



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOLOGÍA
GEOLOGÍA AMBIENTAL

**PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN
DE XENOBIÓTICOS EN SISTEMAS EDÁFICOS:
SUS DINÁMICAS Y FACTORES DE INFLUENCIA**

**UN MODELO CERO-DIMENSIONAL,
APLICADO A ETILENTIOUREA**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:
ASTRID MÖLLER

TUTOR PRINCIPAL
DRA. ANNE M. HANSEN (IMTA)

EN SU CASO, MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. MARIO VILLALOBOS PEÑALOSA (INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM)
DRA. SUSANA SAVAL BOHÓRQUEZ (INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM)
DRA. CHRISTINA D. SIEBE GRABACH (INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM)
DRA. MA. AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ (INSTITUTO DE GEOFÍSICA, UNAM)
DRA. BLANCA LUCÍA PRADO PANO (INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM)

MÉXICO, D.F. FEBRERO DE 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), por su financiamiento y apoyo para la realización de mis estudios de doctorado.

A mi asesora de tesis, Dra. Anne M. Hansen, por su apoyo en cualquier aspecto y por creer en mi.

Al comité tutorial Dra. Susana Saval Bohórquez, Dr. Mario Villalobos Peñalosa por su entusiasmo y compromiso para la dirección de este trabajo.

Al jurado de examen Dr. Mario Villalobos Peñalosa, Dra. Christina Siebe Grabach, Dra. MA. Aurora Armienta Hernandez y Dra. Blanca Lucia Prado Pano, por sus comentarios y sugerencias.

Al coordinador del Posgrado en Ciencias de la Tierra en el Instituto de Geología, Dr. Mario Villalobos Peñalosa, por su apoyo y por muchas discusiones productivas.

A Diana Navarro González, Ma. Luisa Reyes Ochoa, Gloria Benitez Alba y Araceli Chamán por su apoyo y paciencia con mis problemas administrativos.

RESUMEN

Etilentiourea (ETU) es uno de los principales metabolitos de un grupo de fungicidas con amplio empleo agrícola en todo el mundo. El presente trabajo propone un modelo matemático cero-dimensional para la simulación de los procesos de transformación fisicoquímica de ETU en suelos, haciendo hincapié en la aplicabilidad de las ecuaciones a diferentes sistemas edáficos y a otros contaminantes, y la integrabilidad del modelo en códigos de transporte.

Los procesos de transformación fisicoquímica pueden atenuar la lixiviación de contaminantes orgánicos; entre los de mayor importancia en este contexto son la sorción y degradación. Conforme a la información publicada en la literatura internacional, los procesos relevantes para la transformación de ETU son los de adsorción, absorción, oxidación química, fotooxidación y biodegradación. Se obtuvieron de la literatura datos experimentales sobre ETU que describen estos procesos. Con la extensión permitida por la información disponible, estos datos se analizaron cualitativamente y cuantitativamente con respecto a los estados de equilibrio, las dinámicas y los factores de influencia. Basándose en este análisis y en consideraciones teóricas sobre los mecanismos involucrados, se desarrolló un modelo cinético para cada proceso. Con la información experimental disponible, se incluyeron directamente en las ecuaciones o a través de funciones adicionales, los efectos de los diferentes factores de influencia en los procesos modelados.

En el caso del proceso de sorción, se propone un modelo de doble sitio, el cual considera una adsorción rápida con cinética de primer orden en superficies de arcillas y partículas de materia orgánica, y un reparto simultáneo en la materia orgánica con velocidad limitada. El modelo depende por completo de parámetros ambientales y experimentales como datos de entrada, los cuales son la temperatura, los contenidos de arcilla y de materia orgánica, el pH, la concentración inicial de ETU, la masa de suelo y el volumen de la solución acuosa. Los parámetros restantes del modelo son específicos para el compuesto modelado, en este caso, ETU. Sus valores se determinaron a través de un ajuste del modelo a datos experimentales tomados de la literatura. Con este conjunto de valores, el modelo calculó los coeficientes de distribución aparentes para la sorción de ETU a ocho diferentes suelos bajo variables condiciones experimentales con un coeficiente de determinación de $R^2 = 0.96$.

El desarrollo de los submodelos de fotodegradación, oxidación química y biodegradación se enfocó principalmente en una representación de las dinámicas, basándose en consideraciones teóricas sobre los mecanismos de control. Se aplicaron a datos experimentales de cada uno de estos procesos utilizando combinaciones adecuadas de los submodelos de degradación y sorción. En todas las aplicaciones se representaron adecuadamente las dinámicas observadas con coeficientes de determinación de $R^2 > 0.9$, validando las suposiciones sobre los mecanismos involucrados y sus cinéticas.

ABSTRACT

The present work proposes a mathematical zero-dimensional model for the simulation of physicochemical transformation processes in soils that act on ethylenethiourea (ETU), which is a common metabolite of a group of fungicides with wide application all over the world. Special emphasis was put on the applicability of the model equations to arbitrary soil systems and to other compounds, and their integrability into transport models.

Physicochemical transformation processes can attenuate the leaching of potential organic groundwater contaminants through soils; of major importance in this context are those of sorption and degradation. The according processes with relevance for ETU were identified from published information as adsorption, absorption, chemical oxidation, photooxidation and biodegradation. Experimental data on ETU that reflect those processes, their dynamics and their dependence on influencing factors, were obtained from literature. They were analyzed qualitatively and quantitatively with respect to equilibrium states, dynamics and influencing factors, to the extent allowed by the data. Based on this analysis and on theoretical considerations about underlying mechanisms, a kinetic model was developed for each process. As far as corresponding experimental information was available, the effect of different influencing factors was included directly in the equations or through additional functions.

