorporation of contaminated crop residues. According to several field surveys and measurement campaigns around 40–90% of surface water contamination is attributable to direct losses. The main pesticide direct losses are caused by spillages during the filling and cleaning of

the spraying equipment and leakages of the spraying equipment (De Wilde et al., 2009). Once present in soil, pesticides migrate from one compartment of the environment to another and act as a source of contamination to air, groundwater, etc., the magnitude of which depends on their residence time in the soil (El Bakouri et al., 2009a; Lima et al., 2011). Therefore, the use of pesticides represents a water quality risk in agricultural areas since these compounds can spread across the ground and contaminate both surface waters and groundwater. Their presence in waters has grown considerably in the last few years and numerous recent studies have reported contamination of water resources by these chemicals (ADEQ, 2013; Jurado et al., 2012; Vryzas et al., 2012).

Prevention of groundwater pollution is much cheaper than restoring polluted aquifers. For that very reason it is of maximum interest to develop techniques that prevent pesticide leaching on land and/or avoid

* Corresponding author at: Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos s/n, 41092 Sevilla, Spain. Tel.: +34 954481284.

E-mail address: rrojas@etsi.us.es (R. Rojas).

water contamination during filling and cleaning operations. Adsorption is considered quite an attractive method for removing pesticides from dilute solutions. Although, the use of commercially available activated carbon and zeolites for removing pesticides is still very popular, it is very expensive (Terdkiatburana et al., 2008). Moreover, the high cost associated with its regeneration led to the exploration of new inexpensive materials (Gupta et al., 2006). Therefore, there is a growing demand to find relatively efficient, low cost and easily available adsorbents for the adsorption of pesticides. The use of low cost modified organo-clays has been proposed by several authors (Undabeytia et al., 2000; Rodríguez-Cruz et al., 2008; Suciu et al., 2011), but it is particularly interesting if the adsorbents can be recycled wastes as they are free and their use as adsorbents could contribute to solving the problem of waste disposal. Organic matter is the main soil component contributing to the sorption of pesticides (El Bakouri et al., 2009b). Numerous studies have suggested the addition of exogenous organic matter to soil as a possible method to reduce pesticide leaching (Delgado-Moreno et al., 2010; Cox et al., 1997; Tejada et al., 2011). Basing on the same principle of sorption, other studies suggested the development of on-farm biopurification systems to remove pesticides from contaminated water generated at the farmyard (Torstensson and Castillo, 1997; Torstensson, 2000). This technique was called biobed, Phytobac or biofilter. It consists of a biologically active matrix that retains pesticides onto organic matter and soil particles, where enhanced or rapid microbial degradation of the pesticides occurs. The composition and types of organic material present in the biobed are believed to be crucial for retention of chemicals. Matrix substrates that can be used in a biopurification system can have differing organic carbon contents and more importantly, differing pesticide sorption capacities. The same is applicable when using them as soil amendments. In order to optimize and model the fate and transport of pesticides in soil or in the biopurification systems, sorption and desorption of the pesticides on the substrates should be profoundly characterized.

The aim of the present work is to evaluate the adsorption/desorption characteristics of alachlor, atrazine, endosulfan sulfate and trifluralin on different organic matrices (sunflower seed shells, rice husk and composted sewage sludge mixed with pruning residues) and on soil.

The pesticides were chosen based on their physicochemical characteristics, frequency of detection and toxicity. The pesticides selected for this study have been frequently detected in Spanish, European and American surface and groundwater, and many times above the $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ groundwater quality standard for individual pesticides or $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for the sum of several pesticides (ADEQ, 2013; Vryzas et al., 2012; Jurado et al., 2012; Barco-Bonilla et al., 2013; Moreno-González et al., 2013). What is more, pesticides selected for this study or their precursors were cataloged as Priority Substances under the Directive/39/EU 2013. Furthermore, while most of the developed countries have already banned or restricted the production and usage of these compounds, some developing countries still use these products because of their effectiveness and low application cost (El Bakouri et al., 2009a). The selection of the organic matrices was based on abundance, availability and cost. Sunflower seed shells (OR1) and rice husk (OR2) are industrial residues of sunflower oil production and the rice industry. Agricultural waste materials have little or no economic value and often pose a disposal problem. Applying those as an adsorbent for pesticides could also help to solve the waste disposal problem. Sunflower seed shells were already effectively used as an adsorbent for diazo dye Reactive Black 5 (Osma et al., 2007). Daifullah et al. (2003) successfully used rice husk to remove heavy metals from agriculture and sewage wastewater. Composted sewage sludge (OR3) is commonly used as an organic amendment to agricultural soils. Compost improves the soil quality and microbial activity. As the amount of pesticides sorbed is greater, the soil becomes less toxic for soil-bacteria and earthworms (Tejada et al., 2011). Composted sewage sludge was chosen in this study to evaluate its adsorption characteristics for the four selected

pesticides. The fourth adsorbent, soil, is used as a reference, as soil also has adsorbent characteristics (Gevao et al., 2000).

Several recent publications report the use of low-cost and locally available adsorbents for pesticide removal: e.g., rice husk, date seed activated carbon, raw and biotransformed olive cake, etc. (Daifullah et al., 2003; Delgado-Moreno et al., 2010; Salman et al., 2011). Nonetheless, information covering the sorption capacity of the proposed organic substrates for the pesticides selected in this study has not been found in the literature. Some studies report the use of different types of organic matter to evaluate the sorption and mobility of these pesticides (El Bakouri et al., 2007, 2008, 2009b, 2010; Jamil et al., 2011; Kyriakopoulos et al., 2005; Rodríguez-Cruz et al., 2006). However, more investigations on readily available low-cost adsorbents are needed. The present study focuses on locally available natural organic substances at no cost. Which is more, in the case of biobeds, most studies have focused on the adsorption processes (De Wilde et al., 2009; Omirou et al., 2012; Tortella et al., 2012; Karanasios et al., 2013) but not on desorption. The desorption process could be as important as the adsorption process not only to predict transport, but also release, bioavailability and toxicity of sediment-phase pesticides (Gebremariam, 2011), which are crucial aspects for the optimization of biobeds. Characterizing the sorption/desorption of the selected adsorbents could help with the development of a technique to prevent contamination of groundwater by the studied pesticides. This method could help farmers select and properly use organic amendments to minimize environmental impact. To better define the best organic matrices to use as to prevent pesticide leaching, several sorption experiments were performed in this study.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals, soil and organic matrices

All pesticide standards used in this work (atrazine, alachlor, endosulfan sulfate and trifluralin) were obtained from Dr. Ehrenstorfer GmbH (Germany). Working solutions were prepared by diluting the stock solution first with methanol and then with ultrapure water. The percentage of solvent in the final pesticide solution was less than 0.1%. The standard stock and working solutions were stored at 4 °C and used to prepare dilute solutions and to spike water samples to the required concentrations. All other solvents and chemicals used were of gas chromatography (GC) or analytical grade and were obtained from Merck (Germany). The water used was purified using a Milli-Q water-purification system (Millipore, USA). Sodium chloride and methanol were purchased from Merck (Germany). Calcium chloride (CaCl_2) solution (0.01 M) was freshly made up with ultrapure water to be used as the solution phase for each batch experiment.

The considered pesticides belong to different families and their physicochemical properties are shown in Table 1.

Soil for this work came from an agricultural plot in south-western Spain (N 37° 04' 32", W 5° 53' 41"). Soil was sampled from the upper layer (0–25 cm), air-dried in the laboratory for a week and then dried at 70 °C in a drying oven for three days. Thereafter it was sieved through a 2 mm mesh and mixed well before use.

The organic matrices selected for the work (sunflower seed shells, rice husk and composted sewage sludge) were collected from different sites in Seville province (south-western Spain). Sunflower seed shells, residue of the sunflower oil production, were obtained at a local seed shop, rice husk was provided by Fábrica de Arroces Hervás and composted sewage sludge mixed with pruning residues was obtained from EMASESA (Metropolitan Water Purification and Supply Company of Seville, Spain).

Each organic residue was air-dried for a week and then dried at 70 °C in a drying oven for three days. They were manually sieved and particle sizes of less than 1 mm were used.

Standard soil characterization methods were used to provide information on the physical and chemical nature of the soil and organic

Table 1
Physicochemical properties of the studied pesticides.

Pesticide	Type	Chem. family	Chem. formula	Molecular weight (mol ⁻¹)	Sw (20 °C mg L ⁻¹)	DT50 typical (days)	GUS	K _{oc} (mL g ⁻¹)	Log K _{ow}
Alachlor	Herbicide	Chloroacetamide	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269.77	240	14	2.19	124	3.09
Atrazine	Herbicide	Triazine	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.68	35	75	3.75	100	2.7
Endosulfan sulfate	Metabolite	Organochlorine	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₄ S	422.93	0.48	24	>3.8	5194	3.66
Trifluralin	Herbicide	Dinitroaniline	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	335.28	0.221	181	0.13	8765	5.27

matrices. Soil conductivity, pH, cationic exchange capacity and carbonates were determined according to the usual methodology and standard procedures from Methods of Soil Analysis Part 2 (Page et al., 1982). Texture was determined using a Sedigraph unit (Micromeritics SediGraph 5100) and the mineralogy by X-ray diffraction in oriented aggregates. The organic carbon contents of the soil and organic matrices were determined by an elemental carbon analyzer (TOC-V CHS Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu Corporation, Japan). Elemental analysis of the sorbents and soil was performed with EDS (Energy Dispersive X-ray). The electrical conductivity was measured using a conductivity meter. Soil pH was measured in a 1/2 (w/w) soil/deionized water mixture, using a direct-reading pH meter.

Soil and organic waste samples were measured for studied pesticides in order to check if they were free of these pesticides. Pesticide extraction was performed as described in Section 2.2 using a blank (calcium chloride solution without adding pesticides).

2.2. Effect of sorbent dosage

The pesticide adsorption capacity was investigated at several adsorbent weights (0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7 and 1 g), by using 50 mL of pesticide solution (200 µg L⁻¹) with stirring during 8 h (150 rpm). After stirring, the solution was centrifuged at 5000 g for 10 min and the supernatant or an aliquot was recovered and extracted by the Stir Bar Sorptive Extraction method and analyzed by GC–MS.

Adsorption was calculated from the difference between the pesticide concentration in the supernatant solution at equilibrium (C_e) and the pesticide concentration in a reference solution without adsorbent (C_i).

2.3. Kinetic study

2.3.1. Equilibrium time

The kinetic experiments were performed by a batch technique according to the Organization for Economic Development guideline no. 106 for the testing of chemicals (OECD, 2000). In each experiment, a 50 mL pesticide solution of 200 µg L⁻¹ (which was the last water solubility point for all the studied pesticides) was continuously stirred at 150 rpm in a magnetic stirrer (H + P Labortechnik, AG POLY 15 “Twister”, Germany) with 0.6 g of each organic residue at constant temperature. After stirring, the solution was centrifuged at 5000 g during 10 min and the supernatant was recovered and extracted by the Stir Bar Sorptive Extraction method and analyzed by GC–MS. The concentrations of the pesticides in the solution were determined after 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 240 and 480 min. A sample without organic matrix was submitted to the same conditions.

The amount of analyte adsorbed at any time t, Q_t (µg adsorbate/g adsorbent), was calculated using the following mass balance equation:

$$Q_t = \frac{C_i - C_t}{W} \quad (1)$$

where C_i and C_t (µg L⁻¹) are the initial and liquid-phase concentrations of the adsorbate at any time t respectively, V is the pesticide solution volume (L) and W is the adsorbent mass (g).

All the experiments were run in duplicate with a control of the pesticide solution without soil/organic residue, to account for possible pesticide degradation during the sorption processes.

2.3.2. Kinetic modeling

Three kinetic models were used to fit the experimental data.

The first was the pseudo-first-order kinetic model. The integral form of this model is expressed by the following equation (namely, Lagergren's equation) (Lagergren, 1898):

$$\log_{10}(Q_e - Q_t) = \log_{10}Q_e - 0.4342 K_1 t \quad (2)$$

where Q_e and Q_t are the quantity of pesticide adsorbed at equilibrium and at time t (µg g⁻¹), respectively, t is the time (min) and K₁ is the equilibrium rate constant of the pseudo-first-order adsorption (min⁻¹), which can be determined by plotting log₁₀(Q_e - Q_t) versus t.

The integral form of the pseudo-second-order kinetic model is expressed by the following equation (Ho and McKay, 1999):

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

where K₂ is the pseudo-second-order kinetic rate constant (g µg⁻¹ min⁻¹). The value of K₂ can be determined by plotting t / Q_t versus t to obtain a straight line of slope 1 / Q_e and intercept of 1 / (K₂ Q_e²).

The third model was the intra-particle diffusion model. This model, based on the theory proposed by Weber and Morris (Weber and Morris, 1963), was tested to identify the intra-particle diffusion mechanism. The Morris–Weber equation is:

$$Q_t = x_i + k_i t^{1/2} \quad (4)$$

where x_i is a constant proportional to the boundary layer thickness (µg g⁻¹) and k_i the intra-particle diffusion rate constant (µg g⁻¹ min^{1/2}). The values of k_i and x_i were obtained from the slope and intercept of the straight line of Q_t versus t^{1/2}.

2.4. Adsorption isotherms

Sorption isotherms were used to describe the equilibrium of the pesticides between the aqueous solution and the solid phase. Depending on the nature of the sorption system, the isotherm model can determine the maximum sorption capacity and several thermodynamic parameters that can be used for a better understanding of the binding mechanisms.

According to the results of the kinetic study and in order to achieve a compromise between removal efficiency and the duration of the full analysis, 4 h was chosen as equilibrium time for obtaining the adsorption isotherms.

Adsorption isotherm experiments were conducted by adding 0.6 g of adsorbent to 50 mL of pesticide solutions of different concentrations (0.005 to 1 mg L⁻¹) at room temperature (25 ± 2 °C) (solid/liquid ratio 1/83). The mixtures were kept at constant temperature in a magnetic stirrer. After stirring until equilibrium time at 300 rpm, the solution was centrifuged at 5000 g for 10 min and the supernatant was recovered and extracted by the Stir Bar Sorptive Extraction method and analyzed by GC–MS. The adsorption capacity Q_e (µg g⁻¹) of the adsorbent was calculated using the following equation:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \quad (5)$$

where C_i and C_e are the initial and equilibrium concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) of pesticide in the liquid phase, respectively; V is the solution volume (L); and W is the mass of dry adsorbent used (g).

Two of the most common models (Langmuir and Freundlich) were used to fit the experimental data. As described by Rojas et al. (2013), the Langmuir model involves monolayer sorption on a set of different localized sorption sites with uniform energies while the Freundlich approach is characteristic for heterogeneous surfaces and infinite surface coverage resulting from extremely strong solute–solute interactions.

K_d and K_{oc} values were also calculated as described by Rojas et al. (2013) but with $C_i = 200 \mu\text{g L}^{-1}$ as this was the last common concentration point for all the studied pesticides.

2.5. Desorption

After completion of the adsorption study, the entire reaction mixture was centrifuged and the supernatant was decanted carefully. The same amount of decanted supernatant was replaced with distilled water. The flasks were then kept in a shaker at 150 rpm for a period of 4 h at $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Though soils take long time i.e. days or even months to attain the adsorption or desorption equilibria, pseudo adsorption equilibrium was attained within 4 h. Hence, the same time was maintained for desorption studies also. After 4 h, an aliquot of sample was withdrawn from the controlled flasks and analyzed for pesticide concentration. This procedure was repeated three times, resulting in three desorption steps.

2.6. Sample extraction and analysis

The pesticide removal efficiency was determined by gas chromatography using stir bar sorptive extraction. This technique consist of the adsorption of pesticides contained in the recovered solution (see Sections 2.2 to 2.4) by using a stir bar (Twister) obtained from Gerstel (Germany). The commercial Twister consists of a glass-encapsulated magnetic stir bar 2 cm long externally coated with polydimethylsiloxane (PDMS). The Twister was placed in an Erlenmeyer flask containing 100 mL of the supernatant solution. The extraction was performed over a period of 14 h with a stirring speed of 800 rpm at room temperature ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) using a 15-position magnetic stirrer (Huertas et al., 2007). After extraction, the Twister was placed in an empty glass thermal desorption tube ($187 \times 4 \text{ mm i.d.}$). TD-GC-MS analysis was performed using a Gerstel TDS 2 thermal desorption system equipped with a Gerstel MPS 2 autosampler and a Gerstel CIS 4 programmable temperature vaporization (PTV) inlet. Gas chromatography was performed with an Agilent 6890 gas chromatograph with a 5973 mass-selective detector (Agilent Technologies). The thermal desorption system was programmed to increase at $60^\circ\text{C min}^{-1}$ from 40 to 280°C , and remain at this temperature for 7 min. Meanwhile, the desorbed analytes were trapped on a liner (Tenax and quartz wool filling) in the CIS 4 PTV injector at 30°C . Finally, the CIS 4 was set to increase the temperature from 30 to 300°C (held for 7 min) at 12°C s^{-1} to inject the trapped analytes into the GC column in solvent vent mode. Separation was accomplished on a DB-5 MS fused silica column ($29.5 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm i.d.}$, $0.25 \mu\text{m}$ film thickness, Agilent Technologies). After completion of the desorption stage, the oven temperature was kept at 70°C for 2 min and after that set to rise from 70 to 150°C at $25^\circ\text{C min}^{-1}$, then to 200°C at 3°C min^{-1} , and finally to 260°C at 8°C min^{-1} . The flow of helium (carrier gas) was adjusted using RTL software so that alachlor was eluted at a constant retention time of 17.03 min. The mass spectrometer was operated in selected ion monitoring (SIM) mode with electron ionization. Mass fragments monitored were m/z 160 as principal ion and then 188, 45 and 146 for alachlor, m/z principal 200 and then 215, 202 and 173 for atrazine, m/z principal 272 and then 274, 229 and 237 for endosulfan sulfate and m/z principal 306 and then 264, 307 and 290 for trifluralin. Under these experimental conditions, retention times were 17.03, 13.16, 26.69 and 11.64 min for alachlor, atrazine,

endosulfan sulfate and trifluralin respectively. The amount of pesticide adsorbed is considered to be the difference between that initially present in solution and that remaining after equilibration.

The method used was previously validated by Huertas et al. (2007) for alachlor, atrazine and trifluralin and by El Bakouri et al. (2010) for endosulfan sulfate. The resulting DLs were $0.001 \mu\text{g L}^{-1}$ for endosulfan sulfate, $0.005 \mu\text{g L}^{-1}$ for alachlor and $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ for atrazine and trifluralin. The relative standard deviations (RSD) were less than 15% with recovery rates ranging from 94 to 107%.

3. Results and discussion

3.1. Sorbent and soil characterization

Physicochemical characteristics of soil and organic residues were obtained following standard soil characterization methods as described in section 2.1. Table 2 shows physicochemical characteristics of the soil used in this study and Table 3 shows the organic carbon content of residues and soil and the results of elemental analysis of the organic sorbents.

Data analysis from the pesticide extraction from the soil and organic waste samples revealed that pesticide content was under quantification limit.

3.2. Effect of adsorbent weight

The pesticide adsorption capacity was investigated at several adsorbent weights (0.01 to 1 g). Average sorption capacity (%) of the studied pesticides was plotted as a function of the adsorbent weight W (Fig. 1).

The percentage of pesticide adsorbed increased with the adsorbent mass for all organic residues and soil, because of an increasing number of active sites. At lower adsorbent weights, this increase is very prominent. However, at higher adsorbent weights, the increase in adsorbent weights resulted in a moderate increased percent removal of the pesticides. This may occur because pesticide adsorption happens in two stages, which are a fast formation of a mono layer followed by a slow plateau stage (Mondal et al., 2008).

The pesticide removal efficiency increased rapidly when the adsorbent weight was increased from 0.01 to 0.3 g, completing the fast stage at about 0.6 g. Hereafter, the removal efficiency increased slowly to a maximum of about 52.82% for sunflower seed shells, 73.90% for rice husk, 69.18% for composted sewage sludge and 55.84% for soil. The relatively high adsorption capacity of the soil is due to the high adsorption capacity for hydrophilic pesticides (atrazine and alachlor) because of the clay content in the soil.

Overall, the pseudo adsorption equilibrium was reached within 0.6 g for the studied pesticides. After pseudo equilibrium, less than a 10% variation of pesticide concentration in the solution was observed when adding more adsorbent. Therefore, 0.6 g was used in subsequent experiments.

Table 2
Selected physicochemical characteristics of the soil.

pH	7.74
% sand	12.57
% silt	50.03
% clay	37.4
Conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	142
Quartz (%)	50
Calcite (%)	18.75
Halloysite-10A (%)	3.21
Illite (%)	3.39

Table 3

Total organic carbon content (%) and elemental content (%) of soil and organic residues (OR1 = sunflower seed shells, OR2 = rice husk, OR3 = composted sewage sludge).

	%TOC	Element (%)														
		C	N	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Cu
OR1	49.28	67.3	ND ^a	29.6	ND ^a	0.7	ND ^a	ND ^a	0.3	0.1	ND ^a	1.3	0.7	ND ^a	ND ^a	ND ^a
OR2	46.21	57.8	ND ^a	36.6	ND ^a	0.1	ND ^a	4.8	ND ^a	ND ^a	0.6	0.1	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a
OR3	11.81	46.6	ND ^a	38.1	ND ^a	0.8	1.4	3.0	0.9	1.9	0.3	0.4	5.4	ND ^a	1.2	ND ^a
Soil	0.73	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

^a ND: not detected.

3.3. Kinetic study

3.3.1. Equilibrium time

Measured sorption capacity of each organic matrix or the soil for the studied pesticides was plotted as a function of the contact time (Fig. 2) and it was observed that the selected pesticide removal capacity increased with time up to adsorption equilibrium. However, the majority of adsorption was rapid in the first 20 min and then slowed down. In other words, it was also observed that pesticides were adsorbed on the adsorbents in a three-stage process. In the first phase, 30 to 50% of the pesticides were transported into the macropores after 20 min of contact with the adsorbent. The rapid initial adsorption of the studied pesticides is a surface phenomenon (Kumar and Philip, 2006). During the second phase, a slight decrease in the adsorption kinetics was noted, most likely because of slow diffusion of the pesticide into the smaller pores and irregularities on the adsorbent surface (El Bakouri et al., 2009b). The final stage took place after 120 min of contact and remained even after 4 h.

A number of sorption studies have been published which show considerable variation in the time needed to establish equilibrium (De Wilde et al., 2008; El Bakouri et al., 2009c; Jamil et al., 2011). When equilibrium conditions are reached, the adsorbate molecules in the solutions are in a state of dynamic equilibrium with the molecules adsorbed by the sorbent. Overall, the pseudo adsorption equilibrium was reached within 4 h for the studied pesticides. After pseudo equilibrium, less than a 5% variation of pesticide concentration in the solution was observed even after 4 h. This confirms previous results reported by Kyriakopoulos et al. (2005), where equilibrium was established in a period of 4 h or less for alachlor and trifluralin adsorption on porous polymeric adsorbents and agrees with results reported by Kumar and Philip (2006) for endosulfan adsorption on clay composted Indian soils. Jamil et al. (2011) studied the adsorption of atrazine on two types of zeolite and obtained similar results where the adsorption of atrazine gradually increased with contact time until 30 min in the case of zeolite X and 6 h in the case of zeolite A.

In addition, Fig. 2 shows that the sorption kinetics correspond to the L type in the classification proposed by Giles et al. (1960), which means that the equilibrium between pesticides in solution and pesticides adsorbed onto particles does not occur instantaneously (as the sorption sites are occupied, it is increasingly more difficult for sorbate molecules to find vacant sites).

According to the results of the kinetic study and in order to achieve a compromise between removal efficiency and the duration of the full analysis, 4 h was chosen as equilibrium time for obtaining the adsorption isotherms.

3.3.2. Kinetic modeling

Plots were made for Lagergren's and the pseudo-second-order models (Ho and McKay) for all the studied adsorbents–pesticides. The rate constants K_1 (min^{-1}) and K_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$) obtained from the slopes and the experimental and estimated values of Q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$) are given with the determination coefficients (r^2) in Table 4. From the batch experiments, time series of adsorbed pesticide concentrations for each pesticide and each substrate are available. In all cases, equilibrium was reached before 480 min (Fig. 3) and the adsorbed concentration after 240 min was assumed to be the equilibrium concentration for K_1 and K_2 calculation.

In general, the r^2 coefficient obtained for the pseudo-first-order model data is slightly lower than that obtained for the second model. However, attending to the estimated Q_e of each model and comparing it with the experimental Q_e , a different behavior can be observed. Taking into account both criteria, results indicated that the first model was more suitable for the sorption of atrazine onto all the studied sorbents. Although r^2 for Ho and McKay is higher than that for Lagergren, the high $Q_{e\text{est}}$ indicates that the applicability of this model is improbable. The sorption of alachlor onto all the studied sorbents is best described by the pseudo-first-order model, although the pseudo-second-order model is also applicable in case of sunflower seed shells and rice husk. The sorption of endosulfan sulfate and trifluralin on the studied

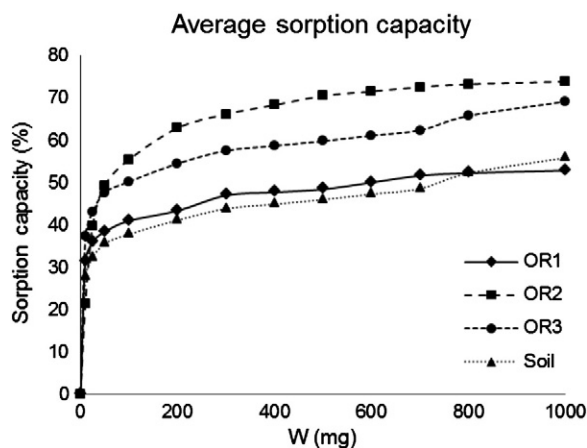


Fig. 1. Average sorption capacity. (OR1 = sunflower seed shells, OR2 = rice husk, OR3 = composted sewage sludge).

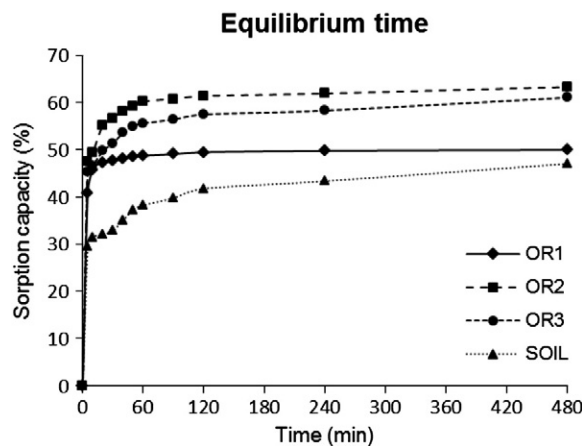


Fig. 2. Equilibrium time of each organic residue and soil for the mixture of the studied pesticides (OR1 = sunflower seed shells, OR2 = rice husk, OR3 = composted sewage sludge).

Table 4

Experimental and estimated values of Q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$), rate constants K_1 (min^{-1}) and K_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$) and determination coefficients (r^2) of the studied kinetic models. (OR1 = sunflower seed shells, OR2 = rice husk, OR3 = composted sewage sludge).

Pesticide	$Q_{e,\text{exp}}$	Langergen			Ho and McKay			Morris–Weber			
		$Q_{e,\text{est}}$	K_1	r^2	$Q_{e,\text{est}}$	K_2	r^2	k_i	x_i	r^2	
OR1	Atrazine	3.67	1.74 ± 0.16	0.030 ± 0.007	0.88	45.1 ± 12.7	0.040 ± 0.110	1.00	0.111 ± 0.012	2.04 ± 0.00	0.36
	Alachlor	5.55	1.69 ± 0.13	0.020 ± 0.002	0.96	9.41 ± 1.80	0.033 ± 0.003	1.00	0.090 ± 0.015	4.11 ± 0.00	0.62
	Endosulfan sulfate	8.81	^a	^a	^a	1.00 ± 0.00	88.4 ± 0.00	1.00	0.000 ± 0.000	8.81 ± 0.00	0.13
OR2	Trifluralin	15.2	0.03 ± 0.01	0.020 ± 0.001	0.92	1.01 ± 0.00	1.70 ± 0.17	1.00	0.002 ± 0.000	15.1 ± 0.0	0.72
	Atrazine	6.29	4.13 ± 0.28	0.032 ± 0.001	0.90	^a	^a	^a	0.252 ± 0.003	2.71 ± 0.23	0.47
	Alachlor	5.95	2.58 ± 0.23	0.025 ± 0.005	0.98	29.4 ± 1.49	0.019 ± 0.001	1.00	0.123 ± 0.016	4.05 ± 0.08	0.78
OR3	Endosulfan sulfate	14.2	1.39 ± 0.31	0.024 ± 0.006	0.95	1.34 ± 0.04	0.039 ± 0.005	1.00	0.074 ± 0.001	13.1 ± 0.9	0.72
	Trifluralin	14.8	0.30 ± 0.08	0.025 ± 0.007	0.98	1.05 ± 0.00	0.219 ± 0.011	1.00	0.014 ± 0.002	14.6 ± 0.03	0.73
	Atrazine	4.43	4.75 ± 1.22	0.019 ± 0.006	0.99	^a	^a	^a	0.285 ± 0.008	0.16 ± 0.03	0.89
Soil	Alachlor	4.69	2.82 ± 0.01	0.030 ± 0.004	0.95	620 ± 162	0.016 ± 0.002	1.00	0.143 ± 0.001	2.61 ± 0.04	0.72
	Endosulfan sulfate	13.4	2.32 ± 0.20	0.075 ± 0.003	0.99	1.09 ± 0.02	0.152 ± 0.025	1.00	0.055 ± 0.004	12.6 ± 0.5	0.40
	Trifluralin	16.4	0.35 ± 0.03	0.044 ± 0.002	0.90	1.04 ± 0.00	0.212 ± 0.010	1.00	0.652 ± 0.000	16.1 ± 0.01	0.50
Soil	Atrazine	4.96	6.56 ± 1.82	0.014 ± 0.005	0.92	^a	^a	^a	0.369 ± 0.023	-1.16 ± 0.08	0.92
	Alachlor	5.20	3.56 ± 0.18	0.030 ± 0.003	0.95	5683 ± 986	0.010 ± 0.001	0.99	0.206 ± 0.017	2.42 ± 0.25	0.78
	Endosulfan sulfate	8.49	0.93 ± 0.08	0.075 ± 0.003	0.99	1.09 ± 0.01	0.386 ± 0.063	1.00	0.022 ± 0.002	8.18 ± 0.03	0.40
Soil	Trifluralin	10.2	0.15 ± 0.02	0.044 ± 0.001	0.90	1.04 ± 0.00	0.514 ± 0.027	1.00	0.008 ± 0.000	10.1 ± 0.01	0.50

^a Calculation was impossible.

organic matrices and soil followed the pseudo-second-order kinetic model (Ho and McKay) rather than the first one (Langergen). The pseudo-second-order model successfully described many adsorption processes, especially the adsorption of pollutants from aqueous solutions (Pavlovic et al., 2013).

The fastest adsorption kinetic is attributed to sunflower seed shells for adsorption of endosulfan sulfate with a rate constant K_2 of $88.4 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$. It has to be mentioned that Langergen's model is not applicable to the sorption of this pesticide on sunflower seed shell. In the case of Ho and McKay's model, the intercept in the origin (b), used to calculate K_2 ($= 1 / (b \cdot Q_e^2)$) is almost 0 (0.0001), and probably this model is not the best one to describe the adsorption of endosulfan

sulfate on sunflower seed shells. Besides that, trifluralin shows the fastest adsorption kinetics for all adsorbents, with K_2 ranging from 0.212 to $1.70 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$, followed by endosulfan sulfate, with K_2 ranging from 0.039 to $0.386 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$. According to previous literature, results obtained for kinetic model constants differ depending on the combination pesticide–adsorbent. Results obtained in this study were much higher than those obtained by El Bakouri et al. (2009c) or Gupta et al. (2006), except for the results on the sorption of endosulfan-sulfate on sunflower seed shell, which are similar to those obtained by Cáceres et al. (2010).

The fastest adsorption kinetics were attributed to pesticide–substrate combinations which followed a pseudo-second-order kinetic

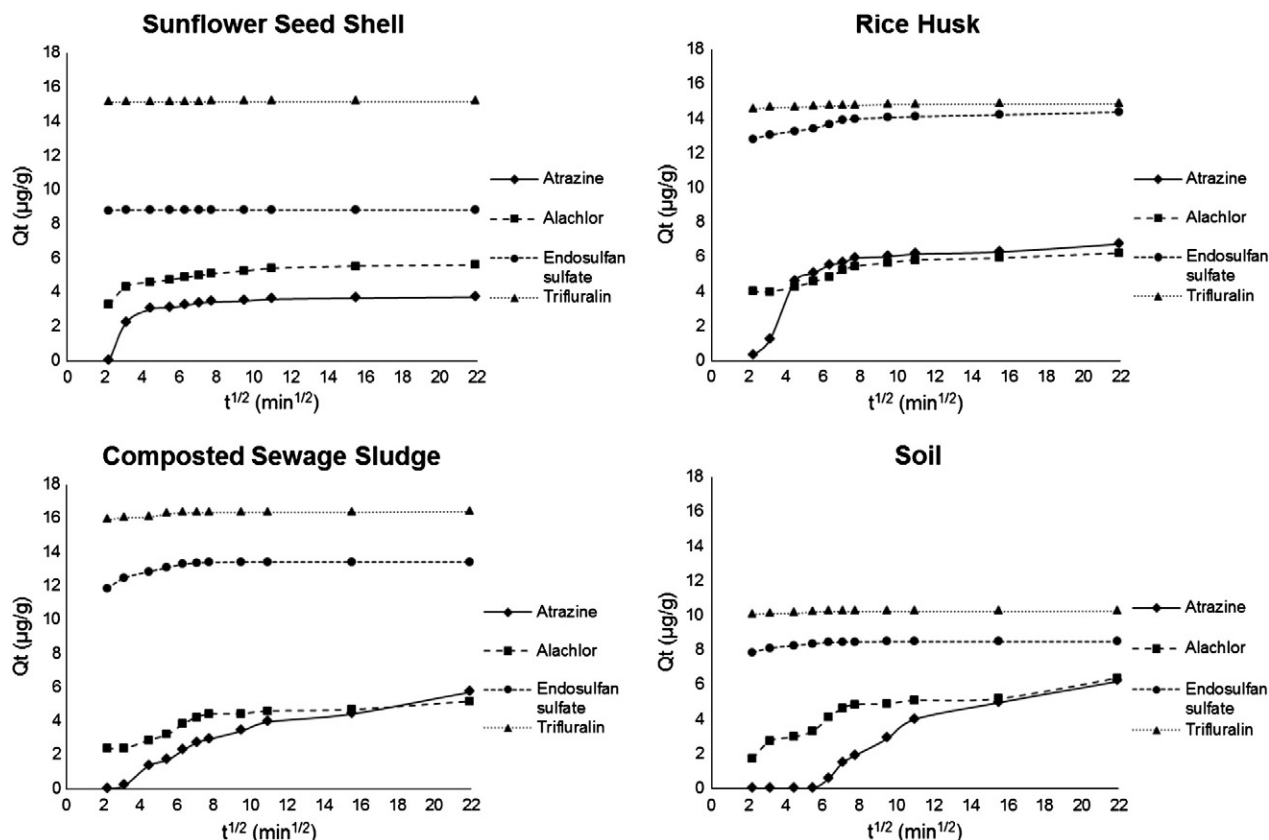


Fig. 3. Morris–Weber intra-particle diffusion model of each studied adsorbent.

model. Contrary to the pseudo-first-order kinetic model which depends mainly on adsorbate concentration and gives a good description of the adsorption of contaminants at very low concentrations, the pseudo-second-order kinetic model is derived from adsorption processes where the rate-controlling step is an exchange reaction (El Bakouri et al., 2009a). A better fit to the pseudo-second-order kinetic model suggests that the adsorption rate is dependent more on the availability of adsorption sites than the concentration of the pesticides in solution (Salman et al., 2011), which means that the sorption rate is controlled by chemical sorption (Herrejón Figueroa and Limón Rodríguez, 2008; Ho and McKay, 1999). These kinds of reactions are considered to be fast processes. Therefore, the controlling mechanism of the adsorption rate is the pesticide adsorption reaction on the adsorbent and not mass transfer.

Kinetics are controlled by various mechanisms and steps in ion-exchange phenomena. Four major rate limiting steps are generally cited (Kadous et al., 2010; Liu et al., 2011; Rudzinski and Plazinski, 2007): (1) transport in the bulk solution: mass transfer of solute from solution to the boundary film; (2) diffusion across the film surrounding the adsorbent particles: mass transfer of solute from boundary film to surface; (3) diffusion in the pores of the adsorbent: sorption and ion exchange of ions onto sites; and finally (4) adsorption on the solid surface: internal diffusion of solute. The former three steps are driven mainly by mass balance and/or Fick diffusion (Liu and Shen, 2008), belonging to physical adsorption processes, and reasonably reflects the nature of the pseudo-first-order kinetic that it is usually governed by the concept of linear driving force. The first and the second steps are external mass transfer resistance steps, depending on various parameters such as agitation and homogeneity of solution. The third step is assumed to be very rapid and non-limiting in this kinetic analysis; sorption is a rapid phenomenon. The fourth one is an internal particle diffusion resistance step. However, the hindmost step viewed as a kind of chemical reaction would follow the common rate law of chemical reaction (Rudzinski and Plazinski, 2007).

As the pseudo-second-order kinetic model is actually a consequence of cooperation effects of the adsorption steps mentioned above (Kadous et al., 2010; Rudzinski and Plazinski, 2007), extra theoretical adsorption models are usually supplemented to accurately discriminate the adsorption processes. In response to this the most commonly used technique for identifying the mechanism involved in the adsorption process is fitting the intraparticle diffusion plot. The third model used is the intra-particle diffusion model. The intraparticle model assumes that the external diffusion is negligible, and intraparticle diffusion is the only rate-controlling step, which is usually true for the well-mixed solution (Liu et al., 2011).

The intra-particle diffusion model described by the Weber and Morris equation was applied to determine the pesticide adsorption mechanism. In general, the plot of Q_t versus $t^{1/2}$ may be multilinear, which indicates that two or more steps occur in the adsorption processes (El Bakouri et al., 2009c; Osma et al., 2007). Plots for this model are shown in Fig. 3, which summarizes the average behavior of all studied pesticides for each organic residue and soil.

According to Eq. (4), the plot of Q_t versus $t^{1/2}$ should be a straight line with a slope k_i which is the intra-particle diffusion rate constant ($\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) and intercept at x_i , when the adsorption mechanism follows the intra-particle diffusion process. The value of x_i gives an idea about the thickness of the boundary layer i.e. the larger the intercept the greater is the boundary layer effect (Pavlovic et al., 2013). The straight line deviation from the origin may be because of the difference in the rate of mass transfer in the initial and final stages of adsorption. In some cases the plot Q_t versus square root time can show multilinearity which indicates that several steps occur in the process (Dawood and Sen, 2012). Each section of the curves represents the different stages in the adsorption process: the first part is due to surface adsorption and external diffusion (boundary layer diffusion). The second part is the gradual adsorption step where the intra-particle

diffusion is rate controlled. The plateau (third part) is the final equilibrium step where the intra-particle diffusion starts to slow down due to the low solute concentration in the solution. In addition, if the regression passes through the origin, the intra-particle diffusion is the only rate-limiting step. The determination coefficients for the intra-particle diffusion model included in Table 4 show that the adsorption plot is not linear over the whole time range for most of the studied pesticides.

In most of the cases, the plot of Eq. (4) for the pesticide average adsorption, included in Fig. 3, shows two different stages: external mass transfer followed by intraparticle diffusion. This could be due to the different structures of the pesticides and their affinity for the adsorbent which are important to determine the mechanism of the adsorption. The pesticide molecules seem to be transported to the external surface of the organic residues through film diffusion and the k_i (the rate constant corresponding to the first section included in Fig. 3 as the slope of the line and Table 4) were highest for atrazine, followed by alachlor, where the values of x_i were lower and then the plateau was reached. This is more pronounced in the case of soil as adsorbent. By contrast, the boundary layer effect (larger x_i) was greater for trifluralin and endosulfan sulfate when sorbed on all the organic residues. This is in agreement with their higher molecular weights and with their water solubility, as well as with their hydrophobicity (K_{ow} values), revealing a positive relation between film diffusion and molecular size and an inverse relation between film diffusion and water solubility and hydrophobicity of the studied pesticides. Moreover, from Fig. 3 it can be deduced that only alachlor on soil and on sunflower seed shells shows a linear straight line section that passes through the origin, showing intra-particle diffusion being the most important step. This does not occur in the other combinations, indicating that the intra-particle diffusion is involved in the adsorption process but it is not the only rate-limiting step. It can be concluded that, in general, the adsorptions of these pesticides on the studied organic residues were multi-step processes, involving adsorption on the external surface, intra-particle diffusion and chemical interaction (adsorption of the pesticide at the active sites via hydrophobic and/or hydrophilic interaction). Similar results were obtained by Pavlovic et al. (2013) for the sorption of linuron, 2,4-DB and metamitron on caprylate intercalated layered double hydroxide.

3.4. Adsorption isotherms and adsorption model

The values of the Freundlich and Langmuir model constants and the values of the determination coefficient r^2 for soil and organic residues are shown in Table 5.