In the case of sorption, a two-site model is proposed which considers a rapid first-order adsorption to clay and organic matter surfaces, and a simultaneous partitioning into organic matter with capacity limited dynamics. The model depends entirely on environmental properties and experimental characteristics as input data, specifically on temperature, pH and initial ETU concentration, as well as on the contents of soil bulk mass, water, clay and organic matter. The remaining model parameters are compound specific, in the present case for ETU. Their values were determined by fitting the model to experimental data obtained from literature. With the resulting data set, the model was able to simulate ETU sorption to eight different soils under variable experimental conditions and to predict the corresponding apparent distribution coefficients with a coefficient of determination of $R^2 = 0.96$.

Due to lack of experimental data, the development of the degradation submodels was mainly focused on an adequate representation of process dynamics and based on theoretical considerations about the controlling mechanisms. The submodels for chemical and photo-induced oxidation and, in the case of degradation under biotic conditions, a combination of the submodel for biodegradation with those for abiotic oxidation and sorption, were applied to experimental data obtained from literature with coefficients of determination of $R^2 > 0.9$, representing quite well the observed dynamics and thus validating the assumptions about the underlying mechanisms and their dynamics.

CONTENIDO

1. Introducción.....	1
1.1 Etilenbisditiocarbamatos (EBDC's) y ETU	1
1.1.1 Valores de referencia y límites máximos permisibles	2
1.1.2 Riesgo de contaminación de aguas subterráneas por ETU	3
1.1.3 Evidencias de contaminación de aguas subterráneas por ETU	3
1.1.4 Ejemplo del uso de EBDC's en México.....	4
1.2 Destino ambiental de un plaguicida.....	5
1.2.1 Procesos de transporte.....	5
1.2.2 Procesos de transformación	6
1.3 Modelación numérica del destino ambiental de xenobióticos.....	6
1.3.1 Funciones y objetivos de la modelación numérica	6
1.3.2 Dimensionalidad y escala de procesos modelados.....	7
1.3.3 Modelación de procesos cerodimensionales.....	7
2. El proyecto de investigación del presente trabajo.....	9
2.1 Justificación.....	9
2.1.1 Compuesto de interés: ETU	9
2.1.2 Utilidad del modelo propuesto para la evaluación de riesgo	10
2.1.3 Análisis numérico cerodimensional de datos experimentales	10
2.2 Objetivos	11
2.3 Hipótesis	12
2.4 Métodos	12
3. Etilentiourea (ETU).....	13
3.1 Compuestos parentales: Etilenbisditiocarbamatos (EBDC's)	14
3.1.1 Propiedades fisicoquímicas	14
3.1.2 Destino ambiental de los Etilenbisditiocarbamatos	15
3.1.3 Formación de ETU.....	21
3.2 Destino ambiental de ETU	22
3.2.1 Propiedades fisicoquímicas	22
3.2.2 Procesos de transporte.....	22
3.2.3 Sorción.....	24
3.2.4 Procesos de degradación	24
3.2.5 Factores de influencia.....	32
3.2.6 Disipación de campo	33
4. Procesos de transformación fisicoquímica y su modelación	35
4.1 Modelación cerodimensional.....	35

4.2	Fenómenos de degradación.....	37
4.2.1	Mecanismos químicos	39
4.2.2	Degradación abiótica por procesos redox	44
4.2.3	Biodegradación.....	49
4.3	Fenómenos de sorción.....	59
4.3.1	Consideraciones básicas.....	61
4.3.2	Mecanismos.....	62
4.3.3	Modelos de equilibrio.....	65
4.3.4	Dinámica.....	72
4.3.5	Factores de influencia.....	80
5.	Modelo generalizado de transformaciones fisicoquímicas	87
5.1	Modelo conceptual	87
5.2	Submodelo de sorción.....	89
5.2.1	Datos experimentales utilizados y su análisis	91
5.2.2	Sistema en equilibrio	97
5.2.3	Cinéticas	99
5.2.4	Factores de influencia.....	101
5.2.5	Aplicación	108
5.3	Fotodegradación	111
5.3.1	Análisis de datos experimentales	112
5.3.2	Modelación	112
5.3.3	Aplicación	113
5.4	Oxidación abiótica.....	114
5.4.1	Modelación	115
5.4.2	Aplicación	118
5.5	Degradación biótica.....	120
5.5.1	Análisis de datos experimentales	121
5.5.2	Modelación	124
5.5.3	Aplicación	125
6.	Evaluación	127
6.1	Discusión.....	127
6.1.1	Submodelo de sorción.....	127
6.1.2	Submodelos de degradación	131
6.2	Conclusión	133
7.	Referencias	136
8.	Anexo	152