The values of the determination coefficient for almost all cases were quite high, and similar between Freundlich and Langmuir models. For endosulfan sulfate on sunflower seed shells and on composted sewage sludge, the Langmuir model was not applicable. Negative values for Langmuir constants Q_m and K were obtained, which is improbable (De Wilde et al., 2009). Thus, the Langmuir isotherm was not applicable for endosulfan sulfate on sunflower seed shell and composted sewage sludge. This may indicate that monolayer adsorption, assumed in this model, was not valid for these specific experiments. The same result was obtained by El Bakouri et al. (2009b) for the sorption of chlorinated pesticides onto natural organic substances, and by De Wilde et al. (2009) for several of the studied pesticides on some of the tested organic residues.

Although experimental results show that in most of the studied cases both models can describe the adsorption process, the Freundlich model is applicable in all cases. For this reason the Freundlich model was chosen for further discussion.

According to the Freundlich equation, the quantity adsorbed increases as the concentration of pesticide solution increases. Since sorption adjusts to Freundlich isotherms, it means that sorption is not linear. De Wilde et al. (2009) explained that this lack of linearity is due to

Table 5

Freundlich and Langmuir parameters.

(OR1 = sunflower seed shells, OR2 = rice husk, OR3 = composted sewage sludge).

		Freundlich			Langmuir			K_d (L kg ⁻¹)	K_{oc} (L kg ⁻¹)
		n_f	K_f (L kg ⁻¹)	r^2	Q_m	K	r^2		
OR1	Atrazine	0.58 ± 0.01	290 ± 30	0.93	8.49 ± 0.30	0.021 ± 0.004	0.96	23.5 ± 1.49	47.7 ± 3.0
	Alachlor	0.64 ± 0.03	290 ± 2	0.94	25.7 ± 1.28	0.006 ± 0.000	0.94	41.6 ± 8.26	84.3 ± 15.5
	Endosulfan sulfate	0.71 ± 0.02	390 ± 0	0.95	-1282 ± 263	0.000 ± 0.000	0.93	93.5 ± 14.6	190 ± 30
	Trifluralin	0.69 ± 0.02	2280 ± 350	0.98	22.9 ± 5.24	0.154 ± 0.060	0.99	837 ± 68.7	1699 ± 140
OR2	Atrazine	0.53 ± 0.05	550 ± 10	0.98	5.87 ± 0.82	0.106 ± 0.020	0.99	50.5 ± 11.3	109 ± 27
	Alachlor	0.55 ± 0.03	490 ± 0	0.98	6.43 ± 0.73	0.073 ± 0.010	0.99	46.3 ± 6.45	100 ± 23
	Endosulfan sulfate	0.70 ± 0.05	1410 ± 240	0.99	17.5 ± 6.93	0.100 ± 0.031	1.00	484 ± 51.4	1046 ± 111
	Trifluralin	0.74 ± 0.01	1660 ± 110	0.98	49.8 ± 9.52	0.040 ± 0.010	0.98	674 ± 76.4	1458 ± 165
OR3	Atrazine	0.58 ± 0.08	250 ± 60	0.94	5.80 ± 2.00	0.028 ± 0.010	0.96	29.6 ± 3.36	250 ± 25
	Alachlor	0.54 ± 0.02	290 ± 50	0.95	5.85 ± 1.00	0.030 ± 0.010	0.98	35.3 ± 0.28	299 ± 2
	Endosulfan sulfate	0.95 ± 0.20	500 ± 110	0.98	-10.0 ± 2.63	-0.071 ± 0.023	0.97	342 ± 59.8	3890 ± 506
	Trifluralin	0.80 ± 0.01	1680 ± 170	1.00	41 ± 6.30	0.058 ± 0.015	0.98	886 ± 36.8	7500 ± 311
Soil	Atrazine	0.57 ± 0.01	290 ± 20	0.95	7.89 ± 0.11	0.022 ± 0.003	0.96	35.3 ± 3.58	4841 ± 490
	Alachlor	0.61 ± 0.01	260 ± 20	0.93	18.0 ± 1.12	0.008 ± 0.001	0.91	37.8 ± 1.18	5175 ± 162
	Endosulfan sulfate	0.57 ± 0.01	570 ± 80	0.96	14.2 ± 3.43	0.031 ± 0.005	0.97	86.6 ± 6.84	11867 ± 937
	Trifluralin	0.62 ± 0.05	800 ± 0	0.95	20.2 ± 4.52	0.037 ± 0.008	0.98	133 ± 26.4	18211 ± 3618

specific interactions between polar groups of the pesticide and the organic matter of the substrate.

Based on the n_f value, isotherms can be classified as an L, S or C type according to Giles et al. (1960). In general, it was observed that isotherms were of the L-type ($n_f < 1$), except for endosulfan sulfate on composted sewage sludge, which was rather type C ($n_f \approx 1$).

The Freundlich sorption isotherms of all pesticides on each organic amendment and on the soil are given in Fig. 4.

The position of the sorption curve on the graph is an indication of the sorption capacity of a certain pesticide on a substrate. The higher the curve on the Y-axis, the more pesticide sorbed. The lower sorption of

alachlor and atrazine was evident for all the substrates. The curve for these pesticides with all sorbents was below the sorption isotherms obtained for the other pesticide/substrate combinations. Trifluralin and endosulfan sulfate are more hydrophobic with low water solubility and consequently their affinity for organic matter is higher, which makes these compounds less mobile than more soluble pesticides like atrazine and alachlor. Trifluralin was strongest sorbed to all organic residues. According to the general behavior of the adsorption mechanism, the order of adsorption (trifluralin > endosulfan sulfate > atrazine and alachlor) was almost inversely proportional to pesticide's water solubility (see Table 1). This coincided with results reported by De Wilde et al.

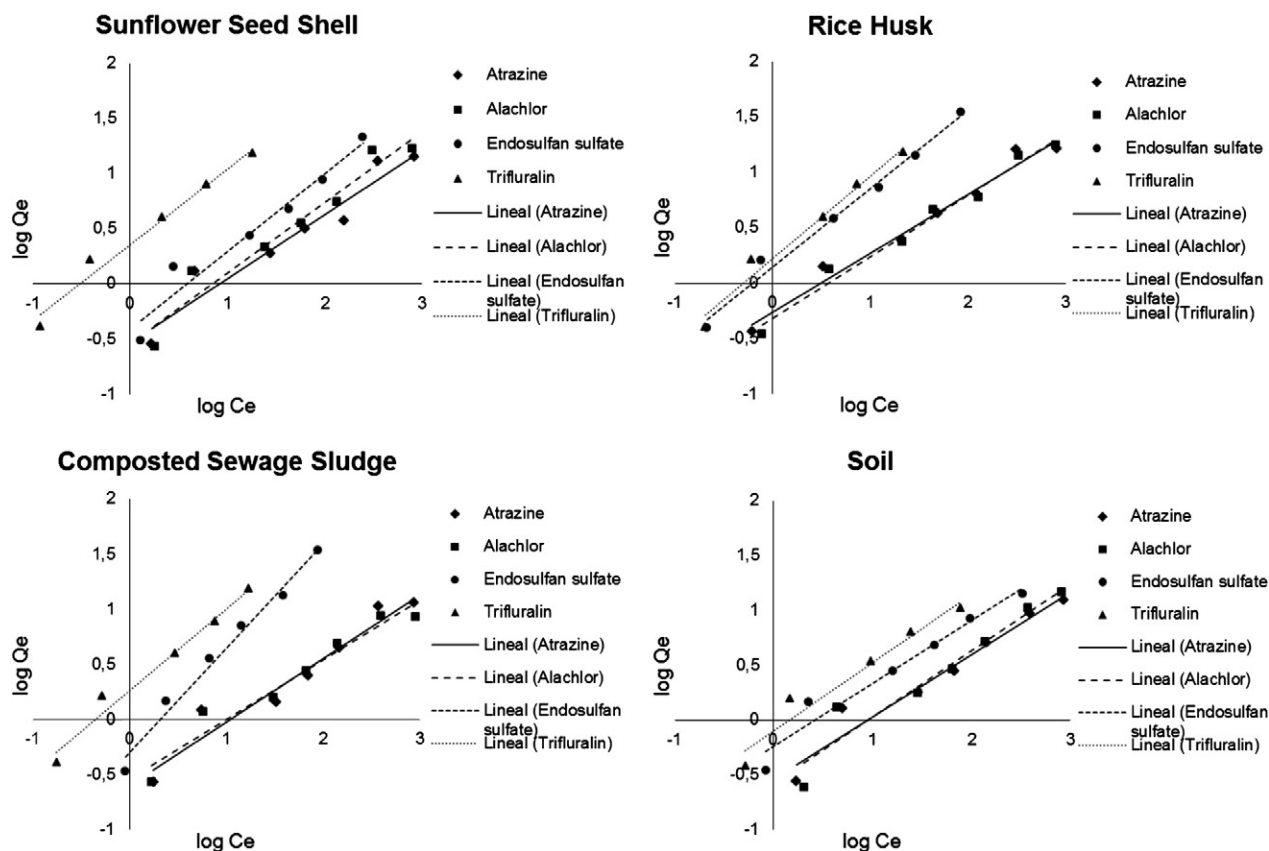


Fig. 4. Freundlich sorption isotherms of all pesticides on each organic residue and on the soil.

(2008) for the adsorption of isoxaben, linuron, metalaxyl, isoproturon and lenacil on substrates commonly used in biopurification systems and with the results obtained for drin pesticides on acid-treated date stones by El Bakouri et al. (2009c).

Comparison of sorption capacities of different sorbents basing on K_f values is possible when they show similar n values (Seybold and Mersie, 1996; Zhang et al., 2010). Therefore, basing on the results (Table 5) K_f values were used to compare sorption capacity of the studied sorbents for atrazine and alachlor. Attending to K_f values, sorption of atrazine followed the sequence OR2 (550) > OR1 (290) = soil (290) ≥ OR3 (250); sorption of alachlor followed the sequence OR2 (490) > OR1 (290) = OR3 (290) ≥ Soil (260). Thus, basing on K_f values, only OR2 showed as a potential sorbent which could enhance alachlor and atrazine soil sorption capacity. Nevertheless, because of the observed variable nonlinearity for trifluralin and endosulfan sulfate, a precise comparison in sorptivity could not be made using K_f values. Moreover, while the adsorption isotherms for alachlor and atrazine were calculated up to 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, the adsorption isotherms for endosulfan sulfate and trifluralin were calculated only up to 500 and 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectively because of their lower solubility. The more reason not to compare their K_f values, but the better to compare K_d values as those were calculated at the same aqueous concentration of $C_i = 200 \mu\text{g L}^{-1}$ for all isotherms (Table 5). Attending to K_d values, sorption of endosulfan sulfate followed the sequence OR2 (484) > OR3 (342) > OR1 (93.5) > Soil (86.6); sorption of trifluralin followed the decreasing sequence OR3 (886) > OR1 (837) > OR2 (674) > Soil (133). Therefore, OR2 revealed as the best adsorbent for all the studied pesticides with the exception of trifluralin, which was better adsorbed by OR3 and OR1. The highest K_d values were obtained for the sorption of trifluralin on all organic residues, followed by the sorption of endosulfan sulfate on the organic residues, revealing that the sorption (K_d value) of the pesticides was higher for the more hydrophobic compounds (trifluralin and endosulfan sulfate, $\text{Log } K_{ow}$ 5.27 and 3.66, respectively) and lower for the more polar ones (atrazine and alachlor, $\text{Log } K_{ow}$ 2.7 and 3.09, respectively). However, it is worth noting that the same trend is observed if make the comparison with respect to the K_f values and the same tendency is visually reflected in the graphs (Fig. 4). Similar results were found by Rodríguez-Cruz et al. (2006), who studied the pesticide sorption capacity of physicochemically modified soils and found an increase in sorption of five pesticides, which depended on the hydrophobic characteristics of the compounds.

The results obtained in this study were higher than the results reported for the sorption of the same pesticides on different organic sorbents (Francioso et al., 1992; Kodešová et al., 2011; Kumar and Philip, 2006; Lima et al., 2011; Mishra and Patel, 2008; Rodríguez-Cruz et al., 2006, 2011) which showed the high sorption efficiency of the proposed organic amendments for the removal of the studied pesticides. The results of this study are of interest and point to the possible use of the studied organic residues as an ecological barrier to prevent groundwater contamination by pesticides. What is more, several studies revealed the importance of adsorption in preventing surface water contamination since the load of water-soluble pesticides in agricultural runoff is reduced (Popov et al., 2006; Zhang and Zhang, 2011), so the application of these organic amendments could contribute to reducing both superficial and groundwater pesticide pollution.

K_d and K_{oc} values were also calculated from the fit of the experimental sorption isotherms. K_d and K_{oc} values were much higher for the most hydrophobic pesticides (endosulfan sulfate and trifluralin) than for the more hydrophilic ones (atrazine and alachlor). When comparing K_{oc} values between substrates, only an average K_{oc} value was obtained for organic residues with high sorption capacity, and much lower than those obtained for soil. Therefore, the high sorption on these substrates cannot be attributed mainly to its high organic carbon content. Other factors, such as the nature of the organic matter or physicochemical characteristics of the surface could be acting. Moreover, it is now widely recognized that chemical sorption is also affected by the quality or

nature of the OC (De Wilde et al., 2009; Kasozi et al., 2012). As shown in Table 5, K_{oc} values of soil were higher than those of organic wastes. This suggests that the organic phase of the soil has higher potential sorption than the studied organic wastes. Similar results were obtained by Cox et al. (1997) and Rojas et al. (2013). Thus, not only the organic matter content but also the nature of the organic matter (humic substances) plays a significant role in pesticide adsorption (Tejada et al., 2011). In all cases, K_{oc} values of all pesticides followed a decreasing order Soil > RO3 > RO2 > RO1. RO3 is composted waste, and therefore it is more likely to have organic matter with a certain level of humification, while RO1 and RO2 are residues from rice and sunflower oil production without any or minimal grade of humification. The high K_{oc} of the soil could also indicate a contribution of soil mineral components in sorption on soils of low OC content (Cox et al., 1997), which was generally more appreciable for the more polar compounds (atrazine and alachlor). Similar results were obtained by Albarrán et al. (2004) and Rojas et al. (2013).

When comparing sorption constants with those obtained in other works with the same pesticides on the same or similar organic matrices, great differences were observed (Lima et al., 2011; Rojas et al., 2013). The values of organic C-normalized sorption coefficients (K_{oc} values) obtained in the present work for atrazine and alachlor when sorbed on soil, were different from those obtained by Rojas et al. (2013) and other authors (Lima et al., 2011) when studying the sorption of the same pesticides onto soil; in contrast, K_{oc} values for sorption of endosulfan sulfate on soil were quite similar (Rojas et al., 2013; Kumar and Philip, 2006). The lower values encountered in the previous work could be explained by competition for sorption sites, because of the simultaneous sorption of the six studied pesticides (alachlor, atrazine, chlorpyrifos, chlorfenvinphos, endosulfan sulfate and lindane). This is especially the case when chemicals with similar structure compete for the same sorption sites (Xing et al., 1996). The compounds more tightly bound to the soil matrix would displace those less retained, such as atrazine and alachlor; this could explain the increase of the K_{oc} values in the present work, as the proportion of hydrophobic vs hydrophilic compounds was minor. The phenomenon of competition has been described by various authors for other herbicides or contaminants (Xing et al., 1996; Turin and Bowman, 1997; Businelli, 1997; Farenhorst and Bowman, 1998; Martins and Mermoud, 1998; Hernández-Soriano et al., 2007), leading to non-linear isotherms and to the lowering of the sorption constant. Furthermore, a possible additional explanation could be the difference in molecular weight of the pesticides. Pesticides with lower molecular weights have less molecules in solution which decreases the chance of finding sorption places and thus could lead to a decrease in sorption of atrazine and alachlor (De Wilde et al., 2009). What is more, more variables were introduced among cited studies, such as different extraction and analytical methods, direct measure of pesticide sorbed, by pesticide extraction from the sediment, versus calculation as the difference between initial pesticide concentration and concentration in the solution after equilibrium; different solid:liquid rates, leading to different pesticide competition for the sorption places at different humidity levels (Da Conceição Fernandes, 2004). The great differences in K_f and K_{oc} levels observed among studied pesticides in the same or similar substrates, suggest that the combination of all these factors have a great impact on sorption or even a synergic effect. Delgado-Moreno et al. (2007), who studied the assessment of olive cake as soil amendment for the controlled release of triazine herbicides, observed that the values of organic C-normalized sorption coefficients obtained for the different triazine herbicides were around 100 or 200 orders of magnitude for triazine herbicides and for prometryn and terbuthylazine, when compared with other reports, and explained these differences in terms of phenomenon competition. Similar results were obtained by Delgado-Moreno and Peña (2008) when studying the sorption/desorption behavior of sulfonylurea herbicides as affected by the addition of fresh and composted olive cake to soil and by Gao et al. (2007) when studying the impact of atrazine and nitrogen fertilizers on the sorption

Table 6

Desorption parameters.

(OR1 = sunflower seed shells, OR2 = rice husk, OR3 = composted sewage sludge).

		n_{fd}	K_{fd} (L kg ⁻¹)	r^2	H	% D
OR1	Atrazine	0.83 ± 0.00	79.8 ± 3.6	0.98	62.0 ± 0.01	36.2
	Alachlor	0.83 ± 0.06	97.5 ± 6.5	0.97	70.0 ± 0.9	57.5
	Endosulfan sulfate	1.00 ± 0.03	82.0 ± 1.6	1.00	68.0 ± 0.8	23.1
	Trifluralin	1.30 ± 0.00	102 ± 1	0.89	55.0 ± 1.4	8.65
OR2	Atrazine	0.87 ± 0.16	103 ± 15	0.99	59.4 ± 2.48	29.5
	Alachlor	0.79 ± 0.10	136 ± 33	0.99	69.5 ± 4.28	48.5
	Endosulfan sulfate	2.63 ± 0.02	1.88 ± 6.45	0.99	26.1 ± 4.48	18.2
	Trifluralin	3.18 ± 0.01	0.76 ± 0.27	0.99	23.3 ± 1.04	14.5
OR3	Atrazine	0.82 ± 0.02	85.8 ± 0.4	0.99	65.6 ± 11.5	16.2
	Alachlor	0.83 ± 0.00	88.9 ± 1.4	0.99	69.8 ± 6.96	12.0
	Endosulfan sulfate	2.19 ± 0.38	3.67 ± 0.00	0.95	43.8 ± 8.23	28.2
	Trifluralin	1.78 ± 0.03	39.0 ± 2.4	0.83	44.4 ± 0.90	8.10
Soil	Atrazine	^a	^a	^a	^a	3.13
	Alachlor	0.84 ± 0.00	94.4 ± 6.8	0.99	71.1 ± 1.1	20.4
	Endosulfan sulfate	1.02 ± 0.03	80.4 ± 6.3	1.00	59.1 ± 2.1	31.2
	Trifluralin	1.21 ± 0.10	54.1 ± 11.8	1.00	51.8 ± 1.2	20.9

^a Calculation was impossible.

of chlorotoluron in soil and model sorbents. As observed by Mudhoo and Garg (2011) when reviewing the sorption/desorption phenomenon of atrazine on soil and on other sorbents reported in the literature, the high variability observed for the sorption mechanisms remains quite a cornerstone of controversy.

3.5. Desorption

The desorption isotherms were adjusted to the Freundlich equation. The Freundlich coefficients K_{fd} and n_{fd} , the determination coefficients (r^2) as well as the desorption percentages (%D) and the hysteresis coefficients (H) are indicated in Table 6.

Alachlor reached desorption percentages of more than 57% of their initial concentration, but for the other pesticides less than 37% was desorbed, in the case of trifluralin the maximum desorption percentage did not pass 21%, reflecting the hydrophilic/hydrophobic nature of the pesticides.

In all cases, the K_{fd} values are lower than the K_f values for adsorption (Table 6), indicating that the adsorption is weak (Da Conceição Fernandes, 2004). The hysteresis coefficient H is a measure of the extent of hysteresis in desorption. A value of 100 means that desorption proceeds as fast as adsorption does and no hysteresis occurs. In the present study, all H values are below 100, confirming the reversibility of the adsorption. Thus, as K_{fd} are lower than the K_f values and all H values are below 100, it can be concluded that all organic amendments and the soil presented negative desorption for all studied pesticides, as it was evident from desorption isotherms since all desorption curves were under adsorption isotherms (figures not presented). The highest hysteresis effect (lowest H) is observed for trifluralin and endosulfan sulfate on rice husk and on composted sewage sludge. The adsorbents with highest carbon content, sunflower seed shells and rice husk, showed highest desorption percentages for alachlor and atrazine. The other pesticides, endosulfan sulfate and trifluralin show no correlation between desorption and adsorbent %TOC (Table 3). No significant relation was found between the desorption percentage and H-values with the sorption capacity (K_{fa}), revealing the complexity of the interactions between pesticide and sorbent, except for the cases of rice husk and soil, which showed a significant correlation ($r^2 > 0.96$ and 0.99 , respectively) between H and K_{fa} . The lowest desorption values were obtained for all organic residues for trifluralin, which presented also the highest sorption rates (K_{fa}), revealing that desorption was inversely related to adsorption, which is in agreement with the results obtained by Delgado-Moreno and Peña (2008) for the sorption of sulfonylurea herbicides on soil amended with olive cake.

4. Conclusions

The present study revealed that sunflower seed shells, rice husk and composted sewage sludge could be effectively used to remove atrazine, alachlor, endosulfan sulfate and trifluralin from an aqueous solution, showing better sorption rates than soil. Kinetic evaluation of the equilibrium data suggested a relation between pesticide solubility and kinetics, since the first model was more suitable for the sorption of atrazine and alachlor, contrary to the sorption of endosulfan sulfate and trifluralin on the studied organic matrices and soil, which followed a pseudo-second-order kinetic model (Ho and McKay) rather than the first one (Langergren), which means that the sorption rate for these pesticides was controlled by chemical sorption. Which is more, the fastest adsorption kinetics for all adsorbents were also reached by trifluralin and endosulfan sulfate. X_i values were also higher for the sorption of these two pesticides on the studied organic residues and the soil and lower for atrazine and alachlor, suggesting a relation between film diffusion and physicochemical pesticide characteristics (molecular weight, solubility and hydrophobicity).

It was found that the adsorption process was explained by Freundlich sorption isotherm models. The sorption capacity was also related with the physicochemical characteristics of the compounds, and increased with the hydrophobic character of the pesticides and decreased with their water solubility. Rice husk was revealed as the best adsorbent for three of the four studied pesticides (atrazine, alachlor and endosulfan sulfate), although better results were obtained with composted sewage sludge and sunflower seed shell for the removal of trifluralin.

Although desorption percentages were not high (with the exception of alachlor, which reached a desorption rate of 57%), the K_{fd} values were lower than the K_f values for adsorption and all H values were below 100, indicating that the adsorption is weak.

The results of this experimental study are of interest when designing an appropriate remediation plan to minimize the unfavorable impacts caused by the use of pesticides in agriculture. Moreover, amending soils with these organic residues enhances fertility and improves the physicochemical properties of the soil. The studied organic residues could also be used in biopurification systems such as biobeds to prevent contamination of water resources by direct losses. Based on all results, it can be concluded that the studied organic residues are of possible use as an effective and alternative adsorbent for removing pesticides, because of their high adsorption capacity, being natural and economic.

Conflict of interest

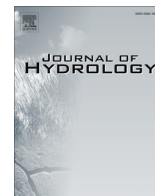
We wish to confirm that there are no known conflicts of interest associated with this publication.

References

- ADEQ. ADEQ pesticides annual report 2013. Arizona Department of Environmental Quality; 2013 [48 pp.].
- Albarrán A, Celis R, Hermosín MC, López-Piñero A, Cornejo J. Behaviour of simazine in soil amended with the final residue of the olive-oil extraction process. *Chemosphere* 2004;54:717–24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.09.004>.
- Barco-Bonilla N, Romero-González R, Plaza-Bolaños P, Martínez JL, Garrido A. Systematic study of the contamination of wastewater treatment plant effluents by organic priority compounds in Almería province (SE Spain). *Sci Total Environ* 2013;447:381–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.027>.
- Businelli D. Pig slurry amendment and herbicide coapplication effects on s-triazine mobility in soil: an adsorption-desorption study. *J Environ Qual* 1997;26(1):102–8. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600010016x>.
- Cáceres L, Escudey M, Fuentes E, Báez ME. Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: Kinetics parameters and solute transport mechanisms. *J Hazard Mater* 2010;179(1–3):795–803. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.074>.
- Cox I, Celis R, Hermosín MC, Becker A, Cornejo J. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *J Agric Ecosyst Environ* 1997;65(2):151–61. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-8809\(97\)00063-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-8809(97)00063-7).

- Da Conceição Fernandes M. Comportamiento de plaguicidas en suelos de Andalucía Occidental y Bajo Alentejo: efecto de la adición de enmiendas orgánicas. Spain: University of Seville; 2004 [388 pp.].
- Daifullah AAM, Giris BS, Gad HMH. Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans. *Mater Lett* 2003;57(11):1723–31. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01058-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01058-3).
- Dawood S, Sen TK. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Res* 2012;46(6):1933–46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.009>.
- De Wilde T, Mertens J, Spanoghe P, Ryckeboer J, Jaeken P, Springael D. Sorption kinetics and its effects on retention and leaching. *Chemosphere* 2008;72(3):509–16. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01058-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01058-3).
- De Wilde T, Spanoghe P, Ryckeboer J, Jaeken P, Springael D. Sorption characteristics of pesticides on matrix substrates used in biopurification systems. *Chemosphere* 2009;75(1):100–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.037>.
- Delgado-Moreno L, Peña A. Sorption/desorption behaviour of sulfonylurea herbicides as affected by the addition of fresh and composted olive cake to soil. *Weed Res* 2008;48(5):461–9. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-3180.2008.00645.x>.
- Delgado-Moreno L, Sánchez-Moreno L, Peña A. Assessment of olive cake as soil amendment for the controlled release of triazine herbicides. *Sci Total Environ* 2007;378(1–2):119–23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.023>.
- Delgado-Moreno L, Peña A, Almenbdrós G. Contribution by different organic fractions to triazines sorption in Calcaric Regosol amended with raw and biotransformed olive cake. *J Hazard Mater* 2010;174(1–3):93–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.021>.
- DIRECTIVE. 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy; 2013.
- El Bakouri H, Morillo J, Usero J, Ouassini A. Removal of priority pesticides contaminating R^{me}l ground water by using organic waste residues. *Commun Agric Appl Biol Sci* 2007;72(2):197–207.
- El Bakouri H, Morillo J, Usero J, Ouassini A. Endosulfan sulfate sorption on natural organic substances (2008). *Water Environ Res* 2008;80(7):609–16.
- El Bakouri H, Morillo J, Usero J, Ouassini A. Natural attenuation of pesticide water contamination by using ecological adsorbents: application for chlorinated pesticides included in European Water Framework Directive. *J Hydrol* 2009a;364(1–2):175–81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.10.012>.
- El Bakouri H, Usero J, Morillo J, Ouassini A. Adsorptive features of acid-treated olive stones for drin pesticides: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Bioresour Technol* 2009b;100(18):4147–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.003>.
- El Bakouri H, Usero J, Morillo J, Rojas R, Ouassini A. Drin pesticides removal from aqueous solutions using acid-treated date stones. *Bioresour Technol* 2009c;100(10):2676–84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.051>.
- El Bakouri H, Morillo J, Usero J, Vanderlinden E, Vidal H. Effectiveness of acid-treated agricultural stones used in biopurification systems to avoid pesticide contamination of water resources caused by direct losses: part I. Equilibrium experiments and kinetics. *Bioresour Technol* 2010;101:5084–91.
- Farenhorst A, Bowman BT. Competitive sorption of atrazine and metolachlor in soil. *J Environ Sci Health B* 1998;33(6):671–82. <http://dx.doi.org/10.1080/03601239809373171>.
- Francioso O, Bak E, Rossi N, Sequi P. Sorption of atrazine and trifluralin in relation to the physico-chemical characteristics of selected soils. *Sci Total Environ* 1992;123–124(12):503–12. [http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90172-0](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(92)90172-0).
- Gao M, Dai S, Ma Y, Zhang P. Impact of atrazine and nitrogen fertilizers on the sorption of chlorotoluron in soil and model sorbents. *J Environ Sci* 2007;19(3):327–31. [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60053-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60053-9).
- Gebremariam SY. Mineralization, sorption and desorption of chlorpyrifos in aquatic sediments and soils. A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy at the Washington State University. Department of Civil and Environmental Engineering; 2011.
- Gevao B, Semple KT, Jones KC. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environ Pollut* 2000;108(1):3–14. [http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00197-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00197-9).
- Giles CH, MacEwan TH, Nakhwa SN, Smith D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J Chem Soc* 1960;3973–93. <http://dx.doi.org/10.1039/R9600003973>.
- Gupta VK, Ali T, Suhas, Saini VK. Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. *J Colloid Interface Sci* 2006;299(2):556–63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2006.02.017>.
- Hernández-Soriano MC, Mingorance MD, Peña A. Interaction of pesticides with a surfactant-modified soil interface: effect of soil properties. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2007;306(1–3):49–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.11.030>.
- Herrejón Figueroa ML, Limón Rodríguez B. Cinética de isoterma de adsorción de Pb(II) en suelo de Monterrey. *Ingeniería* 2008;11(41):24–31.
- Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 1999;34(5):451–65. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- Huertas C, Morillo J, Usero J, Gracia-Manarillo L. Validation of stir bar sorptive extraction for the determination of 24 priority substances from the European Water Framework Directive in estuarine and sea water. *Talanta* 2007;72(3):1149–56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2007.01.007>.
- Jamil TS, Gad-Allah TA, Ibrahim HS, Saleh TS. Adsorption and isothermal models of atrazine by zeolite prepared from Egyptian kaolin. *Solid State Sci* 2011;13(1):198–203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.014>.
- Jurado A, Vázquez-Suñé E, Carrera J, López de Alda M, Pujades E, Barceló D. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: a review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Sci Total Environ* 2012;440(1):82–94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.029>.
- Kadous A, Didi MA, Villemain D. A new sorbent for uranium extraction: ethylenediamino tris(methylene phosphonic) acid grafted on polystyrene resin. *J Radioanal Nucl Chem* 2010;284(2):431–8. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-010-0495-7>.
- Karanasios EC, Tsiropoulos NG, Karpouzias DG. Quantitative and qualitative differences in the metabolism of pesticides in biobed substrates and soil. *Chemosphere* 2013;93(1):20–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.04.049>.
- Kasozí GN, Nkedi-Kizza P, Li Y, Zimmerman AR. Sorption of atrazine and ametryn by carbonatic and non-carbonatic soils of varied origin. *Environ Pollut* 2012;169:12–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2012.05.002>.
- Kodešová R, Kočárek M, Kodeš V, Drábek O, Kozák J, Hejtmanková K. Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale. *J Hazard Mater* 2011;186(1):540–50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.040>.
- Kumar M, Philip L. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere* 2006;62(7):1064–77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.009>.
- Kyriakopoulos G, Douliá D, Anagnostopoulos E. Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents. *Chem Eng Sci* 2005;60(4):1177–86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2004.09.080>.
- Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademien* 1898;No. 4:1–39. [Handlingar, Band 24].
- Lima DLD, Silva CP, Schneider RJ, Esteves VI. Development of an ELISA procedure to study sorption of atrazine onto a sewage sludge-amended luvisol soil. *Talanta* 2011;85(3):1494–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2011.06.024>.
- Liu Y, Shen L. From Langmuir kinetics to first- and second-order rate equations for adsorption. *Langmuir* 2008;24(20):11625–30. <http://dx.doi.org/10.1021/la801839b>.
- Liu Z, Yan X, Drikas M, Zhou D, Wang D, Yang M, et al. Removal of bentazone from micro-polluted water using MIEC resin: kinetics, equilibrium, and mechanism. *J Environ Sci* 2011;23(3):381–7. [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60441-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60441-X).
- Martins JM, Mermod A. Sorption and degradation of four nitroaromatic herbicides in mono and multi-solute saturated/unsaturated soil batch systems. *J Contam Hydrol* 1998;33(1–2):187–210. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-7722\(98\)00070-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-7722(98)00070-9).
- Mishra PC, Patel RK. Removal of endosulfan by sal wood charcoal. *J Hazard Mater* 2008;152(2):730–6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.091>.
- Mondal P, Majumder CB, Mohanty B. Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe³⁺ impregnated activated carbon. *J Hazard Mater* 2008;150(3):695–702. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.040>.
- Moreno-González R, Campillo JA, García V, León VM. Seasonal input of regulated and emerging organic pollutants through surface watercourses to a Mediterranean coastal lagoon. *Chemosphere* 2013;92(3):247–57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.022>.
- Mudhoo A, Garg VK. Sorption, transport and transformation of atrazine in soils, minerals and composts: a review. *Pedosphere* 2011;21(1):11–25. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0160\(10\)60074-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0160(10)60074-4).
- OECD. OECD guideline for testing of chemicals. No. 106, adsorption-desorption using a batch equilibrium method. Paris: OECD; 2000.
- Omiron M, Dalias P, Costa C, Papastefanou C, Dados A, Ehalios C, et al. Exploring the potential of biobeds for the depuration of pesticide-contaminated wastewaters from the citrus production chain: laboratory, column and field studies. *Environ Pollut* 2012;166:31–9.
- Osma JF, Saravia V, Toca-Herrera JL, Rodríguez Couto S. Sunflower seed shells: a novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 2007;147(3):900–5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.112>.
- Page AL, Miller RH, Keeney DR. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. Agronomy monograph, 2nd ed. Madison, WI, USA: ASA-SSSA; 1982.
- Pavlovic I, González MA, Rodríguez-Rivas F, Ulibarri MA, Barriga C. Caprylate intercalated layered double hydroxide as adsorbent of the linuron, 2,4-DB and metatriton pesticides from aqueous solution. *Appl Clay Sci* 2013;80–81:76–84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.008>.
- Popov VH, Cornish PS, Sun H. Vegetated biofilters: the relative importance of infiltration and adsorption in reducing loads of water-soluble herbicides in agricultural runoff. *Agric Ecosyst Environ* 2006;114(2–4):351–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agee.2005.11.010>.
- Rodríguez-Cruz MS, Sánchez-Martín MJ, Andrades MS, Sánchez-Camazano M. Comparison of pesticide sorption by physicochemically modified soils with natural soils as a function of soil properties and pesticide hydrophobicity. *Soil Sediment Contam* 2006;15(4):401–15. <http://dx.doi.org/10.1080/15320380600751769>.
- Rodríguez-Cruz MS, Andrades MS, Sánchez-Martín MJ. Significance of the long-chain organic cation structure in the sorption of the penconazole and metalaxyl fungicides by organic clays. *J Hazard Mater* 2008;160(1):200–7.
- Rodríguez-Cruz MS, Ordax JM, Arienzo M, Sánchez-Martín MJ. Enhanced retention of linuron, alachlor and metalaxyl in sandy soil columns intercalated with wood barriers. *Chemosphere* 2011;82(10):1415–21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.059>.
- Rojas R, Morillo J, Usero J, Delgado-Moreno L, Gan J. Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. *Sci Total Environ* 2013;458–460:614–23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.032>.
- Rudzinski W, Plazinski W. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces: on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models. *Appl Surf Sci* 2007;253(13):5827–40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.038>.

- Salman JM, Njoku VO, Hameed BH. Bentazon and carbofuran adsorption onto date seed activated carbon: kinetics and equilibrium. *Chem Eng J* 2011;173(2):361–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.066>.
- Seybold CA, Mersie W. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, hydroxyatrazine, and metolachlor in two soils from Virginia. *J Environ Qual* 1996;25(6):1179–85. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500060002x>.
- Suciu NA, Ferrari T, Ferrari F, Trevisan M, Capri E. Pesticide removal from waste spray-tank water by organoclay adsorption after field application to vineyards. *Environ Sci Pollut Res* 2011;18(8):1374–83.
- Tejada M, Gómez I, del Toro M. Use of organic amendments as a bioremediation strategy to reduce the bioavailability of chlorpyrifos insecticide in soils. Effects on soil biology. *Ecotoxicol Environ Saf* 2011;74(7):2075–81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.07.005>.
- Terdkiatburana T, Wang S, Tade MO. Competition and complexation of heavy metal ions and humic acid on zeolitic MCM-22 and activated carbon. *Chem Eng J* 2008;139(3):437–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.005>.
- Torstensson L. Experiences of biobeds in practical use in Sweden. *Pestic Outlook* 2000;11(5):206–11.
- Torstensson L, Castillo MDP. Use of biobeds in Sweden to minimize environmental spillages from agricultural spraying equipment. *Pestic Outlook* 1997;8(3):24–7.
- Tortella GR, Rubilar O, Castillo MDP, Cea M, Mella-Herrera R, Diez MC. Chlorpyrifos degradation in a biomixture of biobed at different maturity stages. *Chemosphere* 2012;88(2):224–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.072>.
- Turin HJ, Bowman RS. Sorption behavior and competition of bromacil, napropamide, and prometryn. *J Environ Qual* 1997;26(5):1282–7. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600050013x>.
- Undabeytia T, Nir S, Rubin B. Organo-clay formulations of the hydrophobic herbicide norflurazon yield reduced leaching. *J Agric Food Chem* 2000;48:4767–73.
- Vryzas Z, Papadakis EN, Vassiliou G, Papadopoulou-Mourkidou E. Occurrence of pesticides in transboundary aquifers of North-eastern Greece. *Sci Total Environ* 2012;441(15):41–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.074>.
- Weber WJ, Morris JC. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J Sanit Eng Div* 1963;89(2):31–59.
- Xing B, Pignatello JJ, Gigliotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. *Environ Sci Technol* 1996;30(8):2432–40. <http://dx.doi.org/10.1021/es950350z>.
- Zhang X, Zhang M. Modeling effectiveness of agricultural BMPs to reduce sediment load and organophosphate pesticides in surface runoff. *Sci Total Environ* 2011;409(10):1949–58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.02.012>.
- Zhang H, Lin K, Wang H, Gan J. Effect of *Pinus radiata* derived biochars on soil sorption and desorption of phenanthrene. *Environ Pollut* 2010;158(9):2821–5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2010.06.025>.



Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions



Raquel Rojas*, José Morillo, José Usero, Eva Vanderlinden, Hicham El Bakouri

Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Seville, Seville, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 April 2014

Received in revised form 1 September 2014

Accepted 18 October 2014

Available online 3 November 2014

This manuscript was handled by Laurent Charlet, Editor-in-Chief, with the assistance of Pedro J. Depetris, Associate Editor

Keywords:

Pesticide removal

Organic residues

Adsorption isotherms

Desorption

Kinetic models

SUMMARY

Sorption and desorption of chlorfenvinphos, chlorpyrifos, simazine and trifluralin on sunflower seed shells, rice husk, composted sewage sludge and an agricultural soil was studied. Film diffusion and sorption pointed to be related with pesticide physicochemical characteristics. Trifluralin and chlorpyrifos were the pesticides which showed the fastest sorption kinetics and the best sorption capacities when sorbed on all organic wastes. Rice husk revealed as the best adsorbent for simazine. Chlorfenvinphos showed comparable adsorption levels for all sorbents. K_{oc} and K_f values suggested that not only the organic matter content but also the nature of the organic matter and other factors, such as physicochemical characteristics of the surface could play a significant role in pesticide adsorption. Low desorption percentages were detected; nevertheless K_d and H values reveal a weak and reversible adsorption. The studied organic residues can be used as an effective and alternative adsorbent for removing pesticides, because of their high adsorption capacity, being natural and economic.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The widespread use of pesticides in agriculture to manage weeds, insects and diseases may cause serious problems for non-target organisms. Pesticides applied to crops find their way to soil by direct losses, spray drift, runoff or incorporation of contaminated crop residues. Once present in soil, pesticides migrate from one compartment of the environment to another and act as a source of contamination to air, water bodies, etc., the magnitude of which depends on their residence time in the soil (El Bakouri et al., 2007, 2008, 2010). The use of pesticides also represents a water quality risk in agricultural areas since these compounds can spread across the ground and contaminate both surface waters and groundwater. According to several field surveys and measurement campaigns around 40–90% of water contamination is attributable to direct losses. The main pesticide direct losses are caused by spillages during the filling and cleaning of the spraying equipment and leakages of the spraying equipment (De Wilde et al., 2009). Prevention of pollution of water resources is much cheaper than restoring them. For that very reason it is of maximum interest that the development of agricultural strategies be oriented to the

decrease of pesticide movement. Techniques are necessary to prevent pesticide leaching on land and to avoid water contamination during filling and operations. Advanced pesticide removal methods are usually needed to meet environmental quality requirements and improve the ecological system. These methods include combinations of biological, chemical and physical processes. Adsorption has evolved into one of the most effective physical processes for pesticide removal because the technique uses equipment that is readily available, easy to use, not energy-intensive, and cost effective (De Wilde et al., 2009; El Bakouri et al., 2007, 2008, 2010). Among commercial adsorbents, activated carbon is the most commonly used adsorbent. Although it has great capacity of adsorbing various organic pollutants, activated carbon presents a relatively high price and difficulties in the possibilities of regeneration (Sotelo et al., 2012). There is a growing demand to find relatively efficient, low cost and easily available adsorbents for the adsorption of pesticides. It is particularly interesting if the adsorbents can be recycled wastes as they are free and their use as adsorbents could contribute to solve the problem of waste disposal. Since clay and organic matter are the main soil components contributing to the sorption of pesticides (Spark and Swift, 2002; El Bakouri et al., 2007, 2008) and sorption is one of the main processes reducing the mobility of these chemicals in soils, the addition of exogenous organic matter to soil has been suggested as a possible method to reduce pesticide leaching (Singh, 2003, 2008; Si et al., 2011). Basing on the same principle of sorption, other studies

* Corresponding author at: Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Seville, Camino de los Descubrimientos s/n, 41092 Seville, Spain. Tel.: +34 954481284.