FIGURAS

Figura 1-1: Esquema del destino ambiental de agroquímicos aplicados desde el aire.....	6
Figura 3-1: Estructura química de ETU.....	13
Figura 3-2: Fórmulas estructurales de EBDC's como molécula solitaria (dos perspectivas) y en su forma polimerizada de mancozeb (x:y≈1:8). M: ión metálico de valencia 2+. Tomado de DOWNING [2000] y XU [2000a], alterado.....	14
Figura 3-3: Vías principales de la degradación abiótica de EBDC's bajo condiciones oxidantes. Basado en HYLIN [1973], JORDAN & NEAL [1979] y XU [2000a]....	18
Figura 3-4: Vías principales de la degradación abiótica de EBDC's bajo condiciones ácidas. Basado en KONTOU ET AL. [2004].	19
Figura 3-5: Vías principales de la degradación abiótica de EBDC's a condiciones alcalinas. Basado en KONTOU ET AL. [2004].....	19
Figura 3-6: Productos de reacción de ETU identificados en sistemas biológicos y no-biológicos. a: fotodescomposición; b: oxidación química; c: en plantas; d: en animales; e: en suelo. Tomado de WHO [1988], basado en IUPAC [1977].	25
Figura 3-7: Fotodescomposición de ETU a 3300 μW/cm ² (>285 nm) en gel de sílice: o sin, • con 1-acetonaftona. Tomado de CRUICKSHANK & JARROW [1973].....	27
Figura 3-8: Vía metabólica de la fotodescomposición de ETU, propuesta por ROSS & CROSBY [1973]: El ETU se fotooxida a EU y sulfato, y EU a hidantoína. La hidantoína a su vez se fotodegrada a glicina y ésta a compuestos desconocidos.....	30
Figura 3-9: Desarrollo de la concentración de ETU y dos de sus productos de degradación en suelo tipo <i>Wahiawa</i> . Tomado de MILES & DOERGE [1991].....	34
Figura 3-10: Degradación de [¹⁴ C]-zineb y algunos de sus metabolitos identificados en plantas de lechuga en función del tiempo. Tomado de IUPAC [1977]. ...	34
Figura 4-1: Límites del ambiente natural en términos de pH y potencial óxido-reducción. Tomado de ESSINGTON [2004].	45
Figura 4-2: La distribución de nitrógeno en una solución de pH 6.5 en dependencia del pe, calculada con base en datos termodinámicos. Tomado de ESSINGTON [2004].....	45

Figura 4-3: La secuencia de reducción observada en suelos de pH de 6.5 a 7. Las áreas rayadas representan la transformación observada de especies oxidadas a reducidas. Los valores calculados teóricamente están marcados por líneas horizontales. Tomado de ESSINGTON [2004].	46
Figura 4-4: Los cuatro grupos genéricos de las isotermas de sorción. Tomado de Sposito [2004].	66
Figura 4-5: Adsorción de varios cationes y aniones a ferrihidrita en función del pH. Tomado de STUMM [1992].	81
Figura 5-1: Modelo conceptual del destino ambiental de ETU en suelos y sedimentos, considerando los procesos de transformación fisicoquímica dominantes.	88
Figura 5-2: Coeficiente de distribución aparente de ETU en dependencia del contenido de arcillas. Datos de MILES & DOERGE [1991] (■, eje X superior), y de FOMSGAARD [1997] (●, eje X inferior).	93
Figura 5-3: Coeficiente de distribución aparente de ETU en dependencia del contenido de materia orgánica. Datos de MILES & DOERGE [1991] (■), y de FOMSGAARD [1997] (●).	95
Figura 5-4: Coeficiente de distribución aparente de ETU en dependencia del pH. Datos tomados de MILES & DOERGE [1991] (■), y de FOMSGAARD [1997] (●).	96
Figura 5-5: Coeficiente de distribución aparente de ETU en dependencia de la profundidad. Datos de FOMSGAARD [1997].	97
Figura 5-6: Esquema de la dependencia del coeficiente aparente de distribución del contenido de materia orgánica para diferentes puntos de tiempo.	101
Figura 5-7: Comparación de cuatro modelos (tres basados en la termodinámica y uno empírico) de la solubilidad en dependencia de la temperatura, aplicados a datos de ETU. a) para el rango de temperatura de 0 a 100 °C. b) para el rango de temperatura de 5 a 25°C. Datos tomados de IUPAC [1977] (✕) y de IFA [2010] (◆). Modelos: Ecuaciones 4-59 a 4-61 y 5-32.	105
Figura 5-8: Esquema del submodelo de sorción.	109
Figura 5-9: Coeficientes aparentes de distribución obtenidos de experimentos y de modelación. Representación de datos: ■ MILES & DOERGE [1991], ● FOMSGAARD [1997], ○ valor atípico.	111

- Figura 5-10: Fotodescomposición de ETU en solución acuosa con acetona como fotosensibilizador. La intensidad de radiación no se reportó. Datos tomados de ROSS & CROSBY [1973]. Modelos: La línea continua representa las ecuaciones 5-46, 5-48 y 5-49., la discontinua el mejor ajuste de la cinética de primer orden. 114
- Figura 5-11: Fotodescomposición de ETU en gel de sílice ($100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Intensidad de irradiación $300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Curva superior sin, la inferior con sensibilizador. Datos tomados de CRUICKSHANK & JARROW [1973]. Modelos: Las líneas continuas representan las ecuaciones 5-46, 5-48 y 5-49, las discontinuas el mejor ajuste de la cinética de primer orden. 114
- Figura 5-12: Descomposición abiótica de ETU ($125 \mu\text{g}/\text{l}$) en suelo arenoso del subsuelo, a) bajo condiciones anóxicas, b) bajo condiciones óxicas. Datos experimentales: JACOBSEN & BOSSI [1997]. Modelos: Las líneas continuas representan el modelo propuesto, las discontinuas el mejor ajuste de la cinética de primer orden. 119
- Figura 5-13: Aplicación comparativa de cuatro modelos ejemplares a datos experimentales de biodegradación. Datos tomados de MILES & DOERGE [1991]. 123
- Figura 5-14: Relaciones entre parámetros relevantes para la actividad microbiana, con modelos y coeficientes de determinación. Datos: ANDERSON & DOMSCH [1989]. Modelos a,b,d: Ecuación 5-56, c: Ecuación 4-29. 123
- Figura 5-15: Fracción de carbono microbiano [$\mu\text{g}/\text{g}$] en diferentes suelos, medido y calculado a partir de C_{org} , N , y pH . Modelo: Ecuación 5-57. Datos tomados de ANDERSON & DOMSCH [1989]. 124
- Figura 5-16: Descomposición biótica de ETU en dos muestras de subsuelo arenoso, a) $125 \mu\text{g}/\text{l}$ con 600 g de suelo, b) $500 \mu\text{g}/\text{l}$ con 350 g. Datos experimentales de Jacobsen & Bossi [1997]. Modelos: Las líneas continuas representan el modelo propuesto, aquellas discontinuas el mejor ajuste de la cinética de primer orden. 126