E-mail address: rrojas@etsi.us.es (R. Rojas).

suggested the development of on-farm biopurification systems to remove pesticides from contaminated water generated at the farmyard (Torstensson and Castillo, 1997; Torstensson, 2000). This technique was called biobed, Phytobac or biofilter. It consists of a biologically active matrix that retains pesticides onto organic matter and soil particles, where enhanced or rapid microbial degradation of the pesticides occurs. The composition and types of organic material present in the biobed are believed to be crucial for retention of chemicals. Matrix substrates that can be used in a biopurification system can have differing organic carbon contents and more importantly, differing pesticide sorption capacities. Although the typical composition of the biomixture used in this system is soil, peat and straw in volumetric proportions of 1:1:2, other authors suggested the use of other readily available lignocellulosic residues, as barley husks, pine sawdust and oat husk (Diez et al., 2013), with satisfactory results regarding degradation of a mixture of pesticides (among them the triazine atrazine and chlorpyrifos), even when the pesticides are added in successive applications and high concentrations. Then, other potential use of the studied organic wastes could be use then in biobed, once their sorption behavior has been characterized. The same is applicable when using them as soil amendments. In order to optimize and model the fate and transport of pesticides in soil or in biopurification systems, sorption and desorption of the pesticides on the substrates should be profoundly characterized.

Several recent publications report the use of low-cost and locally available adsorbents for pesticide removal: e.g. peat mix, garden waste compost, straw, cow manure, coconut chips, raw and biotransformed olive cake, etc. (De Wilde et al., 2008; Delgado-Moreno et al., 2010). Nonetheless, information covering the sorption capacity of the proposed organic substrates for the pesticides selected in this study has not been found in literature. Some studies report the use of different types of organic matter to evaluate the sorption and mobility of these pesticides (El Bakouri et al., 2007, 2009a; Albarrán et al., 2004; Tejada et al., 2011). However, more investigations on readily available low-cost adsorbents are needed. The present study focuses on locally available organic substances at no cost. Which is more, in the case of biobeds, most studies have focused on the adsorption processes (De Wilde et al., 2009; Omirou et al., 2012; Tortella et al., 2012; Karanasios et al., 2013) but not on desorption. The desorption process pointed to be as important as the adsorption process not only to predict transport, but also release, bioavailability and toxicity of sediment-phase pesticides (Gebremariam, 2011), which are crucial aspects for the optimization of biobeds. Characterizing the sorption/desorption of the selected adsorbents could help with the development of a technique to prevent contamination of groundwater by the studied pesticides. This method could help farmers select and properly use organic amendments to minimize environmental impact. To better define the best organic matrices to use as to prevent pesticide leaching, several sorption experiments were performed in this study.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals, soil and organic residues

The studied pesticides were chlorfenvinphos, chlorpyrifos, simazine and trifluralin. They were chosen based on their physicochemical characteristics, frequency of detection and toxicity. Their presence has grown considerably in the last few years and numerous recent studies have reported contamination of water resources by these chemicals (Vryzas et al., 2012; Planas et al., 2006; Usero, 2009; Moreno-González et al., 2013; Dores et al., 2008), many times above the $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ groundwater quality standard for

individual pesticides or $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for the sum of several pesticides, which are the actual EC directive 2006/118/EC allowed limits on the protection of groundwater against pollution and deterioration (Directive 2006/118/EC). What is more, pesticides selected for this study were catalogued as Priority Substances under the Directive 2013/39/EU (2013).

All pesticide standards used in this work (chlorfenvinphos, chlorpyrifos, simazine and trifluralin) were obtained from Dr. Ehrenstorfer GmbH (Germany). Working solutions were prepared by diluting the stock solution first with methanol and then with ultrapure water. The percentage of solvent in the final pesticide solution was less than 0.1%. The standard stock and working solutions were stored at 4 °C and used to prepare dilute solutions and to spike water samples to the required concentrations. All other solvents and chemicals used were of gas chromatography (GC) or analytical grade and were obtained from Merck (Germany). The water used was purified using a Milli-Q water-purification system (Millipore, USA). Sodium chloride and methanol were purchased from Merck (Germany). Calcium chloride (CaCl_2) solution (0.01 M) was freshly made up with ultrapure water to be used as the solution phase for each batch experiment.

The considered pesticides belong to different families and their physicochemical properties are shown in Table 1 according to the Pesticide Properties Database (PPDB, 2012).

The selection of the organic residues was based on abundance, availability and cost. Sunflower seed shells (OR1) and rice husk (OR2) are industrial residues of the sunflower oil production and rice industry. Agricultural waste materials have little or no economic value and often pose a disposal problem. Applying those as an adsorbent for pesticides could also help to solve the waste disposal problem. Sunflower seed shells were already effectively used as an adsorbent for diazo dye Reactive Black 5 (Osma et al., 2007) and methyl violet (Hameed, 2008). Daifullah et al. (2003) successfully used rice husk to remove heavy metals from agriculture and sewage wastewater. Composted sewage sludge (OR3) is commonly used as an organic amendment to agricultural soils. Compost improves the soil quality and microbial activity. As the amount of pesticides sorbed is greater, the soil becomes less toxic for soil-bacteria and earthworms (Tejada et al., 2011). Composted sewage sludge was chosen in this study to evaluate its adsorption characteristics for the four selected pesticides. The fourth adsorbent, soil, is used as a reference, as soil also has adsorbent characteristics (Gevao et al., 2000).

The organic waste substances selected for the work (sunflower seed shells, rice husk and composted sewage sludge) were collected from different sites in Seville province (south-western Spain). Sunflower seed shells, residue of the sunflower oil production, were obtained at a local seed shop, rice husk was provided by Arroces Hervás Factory and composted sewage sludge mixed with pruning residues was obtained from EMASESA (Metropolitan Water Purification and Supply Company of Seville, Spain). Soil for this work came from an agricultural plot in south-western Spain ($\text{N}37^{\circ}04'32''$, $\text{W}5^{\circ}53'41''$). Soil was sampled from the upper layer (0–25 cm), air-dried in the laboratory for a week, passed through a 2 mm mesh and mixed before use. Each organic residue was air-dried for a week and then dried at 70 °C in a drying oven for three days. Sunflower seed shell and rice husk were then crushed in an electric mixer. All organic residues and the soil were manually sieved and particle sizes of less than 1 mm were used.

Standard soil characterization methods were used to provide information on the physical and chemical nature of the soil and organic wastes. Soil conductivity, pH, cationic exchange capacity and carbonates were determined according to the usual methodology and standard procedures from Methods of Soil Analysis Part 2 (Page et al., 1982). Texture was determined using a Sedigraph unit (Micromeritics SediGraph 5100) and the mineralogy by X-ray

Table 1
Physicochemical properties of the studied pesticides.

Pesticide	Type	Chem. family	Chem. formula	Molecular weight (mol ⁻¹)	Sw (20 °C mg L ⁻¹)	DT50 typical (days)	GUS	K _{oc} (mL g ⁻¹)	Log K _{ow}
Chlorfenvinphos	Insecticide, acaricide	Organophosphate	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄₉	359.6	145	40	1.87	680	3.85
Chlorpyrifos	Insecticide	Organophosphate	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	350.89	1.05	50	0.15	8151	4.70
Simazine	Herbicide	Triazine	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201.66	5	60	2	130	2.18
Trifluralin	Herbicide	Dinitroaniline	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	335.28	0.221	181	0.13	8765	5.27

Sw (20 °C mg L⁻¹): Water solubility. DT50: typical half life. GUS: GUS indexes coefficient. K_{oc}: normalized organic carbon coefficient. K_{ow}: octanol/water coefficient.

diffraction in oriented aggregates. The organic carbon contents of the soil and organic wastes were determined by an elemental carbon analyzer (TOC-V CHS Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu Corporation, Japan). The specific surface area of the organic residues was determined by The Brunauer, Emmett and Teller (BET) gas adsorption method for dry surface area measurement, based on nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K within the 0.03–0.3 relative pressure range (Micromeritics Gemini Mod 2360 ID:853 with micromeritics Flow Prepo60, Star driver Windows Application). The electrical conductivity was measured using a conductivity meter. Soil pH was measured in a 1/2 (w/w) soil/deionized water mixture, using a direct-reading pH meter.

Table 2 shows physicochemical characteristics of the soil used in this study and Table 3 shows the organic carbon content of residues and soil.

Soil and organic waste samples were measured for studied pesticides in order to check if they were free of these pesticides. Pesticide extraction was performed as described in Section 2.6 using a blank (calcium chloride solution without adding pesticides).

2.2. Effect of sorbent dosage

All sorption experiments were performed by a batch technique according to the Organization for Economic Development guideline no. 106 for the testing of chemicals (OECD, 2000). In each experiment, a 50 mL pesticide solution was continuously stirred at 150 rpm in a magnetic stirrer (H+P Labor Technik, AG POLY 15 “Twister”, Germany) at constant temperature. After stirring, the solution was centrifuged at 8000 rpm during 10 min and the supernatant was recovered and extracted by the Stir Bar Sorptive Extraction method and analyzed by GC-MS (see Section 2.6).

Table 2
Selected physicochemical characteristics of the soil.

pH	7.74
% Sand	12.57
% Silt	50.03
% Clay	37.4
Conductivity (μS cm ⁻¹)	142
Quartz (%)	50
Calcite (%)	18.75
Halloysite-10 A (%)	3.21
Illite (%)	3.39

Table 3
Total organic carbon content (%) of soil and organic residues.

	%TOC
Sunflower seed shells (OR1)	49.28
Rice husk (OR2)	46.21
Composted sewage sludge (OR3)	11.81
Soil	0.73

There are many factors which can contribute to the adsorbate concentration effect. The first and important one is that adsorption sites remain unsaturated during the adsorption reaction. Thus, study of organic matrix dosage effect on sorption experiments in order to assess the initial mass of solid needed in the adsorption experiments was evaluated by batch experiments. 50 mL pesticide solution of 200 μg L⁻¹ (which was the last water solubility point for all the studied pesticides) was subjected to the conditions above described. Pesticide adsorption capacity was investigated at several adsorbent weights (0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7 and 1 g). Adsorption was calculated from the difference between the pesticide concentration in the supernatant solution at equilibrium (C_e) and the pesticide concentration in a reference solution without adsorbent (C_i).

2.3. Kinetic study

2.3.1. Equilibrium time

The Kinetic experiments were performed as described in Section 2.2 but with 0.6 g of each organic residue at constant temperature. The concentrations of the pesticides in the solution were determined at given time intervals: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 240, 480 min.

The amount of analyte adsorbed at any time *t*, Q_t (μg adsorbate/g adsorbent), was calculated using the following mass balance equation:

$$Q_t = \frac{C_i - C_t}{W} V \quad (1)$$

where C_i and C_t (μg L⁻¹) are the initial and liquid-phase concentrations of the adsorbate at any time *t* respectively, V is the pesticide solution volume (L) and W is the adsorbent mass (g). All the experiments were run in duplicate with a control of the pesticides solution without soil/organic residue, to account for possible pesticide degradation during the sorption processes.

2.3.2. Kinetic modelling

Three kinetic models were used to fit the experimental data. The first was the pseudo-first-order kinetic model. The integral form of this model is expressed by the following equation (namely, Lagergren's equation) (Lagergren, 1898):

$$\log_{10}(Q_e - Q_t) = \log_{10}Q_e - 0.4342K_1t \quad (2)$$

where Q_e and Q_t are the quantity of pesticide adsorbed at equilibrium and at time *t* (μg g⁻¹), respectively, *t* is the time (min) and K₁ is the equilibrium rate constant of the pseudo-first-order adsorption (min⁻¹), which can be determined by plotting log₁₀(Q_e - Q_t) versus *t*.

The integral form of the pseudo-second-order kinetic model is expressed by the following equation (Ho and McKay, 1999):

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

where K₂ is the pseudo-second-order kinetic rate constant (g μg⁻¹ min⁻¹). The value of K₂ can be determined by plotting *t*/Q_t versus *t* to obtain a straight line of slope 1/Q_e and intercept of 1/(K₂Q_e²).

The third model was the intra-particle diffusion model. This model, based on the theory proposed by Weber and Morris (Weber and Morris, 1963), was tested to identify the intra-particle diffusion mechanism. The Morris–Weber equation is:

$$Q_t = x_i + k_i t^{1/2} \quad (4)$$

where x_i is a constant proportional to the boundary layer thickness ($\mu\text{g g}^{-1}$) and k_i the intra-particle diffusion rate constant ($\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{1/2}$). The values of k_i and x_i were obtained from the slope and intercept of the straight line of Q_t versus $t^{1/2}$.

2.4. Adsorption isotherms

Sorption isotherms were used to describe the equilibrium of the pesticides between the aqueous solution and the solid phase. Depending on the nature of the sorption system, the isotherm model can determine the maximum sorption capacity and several thermodynamic parameters that can be used for a better understanding of the binding mechanisms.

Adsorption isotherm experiments were conducted by adding 0.6 g of organic residues to 50 mL of pesticide solutions of different concentrations (5–1000 $\mu\text{g L}^{-1}$) at room temperature (25 ± 2 °C) (solid/liquid ratio: 1/83). The mixtures were kept at constant temperature in a magnetic stirrer, centrifuged, extracted and analyzed as described in Section 2.2. The adsorption capacity Q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$) of the adsorbent was calculated using the following equation:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \quad (5)$$

where C_i and C_e are the initial and equilibrium concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) of pesticide in the liquid phase, respectively; V is the solution volume (L); and W is the mass of dry adsorbent used (g).

Two of the most common models (Langmuir and Freundlich) were used to fit the experimental data. The Langmuir model involves monolayer sorption on a set of different localized sorption sites with uniform energies. The linear form of the Langmuir equation (Langmuir, 1918) is:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} \frac{1}{K C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (6)$$

where C_e ($\mu\text{g L}^{-1}$) is the equilibrium pesticide concentration in solution, Q_e is the amount of adsorbate adsorbed per unit mass of adsorbent ($\mu\text{g g}^{-1}$) at equilibrium, Q_m ($\mu\text{g g}^{-1}$) is the maximum sorption capacity relative to the total surface coverage, and K is a (constant related to the affinity between the adsorbent and the adsorbate). The values of Q_m and K can be determined by plotting C_e/Q_e versus C_e .

The second model is the Freundlich approach, characteristics of heterogeneous surfaces and infinite surface coverage resulting from extremely strong solute–solute interactions. The equation of this model takes the form:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n_f} \quad (7)$$

where Q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$) is the amount of pesticide adsorbed per g of adsorbent and C_e ($\mu\text{g L}^{-1}$) is the equilibrium concentration of pesticide in the solution. The Freundlich constants (K_f and n_f) are correlated to the maximum multilayer adsorption capacity and adsorption intensity, respectively (Hussein et al., 2004). The Freundlich isotherm can also be expressed in linear form after logarithm linearization and the values of K_f and n_f can be obtained by plotting $\log Q_e$ versus $\log C_e$.

$$\log Q_e = \log K_f + n_f \cdot \log C_e \quad (8)$$

K_d values were also calculated from the fit of the experimental sorption isotherms ($C_s = K_d \cdot C_e$). The influence of the organic matter in

soil and wastes on the sorption behavior of the organic chemicals has been discussed in many studies (Correia et al., 2007; Delgado-Moreno et al., 2010; Kumar and Philip, 2006; Si et al., 2011). Consequently, the sorption partition coefficient K_d is generally related to the fraction of organic carbon associated with the sorbent to yield an organic-carbon-partition coefficient, K_{oc} ($K_{oc} = (K_d \cdot 100)/\%OC$) (Majumdar and Singh, 2007). The C-normalized partitioning coefficient (K_{oc}) is generally assumed to be constant for a particular chemical when sorption is related to the quantity of organic carbon in the soil (De Wilde et al., 2009). As the isotherms were not linear, the K_{oc} values had to be calculated for one specific concentration. The K_d was calculated as the ratio between C_s (calculated using the Freundlich equation) and C_e for a fixed initial concentration, $C_i = 200 \mu\text{g L}^{-1}$. This concentration was chosen since this concentration point was the last soluble concentration point in common to all the studied pesticides. Thus the K_{oc} values could not be generalized but only indicate differences in sorption between substrates normalized to the organic carbon content at this specific pesticide contamination level.

2.5. Desorption

After completion of the adsorption study, the entire reaction mixture was centrifuged and the supernatant was decanted carefully. The same amount of decanted supernatant was replaced with distilled water. The flasks were then kept in a shaker at 150 rpm for a period of 4 h at 25 ± 2 °C. Though soils take long time i.e. days or even months to attain the adsorption or desorption equilibria, pseudo adsorption equilibrium was attained within 4 h. Hence, the same time was maintained for desorption studies also. Subsequently, the mixtures were centrifuged, extracted and analyzed as described in Section 2.2. This procedure was repeated three times, resulting in three desorption steps.

2.6. Sample extraction and analysis

The pesticide removal efficiency was determined by gas chromatography using stir bar sorptive extraction. This technique has been previously described in detail by Rojas et al. (2014). Mass fragments monitored were m/z 197 as principal ion and then 199, 314 and 79 for chlorpyrifos, m/z principal 267 and then 323, 269 and 325 for chlorfenvinphos, m/z principal 201 and then 186, 44 and 173 for simazine and m/z principal 306 and then 264, 307 and 290 for trifluralin. Under these experimental conditions, retention times were 19.23, 21.56, 12.91 and 11.64 min for chlorpyrifos, chlorfenvinphos, simazine and trifluralin respectively. The amount of pesticide adsorbed is considered to be the difference between that initially present in solution and that remaining after equilibration. The method used was previously validated by Huertas et al. (2007). The resulting DLs were $0.003 \mu\text{g L}^{-1}$ for chlorfenvinphos, $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ for chlorpyrifos and trifluralin and $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ for simazine. The relative standard deviations (RSD) were less than 15% with recovery rates ranging from 94% to 107%.

Calibration curves were constructed using different pesticide concentrations plotted against the area counts, ranging from detection limits to $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ for chlorpyrifos, chlorfenvinphos and simazine, and from 0 to $200 \mu\text{g L}^{-1}$ for trifluralin, because of its lower water solubility. The plots were linear for all compounds with r^2 values higher than 0.99 ($p < 0.01$), which indicates good linearity.

2.7. Statistics' analysis

Pearson coefficient and t -Student analysis were applied to study correlation among parameters. Residuals of the regression analysis

with the estimated (fitted) values are presented as [Supplementary data](#) (Tables SM1 and SM2).

3. Results and discussion

3.1. Adsorption experiments

The pesticide adsorption capacity was investigated at several adsorbent dosages (0.01–1 g). Sorption capacity (%) of each study pesticide over the several organic matrices studies was plotted as a function of the adsorbent dose (Fig. 1).

The percentage of pesticide adsorbed increased with the adsorbent mass for all organic residues and soil, because of an increasing number of active sites. At lower adsorbent doses, this increase is very prominent. However, at higher adsorbent doses, the increase in adsorbent doses resulted in a moderate increased percent removal of the pesticides. This may occur because pesticide adsorption happens in two stages, which are a fast formation of a mono layer followed by a slow plateau stage (Mondal et al., 2008). The saturation reached at high dose could be related to the saturation of surface sites, either because all surface sites are occupied with adsorbate or because of high pesticide concentrations prevents adsorption, due to steric repulsion forces between adjacent particles (Khenifi et al., 2010).

In general, the pesticide removal efficiency increased rapidly when the adsorbent dose was increased from 0.01 to 0.3 g, completing the fast stage at about 0.6 g. Soil sorption capacity for the less polar pesticides, chlorpyrifos and trifluralin, was much lower than the sorption of the same pesticides obtained by the organic residues. On the contrary, the sorption by soil for the hydrophilic pesticides was similar or even higher than that obtained by the organic wastes studied (Fig. 1).

Overall, the pseudo adsorption equilibrium was reached within 0.6 g for most of the studied pesticides. After pseudo equilibrium, less than a 10% variation of pesticide concentration in the solution was observed when adding more adsorbent. Therefore, 0.6 g was used in subsequent experiments. Relation between sorption percentage obtained from effect of sorbate dosage batch experiments

and constants obtained from sorption isotherms as well as some pesticides characteristics are resumed in [Supplementary material](#) (Table SM3).

3.2. Kinetic study

3.2.1. Equilibrium time

Measured sorption capacity of each organic amendment or the soil for the studied pesticides was plotted as a function of the contact time (Fig. 2) and it was observed that the selected pesticides removal capacity increased with time up to adsorption equilibrium. However, the majority of adsorption onto organic residue was rapid or instantaneity in the first 20 min and then slowed down. In other words, it was also observed that pesticides were adsorbed on the organic residues in a three-stage process. In the first phase, 36–67% of the pesticides were transported into the macropores during the first 20 min of contact with the adsorbent. The rapid initial adsorption of the studied pesticides is a surface phenomenon (Kumar and Philip, 2006). During the second phase, a slight decrease in the adsorption kinetics was noted, most likely because of slow diffusion of the pesticide into the smaller pores and irregularities on the adsorbent surface (El Bakouri et al., 2008, 2010). The final stage took place after 120 min of contact and remained even after 4 h.

Overall, the pseudo adsorption equilibrium was reached within 4 h for all the pesticides/adsorbent combinations. After pseudo equilibrium, less than a 5% variation of pesticide concentration in the solution was observed even after 4 h. This confirms previous results reported by Kyriakopoulos et al. (2005), where equilibrium was established in a period of 4 h or less for trifluralin adsorption on porous polymeric adsorbents and agrees with results reported by Kravvariti et al. (2010) for chlorpyrifos adsorption on biobed biomixtures from composted cotton crop residues. Navarro Garcia et al. (1990) studied the adsorption of chlorfenvinphos on bentonite and kaolinite clays and found that equilibrium was reached after 2 h. In an adsorption study of simazine and atrazine on two different agricultural soils, equilibrium was reached within 5 h for both soil types (Anil Kumar and Swaranjit Singh, 2013). El

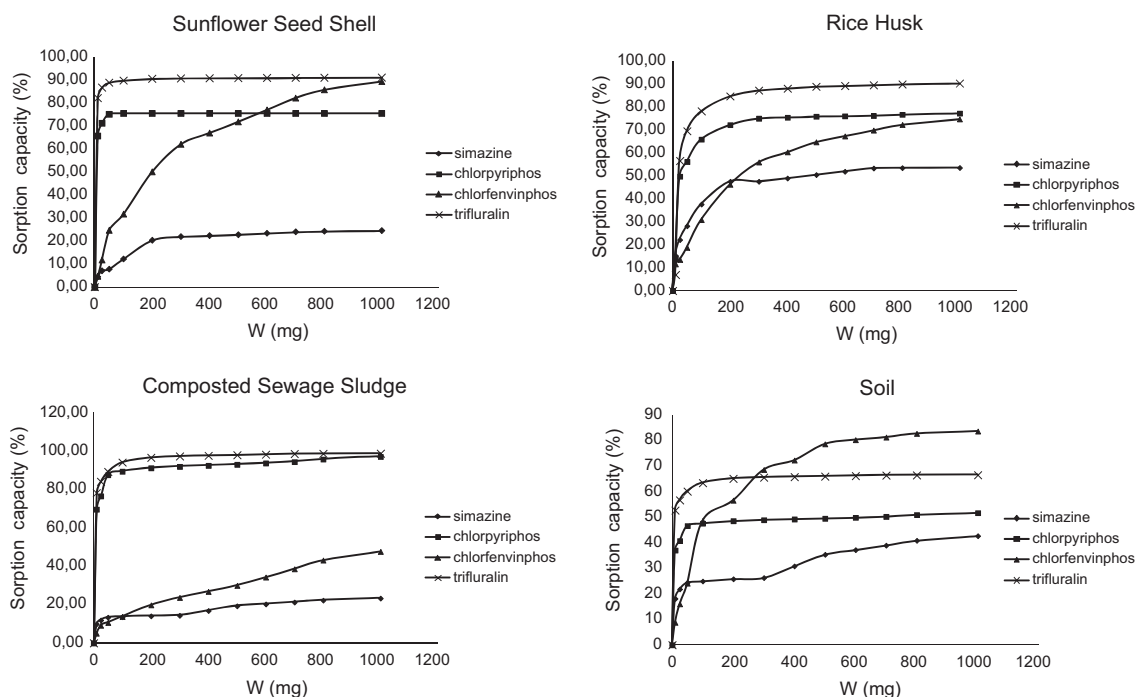


Fig. 1. Sorption capacity.

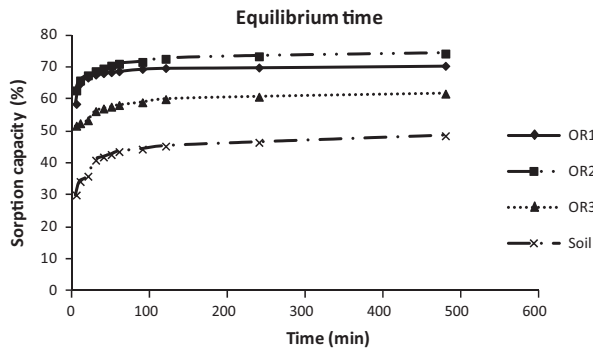


Fig. 2. Average equilibrium time of each organic residue for the mixture of the studied pesticides. (OR1 = sunflower seed shells, OR2 = rice husk, OR3 = composted sewage sludge)

Bakouri et al. (2009a) obtained an equilibrium time of 7 h or less for the same pesticides on a range of natural organic substances.

In addition, Fig. 2 shows that the sorption kinetics correspond to the *L* type in the classification proposed by Giles et al. (1960), which means that the equilibrium between pesticides in solution and pesticides adsorbed onto particles does not occur instantaneously (as the sorption sites are occupied, it is increasingly more difficult for sorbate molecules to find vacant sites).

3.2.2. Kinetic modelling

Plots were made for Lagergren's and pseudo-second-order model (Ho and McKay) for all the studied organic residues/pesticides combinations. The rate constants K_1 (min^{-1}) and K_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) obtained from the slopes and the experimental and estimated values of Q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$) are given with the determination coefficients (r^2) in Table 4. From the batch experiments, time series of adsorbed pesticide concentrations for each pesticide and each substrate were available. In all cases, equilibrium was reached before 480 min (Fig. 3) and the adsorbed concentration after 240 min was assumed to be the equilibrium concentration for K_1 and K_2 calculation.

Table 4
Kinetic parameters.

Pesticide	$Q_{e_{\text{exp}}}$	Langergren			Ho and McKay			Morris-Weber			
		$Q_{e_{\text{est}}}$	K_1	r^2	$Q_{e_{\text{est}}}$	K_2	r^2	k_i	x_i	r^2	
OR1	Simazine	3.88	1.55 ± 0.49	0.046 ± 0.006	0.97	3.94 ± 1.78	0.081 ± 0.024	1.00	0.068 ± 0.012	2.89 ± 0.19	0.43
	Chlorpyrifos	15.0	(a)	(a)	(a)	15.0 ± 0.00	(a)	1.00	0.000 ± 0.000	15.0 ± 0.00	0.00
	Chlorfenvinphos	12.5	3.50 ± 0.89	0.030 ± 0.008	0.93	12.9 ± 0.09	0.018 ± 0.004	1.00	0.192 ± 0.006	9.70 ± 1.40	0.44
	Trifluralin	15.2	0.03 ± 0.01	0.018 ± 0.001	0.92	15.2 ± 0.00	1.70 ± 0.170	1.00	0.002 ± 0.000	15.1 ± 0.0	0.72
OR2	Simazine	8.64	2.36 ± 0.47	0.095 ± 0.003	0.95	8.66 ± 0.00	0.203 ± 0.052	1.00	0.043 ± 0.006	8.02 ± 0.09	0.40
	Chlorpyrifos	14.8	0.66 ± 0.05	0.021 ± 0.005	0.95	14.8 ± 0.00	0.099 ± 0.012	1.00	0.031 ± 0.003	14.3 ± 0.1	0.76
	Chlorfenvinphos	10.7	4.36 ± 0.60	0.018 ± 0.004	0.97	11.4 ± 0.32	0.009 ± 0.001	1.00	0.250 ± 0.023	6.80 ± 0.39	0.80
	Trifluralin	14.8	0.38 ± 0.11	0.025 ± 0.004	0.98	14.9 ± 0.01	0.219 ± 0.011	1.00	0.014 ± 0.002	14.6 ± 0.0	0.73
OR3	Simazine	3.19	3.93 ± 0.15	0.020 ± 0.002	0.96	3.94 ± 0.07	0.006 ± 0.000	0.99	0.186 ± 0.003	0.04 ± 0.01	0.82
	Chlorpyrifos	15.6	0.53 ± 0.04	0.027 ± 0.000	0.90	15.7 ± 0.00	0.109 ± 0.003	1.00	0.030 ± 0.003	15.1 ± 0.00	0.64
	Chlorfenvinphos	5.37	1.59 ± 0.04	0.021 ± 0.002	0.90	5.74 ± 0.01	0.024 ± 0.002	1.00	0.100 ± 0.004	3.90 ± 0.08	0.72
	Trifluralin	16.4	0.35 ± 0.04	0.044 ± 0.000	0.90	16.4 ± 0.00	0.212 ± 0.010	1.00	0.020 ± 0.000	16.1 ± 0.00	0.50
Soil	Simazine	4.85	2.53 ± 0.02	0.023 ± 0.004	0.95	5.05 ± 0.01	0.021 ± 0.004	1.00	0.130 ± 0.020	2.80 ± 0.35	0.63
	Chlorpyrifos	8.18	0.14 ± 0.01	0.026 ± 0.001	0.89	8.21 ± 0.02	0.291 ± 0.109	1.00	0.009 ± 0.000	8.05 ± 0.01	0.66
	Chlorfenvinphos	7.70	5.55 ± 0.10	0.021 ± 0.002	0.90	9.30 ± 0.08	0.005 ± 0.001	0.99	0.350 ± 0.014	2.56 ± 0.27	0.72
	Trifluralin	10.2	0.15 ± 0.02	0.044 ± 0.001	0.90	1.03 ± 0.00	0.514 ± 0.027	1.00	0.008 ± 0.000	10.1 ± 0.00	0.50

^a Calculation was impossible. K_1 (min^{-1}): Langergren kinetic constant. K_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$): Ho and McKay rate constants. x_i ($\mu\text{g g}^{-1}$): Morris-Weber constant, proportional to the boundary layer thickness). k_i ($\mu\text{g g}^{-1} \text{ min}^{1/2}$): intra-particle diffusion rate constant. r^2 : determination coefficients (r^2) of the studied kinetic models. (OR1 = sunflower seed shells, OR2 = rice husk, OR3 = composted sewage sludge).

The r^2 coefficients obtained for the pseudo-first-order model data were lower than those obtained for the Ho and McKay model, suggesting that this pseudo-second-order model best described the adsorption kinetics. This model has successfully described many adsorption processes, especially for the adsorption of pollutants from aqueous solutions (Pavlovic et al., 2013). Attending to the estimated Q_e of each model and comparing it with the experimental Q_e ($Q_{e_{\text{exp}}}$) it could be observed closely values between $Q_{e_{\text{exp}}}$ and $Q_{e_{\text{est}}}$ for second model than for the first one.

Attending to kinetic constants, the fastest adsorption kinetics were attributed to sunflower seed shells for adsorption of trifluralin, trifluralin being the pesticide showing the fastest adsorption kinetics for all adsorbents. According to previous literature, results obtained for kinetic models constants differ significantly depending on the combination pesticide-organic waste or substrate. Results obtained in this study were comparable with those obtained by Bulut and Tez (2007).

A better fit to the pseudo-second-order kinetic model suggests that the adsorption rate is dependent more on the availability of adsorption sites than the concentration of the pesticides in solution (Liu, 2008), which means that the sorption rate is controlled by chemical sorption (Herrejón Figueroa and Limón Rodríguez, 2008; Ho and McKay, 1999). These kinds of reactions are considered being fast processes.

As the pseudo-second-order kinetic model is actually a consequence of cooperation effects of the adsorption steps (1) mass transfer of solute from solution to the boundary film; (2) diffusion across the film surrounding the adsorbent particles or mass transfer of solute from boundary film to surface; (3) diffusion in the pores of the adsorbent: sorption and ion exchange of ions onto sites; and finally (4) adsorption on the solid surface: internal diffusion of solute (Kadous et al., 2010; Rudzinski and Plazinski, 2007), extra theoretical adsorption models are usually supplemented to accurately discriminate the adsorption processes. Therefore, the intra-particle diffusion model described by the Weber and Morris equation was applied to determine the pesticide adsorption mechanism (see Section 2.3.2). Plots for this model are shown in Fig. 3, which summarizes the average behavior of all studied pesticides for each organic residue and soil. Kinetic constants derived from this model are summarized in Table 4.

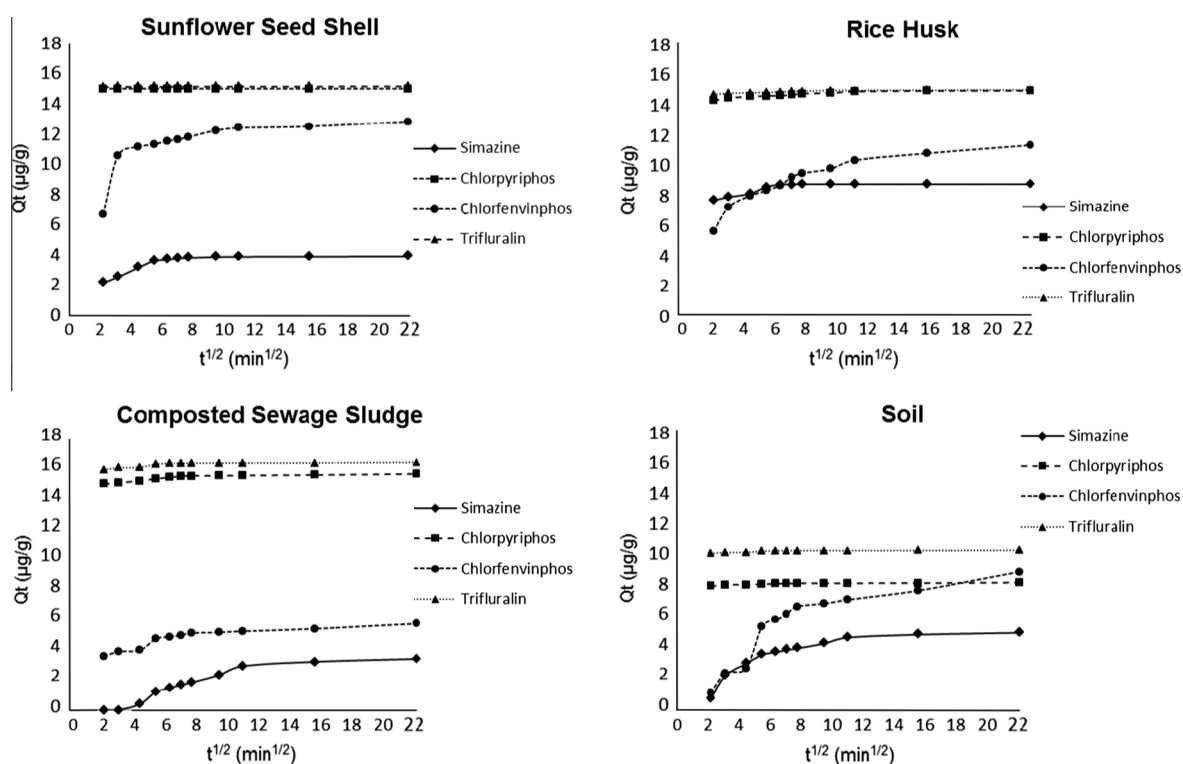


Fig. 3. Morris–Weber intra-particle diffusion model of each studied adsorbent.

Each section of the curves represents the different stages in the adsorption process, mentioned in previous paragraph. In most of the cases, the plot of equation 5 for the pesticide average adsorption, shows two different stages: external mass transfer followed by intraparticle diffusion (Tsibranska and Hristova, 2011). This could be due to the different structures of the pesticides and their affinity for the adsorbent which are important to determine the mechanism of the adsorption. The pesticide molecules seem to be transported to the external surface of the organic residues through film diffusion. The k_f rate constant, corresponding to the first section included in Fig. 3 as the slope of the line were highest for chlorfenvinphos (Table 4), and in a lesser extend for simazine, but extremely low when compared with other studies (Ramachandran et al., 2011; Bulut and Tez, 2007; Pavlovic et al., 2013), suggesting that the contribution of this phenomena as a limiting step is negligible. This was more pronounced in the case of soil as adsorbent. On the contrary, the boundary layer effect (larger x_i) was greater for trifluralin and chlorpyrifos when sorbed on all the organic wastes. This was in agreement with their low water solubility, as well as with their hydrophobicity (K_{ow} values), suggesting an inverse relation between film diffusion and water solubility and direct with the hydrophobicity of the studied pesticides, which was in agreement with Pearson correlation ($p < 0.05$; Supplementary material, Table SM4). Moreover, from Fig. 3 it can be deduced that only chlorfenvinphos on OR1 and on OR2 show a linear straight line section that passes through the origin, and closely in case of chlorfenvinphos on OR3 and soil and simazine on OR1 and soil, showing intra-particle diffusion plays a significant role in controlling the kinetics of the sorption process (Oladoja et al., 2008). This does not occur in the other combinations, indicating that the intra-particle diffusion was involved in the adsorption process but it is not the only rate-limiting step.

The determination coefficients for the intra-particle diffusion model included in Table 4 also showed that the adsorption plot is was not linear over the whole time range for most of the studied pesticides.

It can be concluded that, in general, the adsorptions of these pesticides on the studied organic residues were multi-step processes, involving adsorption on the external surface, intra-particle diffusion and chemical interaction (adsorption of the pesticide at the active sites via hydrophobic and/or hydrophilic interaction) (El Bakouri et al., 2010; Osmá et al., 2007; Ramachandran et al., 2011; Dawood and Sen, 2012). Similar results were obtained by Pavlovic et al. (2013) for the sorption of linuron, 2,4-DB and metamitron on Caprylate intercalated layered double hydroxide.

3.3. Adsorption isotherms and adsorption model

The values of the Freundlich and Langmuir model constants and the values of the determination coefficient r^2 for soil and organic wastes are shown in Table 5.

The values of the determination coefficient for almost all cases were quite high, and similar between Freundlich and Langmuir models. For chlorpyrifos on composted sewage sludge, the Langmuir model was not applicable as negative values for Langmuir constants Q_m and K were obtained, which is improbable (De Wilde et al., 2009). This may indicate that monolayer adsorption, assumed in this model, was not valid for these specific experiments (El Bakouri et al., 2009a; De Wilde et al., 2009). Although experimental results show that in most of the studied cases both models can describe the adsorption process, the Freundlich model was applicable in all cases. For this reasons the Freundlich model was chosen for further discussion.

According to the Freundlich equation, the quantity adsorbed increases as the concentration of pesticide solution increases. Since sorption adjusts to Freundlich isotherms, it means that sorption is not linear. De Wilde et al. (2009) explained that this lack of linearity is due to specific interactions between polar groups of the pesticide and the organic matter of the substrate.

Based on the n_f value, isotherms can be classified as an L, S or C type according to Giles et al. (1960). For the studied pesticide/

Table 5
Freundlich and Langmuir parameters.

		Freundlich			Langmuir			k_d	K_{oc}
		n_f	K_f (L kg ⁻¹)	r^2	Q_m	K	r^2	(L kg ⁻¹)	(L kg ⁻¹)
OR1	Simazine	0.33 ± 0.00	857 ± 131	0.90	4.20 ± 1.03	0.168 ± 0.070	0.74	25.3 ± 3.6	51.4 ± 7.4
	Chlorpyrifos	0.66 ± 0.01	1965 ± 223	0.98	33.5 ± 8.8	0.081 ± 0.025	0.99	762 ± 35	1547 ± 10
	Chlorfenvinphos	0.49 ± 0.01	435 ± 3	0.89	21.4 ± 1.8	0.009 ± 0.000	0.91	28.0 ± 1.7	56.8 ± 3.5
	Trifluralin	0.69 ± 0.02	2276 ± 313	0.98	22.9 ± 5.2	0.154 ± 0.066	0.99	837 ± 69	1699 ± 140
OR2	Simazine	0.41 ± 0.00	1475 ± 222	0.94	7.36 ± 0.36	0.394 ± 0.057	0.80	89.7 ± 7.5	194 ± 16
	Chlorpyrifos	0.67 ± 0.00	2017 ± 110	0.99	13.6 ± 2.9	0.274 ± 0.056	1.00	652 ± 80	1412 ± 173
	Chlorfenvinphos	0.55 ± 0.10	646 ± 186	0.98	6.42 ± 2.08	0.128 ± 0.030	0.99	74.2 ± 1.5	161 ± 3
	Trifluralin	0.74 ± 0.01	1657 ± 109	0.98	49.8 ± 9.5	0.040 ± 0.013	0.98	674 ± 76	1458 ± 165
OR3	Simazine	0.80 ± 0.00	40.7 ± 5.5	0.94	2.22 ± 0.30	0.018 ± 0.004	0.98	15.7 ± 3.6	139 ± 32
	Chlorpyrifos	0.90 ± 0.02	1096 ± 44	0.97	-10.0 ± 3.6	-0.071 ± 0.023	0.97	1002 ± 96	8832 ± 848
	Chlorfenvinphos	0.56 ± 0.10	230 ± 98	0.87	8.78 ± 1.03	0.010 ± 0.002	1.00	36.3 ± 7.4	320 ± 63
	Trifluralin	0.80 ± 0.01	1684 ± 245	1.00	40.8 ± 8.88	0.058 ± 0.014	0.98	886 ± 37	7804 ± 324
Soil	Simazine	0.42 ± 0.00	621 ± 80	0.98	3.92 ± 0.83	0.247 ± 0.054	0.98	34.2 ± 4.9	4690 ± 674
	Chlorpyrifos	0.60 ± 0.01	525 ± 55	0.96	20.2 ± 5.7	0.019 ± 0.004	0.96	80.3 ± 0.0	10,994 ± 0
	Chlorfenvinphos	0.54 ± 0.01	667 ± 86	0.96	12.4 ± 3.2	0.046 ± 0.011	0.98	89.8 ± 7.1	12,302 ± 976
	Trifluralin	0.62 ± 0.04	796 ± 2	0.95	20.2 ± 4.5	0.037 ± 0.008	0.98	133 ± 26	18,211 ± 3618

n_f : Freundlich coefficient correlated to adsorption intensity. K_f (L Kg⁻¹): Freundlich constant correlated to the maximum multilayer adsorption capacity. Q_m (µg g⁻¹): Langmuir constant representing the maximum sorption capacity relative to the total surface coverage. K : Langmuir constant representing the enthalpy of sorption. k_d : lineal sorption constant, calculated for one sorption concentration (200 µg L⁻¹). K_{oc} : normalized organic carbon coefficient, calculated as $(K_d/\%COT) \cdot 100$, where $K_d = Q_e/C_e$. OR1 = sunflower seed shells, OR2 = rice husk, OR3 = composted sewage sludge.

adsorbate combinations, it was observed that isotherms were of the L-type ($n_f < 1$).