TABLAS

Tabla 1-1:	Valores de referencia y límites máximos permisibles estipulados en diversas normatividades ambientales para EBDCs y ETU.	2
Tabla 3-1:	Algunas propiedades fisicoquímicas de mancozeb, maneb y zineb.	15
Tabla 3-2:	Valores R_f de EBDC's y ETU en diferentes suelos. Los valores en paréntesis se calcularon a partir de otros datos [HELLING ET AL. 1974].	16
Tabla 3-3:	Algunas propiedades fisicoquímicas de ETU, tomadas de BG Chemie [1995], IFA [2010], HSDB [2003a], IUPAC [1977] y Xu [2000b].	23
Tabla 3-4:	Fotodescomposición sensibilizada de ETU, en ^a solución acuosa y ^s gel de sílice.	29
Tabla 3-5:	Fotodescomposición de ETU en aguas agrícolas. Fuente: Ross & Crosby [1973].	29
Tabla 4-1:	Coefficientes de actividad individuales. Fuente: STUMM & MORGAN [1996] y SPOSITO [1994].	43
Tabla 5-1:	Datos experimentales de la sorción de ETU, como fueron utilizados para la modelación: Coeficientes aparentes de distribución, propiedades edáficas y condiciones experimentales. A = arena, L = limo, R = arcilla, V_{aq} = volumen acuoso, M_s = masa de suelo, N = ETU añadido. Datos tomados de MILES & DOERGE [1991] y FOMSGAARD [1997].	91
Tabla 5-2:	Parámetros de modelo específicos para el sorbato y valores ajustados para ETU.	110
Tabla 5-3:	Coefficientes de determinación para la aplicación de varios modelos a la degradación bajo condiciones bióticas. Datos tomados de MILES & DOERGE [1991].	122

ABBREVIACIONES

Compuestos químicos

EBDC	Etilenbisditiocarbamato
EBIS	Sulfuro de etilenbisisotiocianato
EDA	Etilendiamina
EDI	Etilen diisotiocianato
ETD	Etilentiuram
ETU	Etilentiourea
EU	Etilenurea
DIDT	Nombre antiguo de EBIS

Entidades administrativas

OMS	Organización Mundial de Salud
EUA	Estados Unidos de America
DPR	<i>Department of Pesticide Regulation</i> (EUA)
PCPA	<i>Pesticide Contamination Prevention Act</i>
UE	Unión Europea

Otros

A	Contenido de arena
L	Contenido de limo
R	Contenido de arcilla
M.O.	Materia orgánica
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
CRA	Capacidad de Retención de Agua
CCF	Cromatografía en capa fina
bss	Bajo superficie de suelo
i.a.	Ingrediente activo
NOEC	<i>No Observed Effect Concentration</i>
IDA	Ingesta Diaria Admisible
DP	<i>Dubinini-Polanyi</i>
PM	<i>Polanyi-Manes</i>
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
spp.	Varias especies no determinadas de un mismo género

CONSTANTES

e	Número de <i>Euler</i> . 2.71828...
F	Constante de <i>Faraday</i> . $9.6485309 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
I_0	Constante solar: $1.361 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} = 81.672 \text{ kJ} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
k_B	Constante de <i>Boltzmann</i> : $1.3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
R	Constante universal de gases ideales: $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

ANOTACIONES, SI NO ESPECIFICADAS DIFERENTEMENTE EN EL TEXTO

h	Tamaño del incremento de tiempo para la solución de ecuaciones diferenciales	v^{\max}	Velocidad máxima de la biodegradación con dinámica de <i>Michaelis-Menten</i>
K	Constante termodinámica de equilibrio químico	K_M	Constante de <i>Michaelis-Menten</i>
K_d	Coefficiente de distribución [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	P	Presión de gas [Pa]
K_{mo}	Coefficiente de distribución normalizado al contenido en materia orgánica [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	p	Presión parcial de gas [Pa]
K_{co}	Coefficiente de distribución normalizado al contenido en carbono orgánico [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	c_X	Concentración de la especie química X en la fase acuosa del suelo [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$]
K_p	Coefficiente de reparto [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	c_X^{\max}	Solubilidad acuosa de la especie química X [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$]
K_{ow}	Coefficiente de reparto octanol-agua [-]	ρ_X	Densidad de la sustancia X [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]
R_f	Factor de retención [-]	ϕ	Porosidad del medio sorbente [-]
M	Catión metálico	θ	Contenido volumétrico de agua en el suelo [-]
Q_{10}	Coefficiente de temperatura para un incremento de 10°C .	f_Z	Fracción del parámetro Z
pe	Logaritmo negativo de la actividad química de electrones [-]	q	Cantidad del soluto sorbido normalizado a la masa de suelo [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$]
pH	Logaritmo negativo de la actividad química de protones [-]	S	Cantidad absoluta de un soluto sorbido [mol]
pK_a	Logaritmo negativo de la constante de disociación ácida [-]	N	Número de entidades (células microbianas, moléculas, ...) [-]
k	Coefficiente de velocidad	Z^t	Valor del parámetro Z en el momento t
E_a	Energía de activación de <i>Arrhenius</i> [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	Z^0	Valor del parámetro Z en el momento $t=0$
A_a	Constante de integración de <i>Arrhenius</i>	Z^{eq}	Valor del parámetro Z en equilibrio
ΔH	Cambio de entalpía [J]	Z^{\max}	Valor máximo posible del parámetro Z
T	Temperatura [K]	Z^{opt}	Valor óptimo del parámetro Z
K_S	Constante de <i>Monod</i>	Z^{\lim}	Valor umbral del parámetro Z

1. Introducción

Cada año se pierde aproximadamente un 25-50% de la cosecha mundial por el efecto de organismos dañinos [BÜCHEL 1983; CGIAR 2003; OERKE ET AL. 1994; PIMENTEL ET AL. 1989; HARMUTH ET AL. 1990]. En un esfuerzo por minimizar esta pérdida se emplean plaguicidas para proteger plantas y productos agronómicos de una multitud de plagas.

Sin embargo, por los diversos efectos indeseables en seres vivos de los plaguicidas y de sus productos de degradación, y por su posible persistencia y acumulación en el medio ambiente, su beneficio es ambivalente. Este reconocimiento implica la necesidad de investigar el destino ambiental de plaguicidas para estimar riesgos de contaminación y controlar posibles daños.

Con el fin de evaluar los efectos no deseados de plaguicidas y estimar el alcance de su presencia en el medio ambiente se realizan cada año una multitud de monitoreos y estudios científicos. El desarrollo y la aplicación de modelos numéricos, que describen los procesos de transporte y la atenuación natural de plaguicidas para pronosticar sus concentraciones en los diferentes compartimentos del medio ambiente, representan complementos indispensables para estos estudios.

1.1 Etilenbisditiocarbamatos (EBDC's) y ETU

Anualmente se pierde la tercera parte de las cosechas, y la infestación por hongos parásitos es una de las principales causas para este déficit de producción, junto con la afectación por insectos y plantas dañinas [CGIAR 2003; OERKE ET AL. 1994; PITT & HOCKING 1985]. Para la protección de los cultivos agrícolas de este tipo de plagas se aplican fungicidas.

El mancozeb y maneb son fungicidas que pertenecen al grupo químico de los etilen-bisditiocarbamatos (EBDC's). Los fungicidas de este grupo están en uso desde los 1940's, tienen una alta distribución en el mundo, y se aplican a una gran variedad de cultivos [HURT ET AL. 2001]. Por su bajo grado de toxicidad aguda en seres humanos, en combinación con su baja lixiviación y rápida degradación, siempre se han considerado como fungicidas relativamente inofensivos [EDWARDS ET AL. 1991; HURT ET AL. 2001; KOCIALSKI 1993]. Sin embargo, en estudios científicos se encontraron evidencias de que un metabolito común de los EBDC's, etilentiourea (ETU), tiene efectos adversos en seres humanos tras exposición crónica [HURT ET AL. 2001; MILLS ET AL. 2005; PANGANIBAN ET AL. 2004]. En consecuencia, a partir de finales de los años 1970, se ha enfocado la evaluación toxicológica de los EBDC's en ETU [SALTMIRAS & LEMLEY 2000], que se clasifica como disruptor endocrinológico con actividades secundarias cancerígenas y teratógenas [GROSHART & OKKERMAN 2000]. Desde finales de los 1980's, el uso de EBDC's ha causado controversia entre tomadores de decisiones en materia normativa debido a sus efectos a largo plazo en consumidores y usuarios ocupacionales [PAN UK

1998]. Como consecuencia se prohibió temporalmente el uso de EBDC's en los Estados Unidos de América entre 1989 y 1992, y en Australia [SALTMIRAS & LEMLEY 2000].

1.1.1 Valores de referencia y límites máximos permisibles

Este reconocimiento resultó en una investigación sobre los riesgos de exposición de la población por ingestión de alimentos y agua, y en una reevaluación de la normatividad existente en materia de los EBDC's en muchas partes del mundo [KOZEL 1992; PMRA 2001; AUKEN 1993; SCHUETTE ET AL. 2003; CAULKINS 2005; EPA 2006]. Como resultado se establecieron en varios países valores de referencia o límites máximos permisibles para productos alimenticios, agua potable, y para aguas subterráneas [PMRA 2005; HÜBNER ET AL. 2005; BFR 2002; ORME & KEGLEY 2006a/b]. En la Tabla 1-1 se resumen algunos umbrales que se establecieron para EBDCs y ETU en agua y plátanos para el consumo humano.

Tabla 1-1: Valores de referencia y límites máximos permisibles estipulados en diversas normatividades ambientales para EBDCs y ETU.

Entidad regulatoria	EBDCs	ETU
IDA (Ingesta Diaria Admisible) [mg/kg peso de cuerpo] (año)		
Alemania	0.05 (2003) ²	0.004 (2003) ²
OMS	0.03 (1993) ¹	0.004 (1993) ¹
Umbral para agua potable y subterránea [µg/l] (año)		
Alemania	105.0 (2002) ³	0.1 (1989) ⁴
Suiza	-	0.1
EUA	-	3.0 ⁵
UE	-	0.1 (1997) ⁴
Umbral para plátano (con piel) [ppm]		
EUA	0.5 (4.0) ⁶	-
Alemania	0.5 ²	0.05 ²
Suiza	1.0 ⁷	-

¹ WHO [1993]; ² HÜBNER ET AL. [2005]; ³ BFR [2002]; ⁴ BFR [2003];
⁵ ORME & KEGLEY [2006A]; ⁶ GPO [2006]; ⁷ BWL [2004]

En Suecia, el uso de EBDC's está restringido [ORME & KEGLEY 2006b] y el de ETU prohibido [ORME & KEGLEY 2006a]. En la Norma Oficial Mexicana NOM-052-SERMANAT-2005 [SERMANAT 2006], se clasifica al ETU como residuo peligroso por su toxicidad crónica [SERMANAT 2006], pero no existen regulaciones para límites de ETU en agua o alimentos.