The Freundlich sorption isotherms of all pesticides on each organic amendment and on the soil are given in Fig. 4.

The position of the sorption curve on the graph is an indication of the sorption capacity of a certain pesticide on a substrate. The higher the curve on the Y-axis, the more pesticide sorbed. The lower sorption of simazine and chlorfenvinphos was evident for

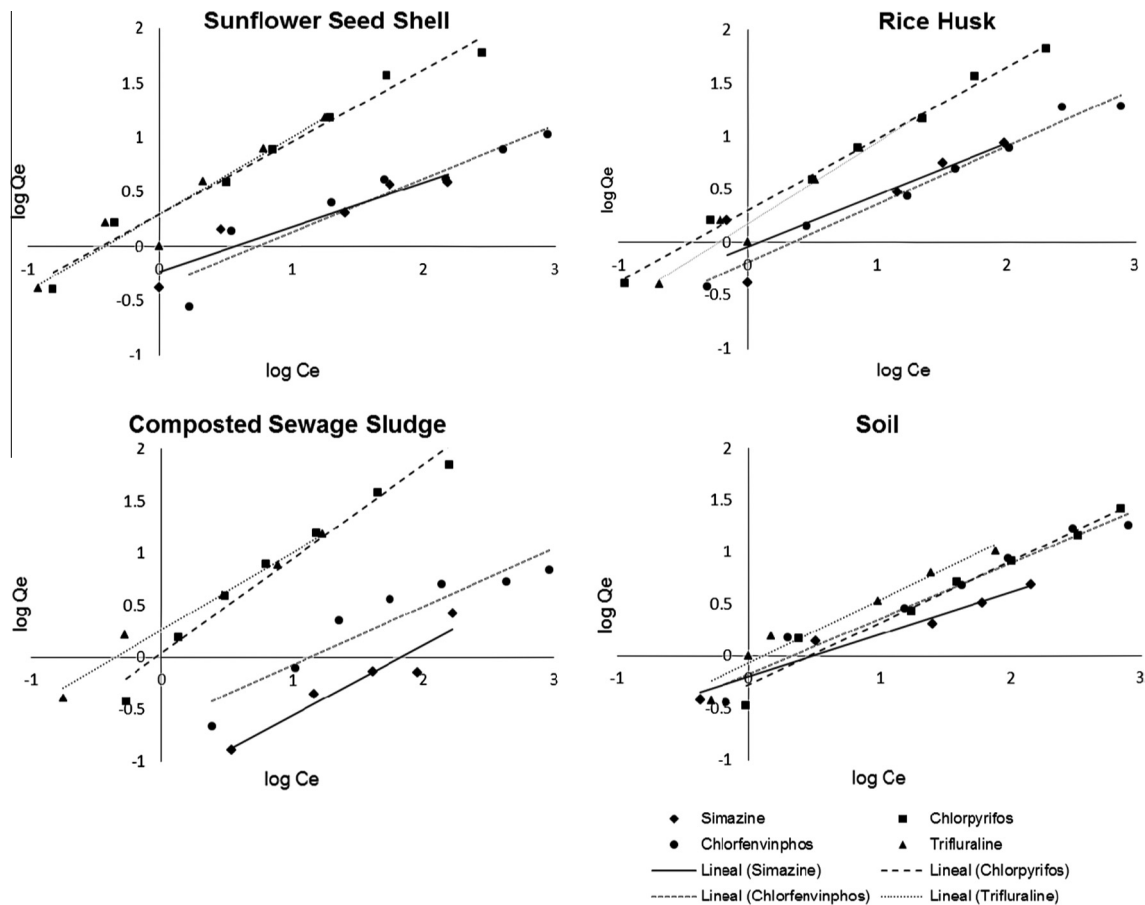


Fig. 4. Freundlich sorption isotherms of all pesticides on each organic residue and on the soil.

all the organic residues. Trifluralin and chlorpyrifos are more hydrophobic pesticides with low water solubility and consequently their affinity for organic matter is higher, which makes these compounds less mobile than more soluble pesticides like simazine and chlorfenvinphos, which was supported by a positive Pearson coefficient between K_f and K_{ow} and negative between S_w and K_f (see [Supplementary material, Table SM5](#)). This coincided with results reported by [De Wilde et al. \(2008\)](#) for the adsorption of isoxaben, linuron, metalaxyl, isoproturon and lenacil on substrates commonly used in biopurification systems and with the results obtained for drin pesticides on acid-treated date stones by [El Bakouri et al. \(2009b\)](#). In case of adsorption on soil, the difference in adsorption of the pesticides was less remarkable. This is probably due to the contribution of the clay minerals.

Attending to K_f values, the best sorption capacities were obtained by chlorpyrifos and trifluralin when sorbed on all organic wastes with exception of chlorpyrifos on soil, which showed a similar sorption capacity as simazine. Simazine shows best adsorption by rice husk, followed by sunflower seed shells and soil. The sorption of simazine on composted sewage sludge was extremely low when compared with the rest of the combinations ([Table 5](#)). Chlorfenvinphos showed comparable adsorption levels for all the substrates, although they were slightly overtaken by the soil.

A comparison of the adsorption capacity of each pesticide revealed that the sorption (K_f value) of the pesticides was higher for the more hydrophobic compounds and lower for the more polar ones (simazine and chlorfenvinphos, [Table 1](#)). Nevertheless, this relation between K_{ow} and sorption capacity although positive was not significant ($p > 0.05$; see [Supplementary material, Table SM5](#)), with exception of OR3. Similar results were found by [Rojas et al. \(2013\)](#), who studied the pesticide sorption capacity of unmodified organic residues and a soil and found an increase in sorption of six pesticides, which depended on the hydrophobic characteristics of the compounds. The results obtained in this study were higher than results reported by [Rouchaud et al. \(1996\)](#) and [Tejada et al. \(2011\)](#) which shows the high interest of the proposed organic amendments for the removal of the studied pesticides.

K_d and K_{oc} values were also calculated from the fit of the experimental sorption isotherms. K_d and K_{oc} values were much higher for the most hydrophobic pesticides (chlorpyrifos and trifluralin) than the more hydrophilic ones (chlorfenvinphos and simazine) ([Tables 1 and 5](#)), with exception of soil, showing similar values among studied pesticides. Which is more, when comparing K_{oc} values between substrates, only an average K_{oc} value was obtained for organic residues with high sorption capacity, and much lower than those obtained for soil, with the exception of chlorpyrifos onto OR3, which was similar to soil. Therefore, the high sorption on these substrates cannot be attributed mainly to their high organic carbon content. Other factors, such as the nature of the organic matter or physicochemical characteristics of the surface could be acting. Moreover, it is now widely recognized that chemical sorption is also affected by the quality or nature of the OC ([De Wilde et al., 2009](#); [Kasozi et al., 2012](#); [Delgado-Moreno et al., 2010](#); [Smernik and Kookana, 2015](#); [Tejada et al., 2011](#)). This is mainly due to aromatic C content, which increase K_{oc} values, and O-alkyl C and alkyl C content which make K_{oc} values usually decrease. These negative correlations may reflect a lower affinity of these carbon types for the studied pesticide, but they may also be due to blocking of higher affinity sites by organic matter constituents rich in these functional groups. As shown in [Table 5](#), K_{oc} values of soil were higher than those of organic wastes. This suggests that the organic phase of the soil has higher potential sorption than the studied organic wastes. Similar results were obtained by [Cox et al. \(1997\)](#) and [Rojas et al. \(2013\)](#). Nevertheless, OR3 showed similar K_{oc} values for chlorpyrifos and trifluralin when sorbed to soil,

so OR3 probably contains organic matter with a better sorption capacity than the other studied organic wastes for the sorption of these pesticides. OR3 is a composted waste, and therefore it is more likely to have organic matter with a certain level of humification, while OR1 and OR2 are residues from rice and sunflower oil production without any or minimal grade of humification. The high K_{oc} of the soil could also indicate a contribution of soil mineral components in sorption on soils of low OC content ([Cox et al., 1997](#); [Smernik and Kookana, 2015](#)), which is more appreciable for the more polar compounds (simazine and chlorfenvinphos), and agrees with the lower differences in these pesticides sorption capacity (K_f) among soil and organic wastes ([Fig. 3](#) and [Table 4](#)). Similar results were obtained by [Albarrán et al. \(2004\)](#) and [Rojas et al. \(2013\)](#). But not only organic carbon content or quality can lead the sorption of contaminants; other factors have been reported previously. [Delgado-Moreno et al. \(2010\)](#) found that water-soluble fraction from organic amendment conferred greater sorption ability to the substrates, while lipids could hamper the sorption of the triazine herbicides, blocking the sorption sites in the remaining organic and/or mineral fractions. Additionally, many authors reported smaller pore for organic amendments than soil, and found that the larger proportion in small non conducting pores in organic wastes than in soil increase the residence time of the herbicides in the immobile water phase ([Cox et al., 1997](#); [Cañero et al., 2012](#); [Yuzer et al., 2013](#); [Fenoll et al., 2014](#)). High micropores proportion in rice husk was reported by [Yuzer et al. \(2013\)](#). In the present study, micropores proportion was not studied, but BET equation revealed a superficial area of 0.54, 0.64, 7.32 for OR2, OR1 and OR3 respectively, which were in agreement with reported values for the same organic matrices ([Yuzer et al., 2013](#); [Thinakaran et al., 2008](#); [Witek-Krowiak, 2012](#); [Méndez et al., 2013](#)). On the other hand, pesticides showing different degrees of hydrophobicity can be adsorbed by partitioning in the hydrophobic polymer lignin, a compound with hydrophobic phenylpropane units ([Rodríguez-Cruz et al., 2007](#)). This could explain high sorption observed for simazine on studied organic wastes, materials with a high lignin content ([Yuzer et al., 2013](#); [Osma et al., 2007](#); [Witek-Krowiak, 2012](#)). Which is more, rice husk contains active carbon which is one of its characteristics which give its high adsorbent capability ([Yuzer et al., 2013](#)).

The confluence or even more factors could be leading the sorption of the studied pesticides on these substrates. Thus, a higher study regarding organic nature from the different organic matrices would be needed to account for this behavior. Also, additional studies should be carried out to establish the interactions between the exogenous organic fractions and the organic and mineral soil components, as well as to identify the physico-chemical mechanisms with a bearing on the sorption processes.

3.4. Desorption

The desorption isotherms were adjusted to the Freundlich equation. The Freundlich coefficients $K_f d$ and $n_f d$, the determination coefficients (r^2) as well as the desorption percentages (%D) and the hysteresis coefficients (H) are indicated in [Table 6](#).

In all cases, the $K_f d$ values were lower than the K_f values for adsorption ([Table 6](#)), indicating that the adsorption was weak ([da Conceição Fernandes, 2004](#)). The hysteresis coefficient H is a measure of the extent of hysteresis in desorption. A value of 100 means that desorption proceeds as fast as adsorption does and no hysteresis occurs ([da Conceição Fernandes, 2004](#)). In the present study, the H value for chlorfenvinphos adsorption on composted sewage, indicated irreversible adsorption. For all other combinations H values below 100, confirming the reversibility of the adsorption. Thus, as $K_f d$ were lower than the $K_f a$ values and H values were below 100, it can be concluded that the organic amendments and the soil

Table 6
Desorption parameters. (OR1 = sunflower seed shells, OR2 = rice husk, OR3 = composted sewage sludge).

		n_d	K_d (L kg ⁻¹)	r^2	H	%D
OR1	Simazine	0.88 ± 0.01	64.1 ± 3.3	0.99	30.8 ± 7.2	17.3
	Chlorpyrifos	1.76 ± 0.08	71.2 ± 7.4	0.99	39.7 ± 6.8	1.62
	Chlorfenvinphos	0.83 ± 0.02	84.8 ± 3.3	0.98	66.6 ± 1.3	23.5
	Trifluralin	1.30 ± 0.00	102 ± 1	0.88	52.9 ± 1.4	8.65
OR2	Simazine	^a	^a	^a	^a	5.56
	Chlorpyrifos	2.95 ± 0.40	1.46 ± 0.00	1.00	22.3 ± 2.9	13.4
	Chlorfenvinphos	0.96 ± 0.01	89.8 ± 1.9	1.00	56.8 ± 12.6	28.0
	Trifluralin	3.18 ± 0.31	0.76 ± 0.27	0.99	23.3 ± 1.0	14.5
OR3	Simazine	^a	^a	^a	^a	14.3
	Chlorpyrifos	2.87 ± 0.18	3.33 ± 0.93	0.83	38.3 ± 4.4	10.6
	Chlorfenvinphos	0.75 ± 0.10	138 ± 34	0.98	108 ± 20	47.5
	Trifluralin	1.78 ± 0.08	39.0 ± 6.0	0.83	44.4 ± 0.9	8.08
Soil	Simazine	^a	^a	^a	^a	0.00
	Chlorpyrifos	0.98 ± 0.00	86.3 ± 0.3	1.00	62.9 ± 2.1	35.6
	Chlorfenvinphos	^a	^a	^a	^a	3.02
	Trifluralin	1.21 ± 0.10	54.0 ± 11.8	1.00	51.8 ± 1.2	20.9

^a Calculation was impossible. n_d : Freundlich coefficient correlated to desorption intensity. K_d (L Kg⁻¹): Freundlich constant correlated to the maximum multilayer desorption capacity. H : hysteresis coefficient. %D: desorption percentages Freundlich constant.

presented negative desorption in those cases. The highest hysteresis effect (lowest H) was observed for chlorpyrifos and trifluralin on rice husk. Correlation between desorption (K_d and %TOC (Table 3)) was positive and significant ($p < 0.05$) for trifluralin and chlorpyrifos, but no significant correlation was found for simazine and chlorfenvinphos (Supplementary data, Table SM6). High desorption for polar compounds had been previously observed and explained commonly by dissolved organic matter presence (Gebremariam, 2011; Zhang and He, 2013).

Soil and OR2 showed a negative and significant correlation ($p < 0.05$) between H and K_d . No other significant relations were found between the desorption percentages and H -values with the sorption capacity (K_d), revealing the complexity of the interactions between pesticide and sorbent.

4. Conclusions

The present study revealed that sunflower seed shells, rice husk and composted sewage sludge could be effectively used to remove simazine, chlorpyrifos, chlorfenvinphos and trifluralin from an aqueous solution, showing better sorption rates than soil, except for chlorfenvinphos.

Kinetic evaluation of the equilibrium data suggested that the pseudo-second-order model best describes the adsorption kinetics for studied pesticide-adsorbate combinations. A relation between film diffusion and physicochemical pesticides characteristics was found (water solubility and hydrophobicity).

It was found that the Freundlich sorption isotherm model was applicable to explain the adsorption processes. The sorption capacity was also related with the physicochemical characteristics of the compounds, and increased with the hydrophobic character of the pesticides. Attending to K_f values, the best sorption capacities were obtained by chlorpyrifos and trifluralin when sorbed on almost all organic matrices. For both pesticides, soil was the worst adsorbate. Simazine showed best adsorption by rice husk, followed by sunflower seed shells and soil. Rice husk and soil showed similar chlorfenvinphos sorption capacity, while sunflower seed shell and composted sewage sludge showed lower sorption capacity than soil.

Results suggested than not only the quantity of organic carbon lead the sorption processes, but also its quality as well as other

physico-chemical substrate characteristics, although additional studies should be carried out to establish the interactions between them.

With exception of chlorfenvinphos on composted sewage sludge, sorption of the studied pesticides was weak and reversible.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.10.046>.

References

- Albarrán, A., Celis, R., Hermosín, M.C., López-Piñero, A., Cornejo, J., 2004. Behaviour of simazine in soil amended with the final residue of the olive-oil extraction process. *Chemosphere* 54 (6), 717–724. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.09.004>.
- Anil Kumar, S., Swaranjit Singh, C., 2013. Adsorption and desorption behavior of chlorotriazine herbicides in the agricultural soils. *J. Pet. Environ. Biotechnol.* 4, 154. <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7463.1000154>.
- Bulut, Y., Tez, Z., 2007. Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond. *J. Hazard. Mater.* 149 (1), 35–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.044>.
- Cañero, A.I., Becerra, D., Cornejo, J., Hermosín, M.C., Albarrán, A., López-Piñero, A., Cox, L., 2012. Transformation of organic wastes in soil: effect on bentazone behaviour. *Sci. Total Environ.* 433, 198–205. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.066>.
- Correia, F.V., Macrae, A., Guilherme, L.R.G., Langenbach, T., 2007. Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. *Chemosphere* 67 (5), 847–854. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.11.034>.
- Cox, L., Celis, R., Hermosín, M.C., Becker, A., Cornejo, J., 1997. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *J. Agric. Ecosyst. Environ.* 65 (2), 151–161. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-8809\(97\)00063-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-8809(97)00063-7).
- da Conceição Fernandes, M., 2004. Comportamiento de plaguicidas en suelos de Andalucía Occidental y Bajo Alentejo: efecto de la adición de enmiendas orgánicas. University of Seville, Spain, pp. 388.
- Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S., Gad, H.M.H., 2003. Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans. *Mater. Lett.* 57 (11), 1723–1731. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01058-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01058-3).
- Dawood, S., Sen, T.K., 2012. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Res.* 46 (6), 1933–1946. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.009>.
- De Wilde, T., Mertens, J., Spanoghe, P., Ryckeboer, J., Jaeken, P., Springael, D., 2008. Sorption kinetics and its effects on retention and leaching. *Chemosphere* 72 (3), 509–516. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01058-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01058-3).
- De Wilde, T., Spanoghe, P., Ryckeboer, J., Jaeken, P., Springael, D., 2009. Sorption characteristics of pesticides on matrix substrates used in biopurification