1.1.2 Riesgo de contaminación de aguas subterráneas por ETU

Se realizaron varios estudios con respecto al metabolismo de EBDC's y de ETU en plantas, organismos y su destino en el medio ambiente. Varios autores de estudios con el objetivo de determinar el riesgo de una contaminación de compartimientos del medio ambiente con EBDC's o con ETU llegaron a la conclusión de que una acumulación o lixiviación de estas sustancias en suelos no es probable, ni una contaminación de aguas subterráneas con ETU. Esto lo basaron en la degradación rápida de EBDC's y ETU en suelos y cuerpos de agua superficiales, en una alta capacidad de sorción de EBDC's en suelos, y en los resultados de experimentos de lixiviación, ya sea con columnas de suelos o bajo condiciones del campo [CALUMPANG ET AL. 1993; IUPAC 1977; MILES & DOERGE 1991; PSD 2004; RHODES 1977; WHO 1988; XU 2000a/b].

1.1.3 Evidencias de contaminación de aguas subterráneas por ETU

A partir de los años ochentas, después de la sensibilización sobre el riesgo que presentan estas sustancias, se incluyeron los EBDC's y ETU en los programas de monitoreo de alimentos, de agua potable y de agua subterránea de varios países. Los monitoreos revelaron que en productos agrícolas tratados con EBDC's, frecuentemente se encuentran residuos de estos fungicidas y de su metabolito ETU. Además se midieron concentraciones elevadas de ETU en las aguas subterráneas de algunas áreas con uso agrícola intenso. Algunos ejemplos de contaminación de aguas subterráneas con ETU se presentan a continuación:

EUA. El *Pesticide Contamination Prevention Act (PCPA)* obliga a las agencias locales y estatales de los EUA a presentar resultados de muestreos de pozos en el DPR (*Department of Pesticide Regulation*), y al DPR a mantener y publicar una base de datos al respecto [SCHUETTE ET AL. 2005]. Desde su implementación en 1985 en *California*, se reportan con frecuencia contaminaciones con ETU en pozos de este estado. Sólo entre junio de 2004 y junio de 2005 se reportaron al DPR contaminaciones con ETU en 67 pozos de 8 condados, sin cuantificación. Como "rango histórico de concentración residual" se reporta un valor de 0.725 ppb [SCHUETTE ET AL. 2005].

En *Maine*, se reportaron concentraciones detectables de ETU (3-5 ppb) en tres de 24 pozos en un área agrícola [FRAKES 1988].

UE. En varias regiones de la Unión Europea se efectuaron estudios con diferentes objetivos que incluyeron el análisis de ETU en aguas subterráneas en áreas con un potencial de contaminación.

PSD [2004] cita un estudio no publicado del año 1995, donde se monitoreó la presencia de ETU en un cultivo de tulipanes sobre suelo arenoso al término de un periodo de 12 semanas en el que se aplicó un total de 26.4 kg/ha de mancozeb. El muestreo incluyó el suelo hasta una profundidad de 40 cm y el acuífero subyacente. Las concentraciones en el suelo variaron entre 4.54 – 42.78 µg/kg sin correlación con la profundidad. En el agua

subterránea, el valor aumentó de 0.10 µg/l, que se midieron antes de las aplicaciones, a 0.88 µg/l después de las mismas.

Monitoreos en un área corriente abajo de un depósito de desechos de una planta industrial de la empresa Rohm&Haas donde se producen EBDC's revelaron en el año 2002 contaminaciones del agua subterránea con ETU a una profundidad de 25 m. La concentración del contaminante no se publicó. Sin embargo, los esfuerzos de la empresa resultaron en una disminución de la concentración a 10 µg/l en el año 2003 [ROHM&HAAS 2002/2003].

En Suiza, se detectó ETU antes del año 1987 en 27 muestras de agua subterránea [KOZEL 1992]. En el periodo de 1987-88 se realizó además una extensa investigación de la contaminación de suelos y aguas subterráneas con plaguicidas en el área de un acuífero somero. En este estudio se incluyó ETU en el programa de análisis a razón de una aplicación de EBDC's (mancozeb, maneb, zineb) hasta una cantidad de 0.5 kg/ha i.a por año en la región. En Suiza, el valor máximo permisible es 0.1 µg/l de ETU para aguas subterráneas y éste se excedió en 15 pozos (superficie monitoreada: 315 ha) con valores de hasta 0.87 µg/l. Los valores en la base del acuífero se hallaron al rededor de 0.1 µg/l. El autor atribuyó esta amplia distribución de ETU en el acuífero a aplicaciones de EBDC's corriente arriba del área de estudio [KOZEL 1992].

En los Países Bajos se detectó ETU en el periodo de 1985-95 en 11 de 30 localidades de muestreo de acuíferos someros hasta una concentración de 42 µg/l y una profundidad de 10 m bss. Todos los puntos de muestreo se hallaron en áreas agrícolas con uso de EBDC's. En el mismo periodo, se encontró el metabolito hasta una concentración de 0.8 µg/l en 30 muestras de 69 tomas en profundidades mayores a 10 m bss que se obtuvieron de acuíferos profundos, usados como fuente de agua potable y localizados fuera de áreas con uso agrícola [NOTENBOOM ET AL. 1999]. Los autores atribuyen esta concentración menor a una dilución en un cuerpo de agua de mayor volumen.

NOTENBOOM ET AL. [1999] constatan que los herbicidas al parecer todavía están sobrerrepresentados en los programas de monitoreo. Los otros grupos de plaguicidas y sus metabolitos se detectan por esta práctica con menor frecuencia, y se subestima su presencia.

1.1.4 Ejemplo del uso de EBDC's en México

En el municipio de Teapa, Tabasco, la superficie sembrada con plátano abarca más de 6,000 hectáreas con una cosecha anual de cerca de medio millón de toneladas [INEGI 2005]. La zona platanera de Teapa está situada en el pie de la Sierra de Chiapas, al sur de una planicie con baja pendiente que forma la mayor parte del Estado de Tabasco y presenta niveles freáticos someros [SEDESPA 1997; ORTIZ-PÉREZ et al. 2005]. Teapa se ubica en la zona climatológica del trópico húmedo, el clima local de la región corresponde al subtipo climático de cálido húmedo con lluvias todo el año (Af(m)). A

través de la zona se desplazan varias corrientes que desaguan la Sierra de Chiapas hacia el Golfo de México [ORTÍZ-PÉREZ ET AL. 2005].

Para el cultivo de plátano en México y Centroamérica, la enfermedad de la *Sigatoka Negra*, provocada por el hongo *Mycosphaerella fijiensis*, se ha convertido desde los años 70's en la mayor amenaza y el desafío más grande. La lucha contra esta enfermedad consumió en los años 80's aproximadamente 27% de los gastos de la producción platanera [STOVER 1986; GAUHL 1989].

El fungicida más usado en la zona platanera de Teapa es mancozeb, a veces en combinación con maneb, por su alta eficacia contra la Sigatoka Negra. Se aplica hasta 50 veces por año, en intervalos entre 5 y 18 días (promedio 7.2 d), desde avionetas en cantidades de 1.2–1.6 kg/ha de ingrediente activo [ENCUESTA PROPIA 2006].

1.2 Destino ambiental de un plaguicida

De la cantidad aplicada de un plaguicida solamente una parte llega a las plantas de destino. El resto acaba, directamente o tras escurrimientos de plantas, en el medio ambiente. Una parte de esta cantidad se traslada por movimientos del aire, otra precipita directamente en el área de aplicación sobre el suelo o cuerpos de agua superficiales, donde está sujeta a procesos subsecuentes de transporte. Además, el plaguicida está sometido a diferentes reacciones de transformación fisicoquímica. La Figura 1-1 presenta un esquema del destino de los plaguicidas en el medio ambiente.

1.2.1 Procesos de transporte

El agroquímico original (sustancia madre) y sus productos de degradación se trasladan con y dentro del agua en forma disuelta o suspendida. Junto con aguas de riego y la precipitación, estos xenobióticos pueden escurrir hacia cuerpos de agua superficiales, o lixiviarse a través de la zona vadosa de los suelos y sedimentos hacia cuerpos de agua subterráneos. A la percolación a través de sistemas de macroporos, túneles de la fauna edáfica y canales de raíces se refiere con el término de flujo preferencial [FLURY & FLÜHLER 1994].

Se distinguen tres principales procesos de transporte con fluídos: a) La advección que en este contexto es el transporte con corrientes de agua, b) la dispersión con la que se refiere a la distribución del compuesto dentro de un medio poroso por diferencias en la propagación del agua en las varias trayectorias de poros conectados y c) la difusión, el movimiento de moléculas dentro de un volumen de agua hacia una distribución homogénea.

Además puede ocurrir un transporte en fase gaseosa con el aire, cuya extensión está correlacionada con la volatilidad del compuesto.

1.2.2 Procesos de transformación

Los procesos de transformación más relevantes para la lixiviación de plaguicidas son los de degradación y de sorción. La sorción ocurre en presencia de partículas sólidas en el aire, en cuerpos de agua, en suelos y sedimentos. La radiación solar induce la fotodegradación; la presencia de humedad, o de oxidantes, promueve, según el caso, la hidrólisis u oxidación. En presencia de enzimas o microorganismos ocurre la biodegradación con una multitud de posibles mecanismos [MANSOUR ET AL. 1993].