- systems. *Chemosphere* 75 (1), 100–108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.037>.
- Delgado-Moreno, L., Peña, A., Almenbros, G., 2010. Contribution by different organic fractions to triazines sorption in Calcaric Regosol amended with raw and biotransformed olive cake. *J. Hazard. Mater.* 174 (1–3), 93–99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.021>.
- Diez, M.C., Tortella, G.R., Briceño, G., Castillo, M.D.P., Díaz, J., Graciela Palma, G., Altamirano, C., Calderón, C., Rubilar, O., 2013. Influence of novel lignocellulosic residues in a biobed biopurification system on the degradation of pesticides applied in repeatedly high doses. *Electron. J. Biotechnol.* 16 (6), 1–11. <http://dx.doi.org/10.2225/vol16-issue6-fulltext-17>.
- Directive 2006/118/EC of the European parliament and of the council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration.
- Directive 2013/39/EU of the European parliament and of the council of 12 August 2013 amending directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy.
- Dores, E.F.G.C., Carbo, L., Ribeiro, M.L., De-Lamonica-Freire, E.M., 2008. Pesticide levels in ground and surface waters of Primavera do Leste Region, Mato Grosso, Brazil. *J. Chromatogr. Sci.* 46, 585–590.
- El Bakouri, H., Morillo, J., Usero, J., Ouassini, A., 2007. Removal of priority pesticides containing rmel ground water by using organic waste residues. *Commun. Agric. Appl. Biol. Sci.* 72 (2), 197–207.
- El Bakouri, H., Morillo, J., Usero, J., Ouassini, A., 2008. Endosulfan sulfate sorption on natural organic substances. *Water Environ. Res.* 80 (7), 609–616.
- El Bakouri, H., Morillo, J., Usero, J., Ouassini, A., 2009a. Natural attenuation of pesticide water contamination by using ecological adsorbents: application for chlorinated pesticides included in European Water Framework Directive. *J. Hydrol.* 364 (1–2), 175–181. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.10.012>.
- El Bakouri, H., Usero, J., Morillo, J., Rojas, R., Ouassini, A., 2009b. Drin pesticides removal from aqueous solutions using acid-treated date stones. *Bioresour. Technol.* 100 (10), 2676–2684. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.051>.
- El Bakouri, H., Morillo, J., Usero, J., Vanderlinden, E., Vidal, H., 2010. Effectiveness of acid-treated agricultural stones used in biopurification systems to avoid pesticide contamination of water resources caused by direct losses: Part I. Equilibrium experiments and kinetics. *Bioresour. Technol.* 101 (14), 5084–5091. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.131>.
- Fenoll, J., Vela, N., Navarro, G., Pérez-Lucas, G., Navarro, S., 2014. Assessment of agro-industrial and composted organic wastes for reducing the potential leaching of triazine herbicide residues through the soil. *Sci. Total Environ.* 493, 124–132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.098>.
- Gebremariam, S.Y., 2011. Mineralization, sorption and desorption of chlorpyrifos in aquatic sediments and soils. A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy at the Washington State University, Department of Civil and Environmental Engineering.
- Gevao, B., Semple, K.T., Jones, K.C., 2000. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environ. Pollut.* 108 (1), 3–14. [http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00197-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00197-9).
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D., 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 3973–3993. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9600003973>.
- Hameed, B.H., 2008. Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. *J. Hazard. Mater.* 154 (1–3), 204–212. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.010>.
- Herrejón Figueroa, M.L., Limón Rodríguez, B., 2008. Cinética de isothermas de adsorción de Pb(II) en suelo de Monterrey. *Ingenierías 11* (41), 24–31.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34 (5), 451–465. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- Huertas, C., Morillo, J., Usero, J., Gracia-Manarillo, I., 2007. Validation of stir bar sorptive extraction for the determination of 24 priority substances from the European Water Framework Directive in estuarine and sea water. *Talanta* 72 (3), 1149–1156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2007.01.007>.
- Hussein, H., Ibrahim, S.F., Kandeel, K., Moawad, H., 2004. Biosorption of heavy metals from waste water using *Pseudomonas* sp. *Electron. J. Biotechnol.* 7 (1), 38–46. <http://dx.doi.org/10.2225/vol7-issue1-fulltext-2>.
- Kadous, A., Didi, M.A., Villemin, D., 2010. A new sorbent for uranium extraction: ethylenediamino tris(methylenephosphonic) acid grafted on polystyrene resin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 284 (2), 431–438. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-010-0495-7>.
- Karanasios, E.C., Tsiropoulos, N.G., Karpouzias, D.G., 2013. Quantitative and qualitative differences in the metabolism of pesticides in biobed substrates and soil. *Chemosphere* 93 (1), 20–28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.04.049>.
- Kasoz, G.N., Nkedi-Kizza, P., Li, Y., Zimmerman, A.R., 2012. Sorption of atrazine and ametryn by carbonatic and non-carbonatic soils of varied origin. *Environ. Pollut.* 169, 12–19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2012.05.002>.
- Khenifi, A., Derriche, Z., Mousty, C., Prévot, V., Forano, C., 2010. Adsorption of glyphosate and glufosinate by Ni₂AlNO₃ layered double hydroxide. *Appl. Clay Sci.* 47, 362–371. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.055>.
- Kravvariti, K., Tsiropoulos, N.G., Karpouzias, D.G., 2010. Degradation and adsorption of terbuthylazine and chlorpyrifos in biobed biomixtures from composted cotton crop residues. *Pest Manag. Sci.* 66 (10), 1122–1128. <http://dx.doi.org/10.1002/ps.1990>.
- Kumar, M., Philip, L., 2006. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere* 62 (7), 1064–1077. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.009>.
- Kyriakopoulos, G., Doulia, D., Anagnostopoulos, E., 2005. Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents. *Chem. Eng. Sci.* 60 (4), 1177–1186. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2004.09.080>.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (4), 1–39.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40 (9), 1361–1403. <http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- Liu, Y., 2008. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. *Colloids Surf., A* 320 (1–3), 275–278. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.01.032>.
- Majumdar, K., Singh, N., 2007. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. *Chemosphere* 66 (4), 630–637. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.095>.
- Méndez, A., Tarquis, A.M., Saa-Requejo, A., Guerrero, F., Gascó, G., 2013. Influence of pyrolysis temperature on composted sewage sludge biochar priming effect in a loamy soil. *Chemosphere* 9, 668–676. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.004>.
- Mondal, P., Majumder, C.B., Mohanty, B., 2008. Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe³⁺ impregnated activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 150 (3), 695–702. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.040>.
- Moreno-González, R., Campillo, J.A., García, V., León, V.M., 2013. Seasonal input of regulated and emerging organic pollutants through surface watercourses to a Mediterranean coastal lagoon. *Chemosphere* 92 (3), 247–257. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.022>.
- Navarro García, S., Navarro, M., Camara, M.A., Barba, A., 1990. Cinétique d'adsorption du chlorfenvinphos et du méthidathion sur bentonite et kaolinite. *Agronomie* 10 (6), 473–477. <http://dx.doi.org/10.1051/agro:19900605>.
- OECD, 2000. Test No. 106: Adsorption – Desorption Using a Batch Equilibrium Method, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1, OECD Publishing. doi: 10.1787/9789264069602-en.
- Oladoja, N.A., Aboluwoye, C.O., Oladimeji, Y.B., 2008. Kinetics and isotherm studies on methylene blue adsorption onto ground palm kernel coat. *Turkish J. Eng. Environ. Sci.* 32 (5), 303–312.
- Omiro, M., Dalias, P., Costa, C., Papastefanou, C., Dados, A., Ehaliotis, C., Karpouzias, D.G., 2012. Exploring the potential of biobeds for the depuration of pesticide-contaminated wastewaters from the citrus production chain: laboratory, column and field studies. *Environ. Pollut.* 166, 31–39. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2012.03.001>.
- Osma, J.F., Saravia, V., Toca-Herrera, J.L., Rodríguez Couto, S., 2007. Sunflower seed shells: a novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 147 (3), 900–905. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.112>.
- Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R., 1982. In: *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*, second ed., Agronomy Monograph No. 9 second ed. ASA-SSSA, Madison, WI, USA.
- Pavlovic, I., González, M.A., Rodríguez-Rivas, F., Ulibarri, M.A., Barriga, C., 2013. Caprylate intercalated layered double hydroxide as adsorbent of the linuron, 2,4-DB and metatriton pesticides from aqueous solution. *Appl. Clay Sci.* 80–81, 76–84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.008>.
- Planas, C., Puig, A., Rivera, J., Caixach, J., 2006. Analysis of pesticides and metabolites in Spanish surface waters by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry with previous automated solid-phase extraction. Estimation of the uncertainty of the analytical results. *J. Chromatogr. A* 1131 (1–2), 242–252. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2006.07.091>.
- Pesticide Properties Database (PPDB) developed by the Agriculture and Environment Research Unit, University of Hertfordshire, UK. <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>> (accessed 15.08.12).
- Ramachandran, P., Vairamuthu, R., Ponnusamy, S., 2011. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of reactive orange16 on activated carbon derived from *Ananas comosus*. *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 6 (11), 15–26.
- Rodríguez-Cruz, S., Andrade, M.S., Sánchez-Camazano, M., Sánchez-Martín, M.J., 2007. Relationship between the adsorption capacity of pesticides by wood residues and the properties of woods and pesticides. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3613–3619. <http://dx.doi.org/10.1021/es062616>.
- Rojas, R., Morillo, J., Usero, J., Delgado-Moreno, L., Gan, J., 2013. Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. *Sci. Total Environ.* 458–460, 614–623. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.032>.
- Rojas, R., Vanderlinden, E., Morillo, J., Usero, J., El Bakouri, H., 2014. Characterization of sorption processes for the development of low-cost pesticide decontamination techniques. *Sci. Total Environ.* 488–489, 124–135. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.079>.
- Rouchaud, J., Thirion, A., Wauters, A., Van de Steene, F., Benoit, F., Ceustermans, N., Gillet, J., Marchand, S., Vanparys, L., 1996. Effects of fertilizer on insecticides adsorption and biodegradation in crop soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 31, 98–106.

- Rudzinski, W., Plazinski, W., 2007. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces: on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models. *Appl. Surf. Sci.* 253 (13), 5827–5840. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.038>.
- Si, Y., Wang, M., Tian, C., Zhou, J., Zhou, D., 2011. Effect of charcoal amendment on adsorption, leaching and degradation of isoproturon in soils. *J. Contam. Hydrol.* 123 (1–2), 75–81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.12.008>.
- Singh, N., 2003. Organic manure and urea effect on metolachlor transport through packed soil columns. *J. Environ. Qual.* 32 (5), 1743–1749. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq2003.1743>.
- Singh, N., 2008. Biocompost from sugar distillery effluent: effect on metribuzin degradation, sorption and mobility. *Pest Manag. Sci.* 64 (10), 1057–1062. <http://dx.doi.org/10.1002/ps.1598>.
- Smernik, R.J., Kookana, R.S., 2015. The effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on diuron sorption across a diverse range of soils. *Chemosphere* 119, 99–104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.066>.
- Sotelo, J.L., Rodriguez, A., Alvarez, S., Garcia, J., 2012. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (7), 967–974. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2011.10.012>.
- Spark, K.M., Swift, R.S., 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci. Total Environ.* 298 (1–3), 147–161. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00213-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00213-9).
- Tejada, M., Gómez, I., del Toro, M., 2011. Use of organic amendments as a bioremediation strategy to reduce the bioavailability of chlorpyrifos insecticide in soils. Effects on soil biology. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74 (7), 2075–2081. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.07.005>.
- Thinakaran, N., Panneerselvam, P., Baskaralingam, P., Elango, D., Sivanesan, S., 2008. Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells. *J. Hazard. Mater.* 158, 142–150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.043>.
- Torstensson, L., 2000. Experiences of biobeds in practical use in Sweden. *Pestic. Outlook* 11 (5), 206–211.
- Torstensson, L., Castillo, M.D.P., 1997. Use of biobeds in Sweden to minimize environmental spillages from agricultural spraying equipment. *Pestic. Outlook* 8 (3), 24–27.
- Tortella, G.R., Rubilar, O., Castillo, M.D.P., Cea, M., Mella-Herrera, R., Diez, M.C., 2012. Chlorpyrifos degradation in a biomixture of biobed at different maturity stages. *Chemosphere* 88 (2), 224–228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.072>.
- Tsibranska, I., Hristova, E., 2011. Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones. *Bul. Chem. Commun.* 43 (3), 370–377.
- Usero, J., 2009. Ejecución del Plan de Policía de Aguas del Litoral Andaluz, 2008. Análisis de Sustancias Prioritarias en Aguas. Segundo Informe Parcial. Consejería de Medio Ambiente, Sevilla.
- Vryzas, Z., Papadakis, E.N., Vassiliou, G., Papadopoulou-Mourkidou, E., 2012. Occurrence of pesticides in transboundary aquifers of north-eastern Greece. *Sci. Total Environ.* 441 (15), 41–48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.074>.
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 89 (2), 31–59.
- Witek-Krowiak, A., 2012. Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu²⁺ ions on sunflower hulls: kinetics, equilibrium and mechanism of the process. *Chem. Eng. J.* 192, 13–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.075>.
- Yuzer, N., Cinar, Z., Aköz, F., Biricik, H., Gurkan, Y.Y., Kabay, N., Kizilkanat, A.B., 2013. Influence of raw rice husk addition on structure and properties of concrete. *Constr. Build. Mater.* 44, 54–62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.070>.
- Zhang, J., He, M., 2013. Effect of dissolved organic matter on sorption and desorption of phenanthrene onto black carbon. *J. Environ. Sci.* 25 (12), 2378–2383. [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60328-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60328-3).

ABSTRACTS

**61st International
Symposium
on Crop Protection**

May 19, 2009
Gent
Belgium

PREVENTION OF PESTICIDE WATER CONTAMINATION USING AN IN SITU ECOLOGICAL TECHNIQUE

Raquel ROJAS, José USERO, José MORILLO & Hicham EL BAKOURI

Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Seville
ES-41092 Seville, Spain

In this study a new technique based on the use of organic residues is proposed for their use as barriers to prevent the pesticide contamination of aquatic ecosystems, while it constitutes a new use for residues generated by urban and agro industrial activities. Organic matter can adsorb pesticides and retain them, which means a delay in their lixiviation and a chance to be degraded. Retention of pesticides depends on the structure and composition of the organic substrates, and also on the physicochemical characteristics of the pesticide. In order to optimize the efficiency of these techniques for a broad range of pesticides and organic substrates, the fate of pesticides and the effects of degradation and retention processes need to be understood. The sorption behaviour of six pesticides with varying physico-chemical characteristics was investigated. The selected pesticides were alachlor, cyproconazole, chlorpyrifos, endosulfan-sulfate, trifluralin and simazine. These pesticides were selected based on their physicochemical characteristics, solubility, frequency of detention in surface and ground waters and toxicity. Five of the studied pesticides are included in the European Water Framework Directive. Organic residues used as substrates were chick manure, rice husk, residues from cotton gins, sawdust and composted sewage sludge mixed with pruning residues. The effect of several physicochemical parameters such as shaking time, concentration of pesticide solution and temperature was evaluated by batch experiments. Pesticide determination was carried out using stir bar sorptive extraction and gas chromatography coupled with mass spectroscopy. Maximum removal efficiency was reached using 0.3 g of organic waste (< 1 mm) and 50 mL of a mixture of six pesticides (0.5 ng L⁻¹). The removal efficiency was highest for sawdust (85%), followed by chick manure (76%), cotton gins (70%), composted sewage sludge (69%) and rice husk (62%). The removal efficiency of each pesticide was also studied on each organic residue. Sawdust showed the highest removal capacity for cyproconazole (100%) and 99% for endosulfan-sulfate, while chicken manure was able to adsorb 98% of chlorpyrifos and 94% of simazine. No effect of temperature was observed. According to adsorption kinetic data, 4 h were considered as the equilibrium time for determining adsorption isotherms. The present study is supported by the Ministry of Science and Innovation (Spain) (Project Ref. CGL2006-11646/HID).



ANQUE ICCE 2012
24 - 27 June

SCIENTIFIC Programme

www.anqueicce2012.org



INTERNATIONAL
CONGRESS OF
CHEMICAL
ENGINEERING



EFCE Event No.701



T6-003

ADSORPTION OF SIX PESTICIDES FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING FIVE DIFFERENT ORGANIC RESIDUES AS SUBSTRATES

R. Rojas *, J. Morillo, J. Usero & H. El Bakouri

* Department of Chemical and Environmental Engineering, School of Engineering, University of Seville, Camino de los Descubrimientos s/n, Isla de la Cartuja, 41092 - Seville, Spain, 954486051, raquelrr@esi.us.es
Waste Management and Treatments

In this paper is studied the role of organic amendments as barriers to prevent the aquatic ecosystems contamination by means of pesticides. As it is known the adsorption of pesticides by organic matter implies a delay in their lixiviation and a chance to be degraded. This delay is related to the structure and composition of the organic substrates together with the main pesticide physicochemical characteristics. As a result of the latter, a deep study concerning the degradation and retention process of the pesticides is required, which constitutes the main research objective of this study.

The sorption behaviour of five pesticides with varying physico-chemical characteristics was investigated. The selected pesticides were atrazine, chlorfenvinphos, hexachlorobenzene, lindane and tetraconazole. These pesticides were selected based on their physicochemical characteristics, solubility and frequency of detention in surface and ground waters and toxicity. Three of the studied pesticides are included in the European Water Framework Directive. Organic residues used as substrates were extracted oil alperujo (orujillo), sunflower seed shell, ecoprotein and composted urban solid waste.

The effect of several physicochemical parameters such as shaking time, concentration of pesticide solution and organic residue weight was evaluated by batch experiments. Pesticide determination was carried out using stir bar sorptive extraction and gas chromatography coupled with mass spectroscopy.

Maximum removal efficiency was reached using 0.3 g of organic waste (< 1 mm) and 50 mL of a mixture of six pesticides (0.5 ng L^{-1}). The removal efficiency was highest for extracted oil alperujo (orujillo) (75%, mean value), followed by ecoprotein (74%), composted urban solid waste (70%) and sunflower seed shell (68%). The removal efficiency of each pesticide was also studied on each organic residue. Ecoprotein was able to adsorb 98% of hexachlorobenzene and 87% of lindane, while extracted oil alperujo showed the highest removal capacity for atrazine (80%) and tetraconazole (65%). According to adsorption kinetic data, 4 hours were considered as the equilibrium time for determining adsorption isotherms.

The present study is supported by the Ministry of Science and Innovation (Spain) (Project Ref. CGL2006-11646/HID).

T6-004

INFLUENCE OF EIGHT DIFFERENT ORGANIC AMENDMENTS ON THE ADSORPTION OF ALACHLOR INTO THE SOIL

R. Rojas *, J. Morillo, J. Usero & H. El Bakouri

* Department of Chemical and Environmental Engineering, School of Engineering, University of Seville, Camino de los Descubrimientos s/n, Isla de la Cartuja, 41092 - Seville, Spain, 954486051, raquelrr@esi.us.es
Waste Management and Treatments

Soil amendments play a significant role in the management of leaching losses of pesticides. As it is known the adsorption of pesticides by organic matter implies a delay in their lixiviation and a chance to be degraded. Therefore, present study reports the effect of eight different organics residues on alachlor downward mobility in packed soil columns containing different organic mixtures. The experiments were carried out on a silty clay loam soil from a cultivable area in the southeast of Spain, in the lower Guadalquivir region (Spain).

Columns (75 mm length x 45 mm ID) were constructed from glass pipes and were rested in a funnel fitted with glass wool to reduce the dead end volume. Over this funnel was put a layer of 15 mm of glass balls (2.5 mm ID) in order to avoid the loss of soil particles towards the leachate. Over them were packed 50 mm of soil. At the top of the soil, the column was fitted with another layer of 15 mm of glass balls (2.5 mm ID) in order to decrease the evaporation of the irrigation solution and allow a homogeneous distribution of it. All the experiments were done in duplicate, in dark conditions and at room temperature. The columns were washed daily with 0.01 M CaCl₂ solution.

The column of natural soil was labelled as the AL-0 column. To study the effect of organic residue amendment on pesticide leaching, organic residue was thoroughly mixed with the soil at the rates of 10 % (w/w), and these treatments were labelled as AL-1 (soil amended with extracted oil alperujo or orujillo), AL-2 (chick manure), AL-3 (sunflower seed shell), AL-4 (residues from cotton gins), AL-5 (sawdust), AL-6 (composted sewage sludge mixed with pruning residues), AL-7 (composted urban solid waste) and AL-8 (rice husk).

Based on percolation curves, all eight amendments delay the leaching of the pesticide from the soil, affecting positively the breakthrough time. Thus, the retention time of the pesticide into the soil was retarded by these amendments from 5 days in the case of the natural soil (AL-0) to 13 days for AL-8, to 9 days for the cases of AL-3 and AL-5, to 7 days for AL-2, AL-4 and AL-6, and to 6 days for AL-7. No breakthrough of alachlor was observed for AL-1; thus, this amendment was appointed as the one which made alachlor a more retained and/or degraded pesticide.

Moreover, the alachlor retention in the soil was increased by the application of AL-1, AL-2, AL-3, AL-4 and AL-5 at 10% levels. Therefore, these last amendments not only affected positively the breakthrough time, but also reduced significantly the maximum concentration of alachlor in the leachate. Leaching losses of alachlor were decreased from 95% in natural soil (AL-0) column to 69% (AL-1), 72% (AL-2), 75% (AL-3), 83% (AL-4) and 89% (AL-5) amended columns. Any effect over the downward mobility of alachlor was found for AL-6, AL-7 and AL-8, but these organic amendments significantly increase the breakthrough time of alachlor as it was quoted previously.

According to sorption capacity, the substrates could be classified as soil amended with extracted oil alperujo (orujillo) > chicken manure, sunflower seed shell \geq residues from cotton gins > sawdust > composted sewage sludge, composted urban solid waste, rice husk and natural soil without any amendment. The results afford basic data on which to base the possible use of the organic amendments studied in physicochemical methods designed to prevent the pollution of water by pesticides or to restore soils contaminated by these compounds (immobilization and/or leaching).

The present study is supported by the Ministry of Science and Innovation (Spain) (Project Ref. CGL2006-11646/HID).