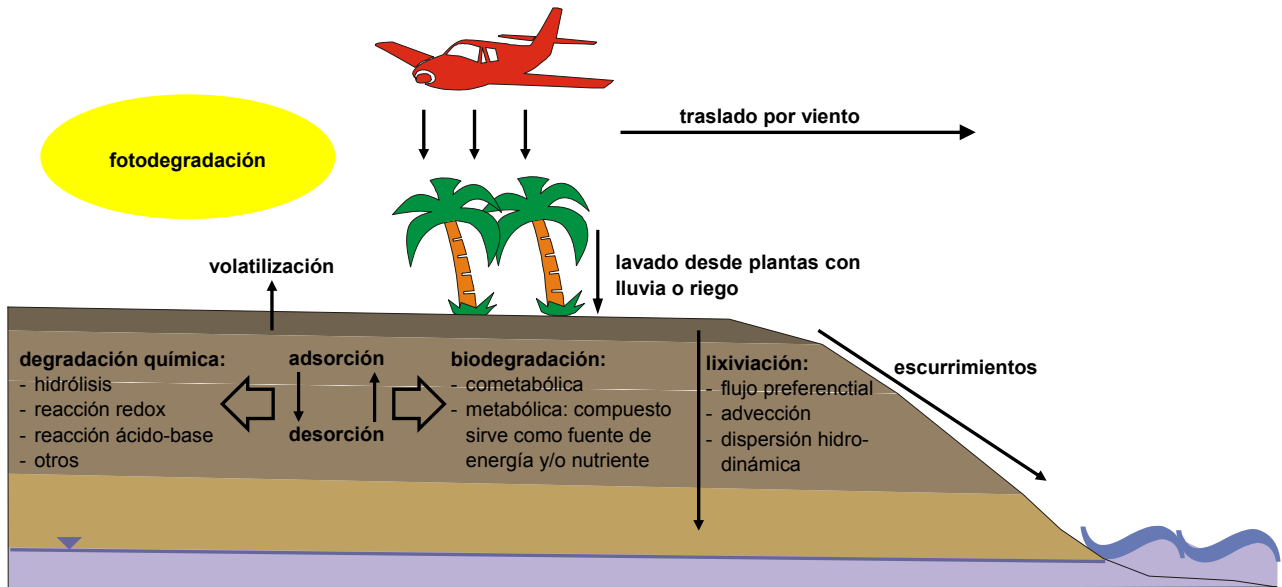


Figura 1-1: Esquema del destino ambiental de agroquímicos aplicados desde el aire.

1.3 Modelación numérica del destino ambiental de xenobióticos

En la evaluación de riesgos de contaminación se utilizan con frecuencia modelos numéricos para la valoración del destino ambiental de xenobióticos en un área de interés. Un enfoque en este contexto es la protección de cuerpos de agua subterránea en contra de una contaminación con agroquímicos y sus metabolitos, un riesgo que depende altamente de los procesos de su transporte y transformación en los sistemas edáficos sobreyacentes.

1.3.1 Funciones y objetivos de la modelación numérica

El objetivo general de la modelación numérica es la estimación de valores de un parámetro de interés para condiciones, puntos de tiempo o lugares para los que no existen mediciones.

Un ejemplo de amplia aplicación es el ajuste de un modelo a puntos de datos experimentales con el fin de obtener una curva continua que incluye los valores medidos y que permite interpolar los valores intermedios. Los modelos utilizados pueden ser

empíricos o basados en consideraciones teóricas o una combinación de ambos. En algunos casos su único propósito es la extrapolación o presentación gráfica de los datos experimentales, pero también se utilizan como herramienta en la investigación y en el entendimiento de los procesos que determinan el comportamiento observado [WEBER ET AL. 1991]. En este sentido un modelo representa la forma matemática de una hipótesis sobre los procesos determinantes. Ajustes exitosos de un modelo de este tipo a datos experimentales indican la validez de esta teoría.

Cuando se considera solamente una parte de los factores de influencia, una aplicación del modelo requiere siempre de algunas mediciones ejemplares para ajustar los valores de las variables del modelo que dependen de las condiciones específicas del sistema observado. Un modelo particular que se derivó de esta manera entonces tiene validez solamente para el experimento en cuestión.

En la evaluación de riesgos de contaminación, un objetivo de la modelación es la estimación de valores que tomará un parámetro de interés en el futuro o en compartimientos ambientales de difícil alcance. Para alcanzar esta meta es indispensable el entendimiento de los procesos relevantes, el reconocer de sus factores de influencia y su consideración en las ecuaciones utilizadas a un grado que garantice una certidumbre aceptable con relación a la precisión del modelo.

1.3.2 Dimensionalidad y escala de procesos modelados

Cada proceso en un ecosistema avanza en un orden de velocidad específico que puede variar entre minutos hasta cientos de años. El efecto cuantitativo que tiene un cierto proceso en el destino ambiental de un xenobiótico depende de manera análoga de la escala espacial a la cual se observa. Las escalas espaciales que se consideran típicamente en este contexto, son las de la cuenca hidrográfica, de una parcela agrícola, de una columna experimental en laboratorio, de una muestra de volumen homogéneo, o a nivel molecular [RICHTER ET AL. 1996].

A escalas mayores, los procesos de transporte direccional tienen una alta relevancia para la distribución espacial de un compuesto, lo que se refleja en el modelo correspondiente con una dimensionalidad adecuada: Experimentos de columna se modelan típicamente con un modelo unidimensional, escalas mayores se modelan, según la necesidad, con modelos bi- o tridimensionales. Para escalas menores solamente se considera la difusión para el transporte de sustancias. En estos casos se utilizan modelos cerodimensionales, igual que para los procesos de transformación.

1.3.3 Modelación de procesos cerodimensionales

En estudios de degradación, los datos experimentales se presentan frecuentemente a través de valores de la vida media o del coeficiente de velocidad que se obtuvieron por un ajuste de la cinética de primer orden a las pautas de degradación observadas. Los

modelos de lixiviación actuales también consideran la degradación frecuentemente con cinéticas de primer orden, y la sorción tras emplear una isoterma de equilibrio instantánea [ESSINGTON 2004; JACOBSEN & BOSSI 1997; KLEIN 1995; LARSBO & JARVIS 2003; MILES & DORGE 1991]. Sin embargo, resultó que esta práctica es inadecuada en muchos casos como fue demostrado por BEULKE & BROWN [2001], FOMSGAARD [1997] y PIGNATELLO & XING [1996], entre otros.

DEGRADACIÓN

Varios autores propusieron modelos alternativos de degradación a partir de diversas dinámicas observadas y consideraciones conceptuales, incluyendo diferentes enfoques mecanicistas y empíricos. Un gran número de modelos se presenta o reseña en FOMSGAARD [1997], LIU & ZHANG [1986], RICHTER ET AL. [1996], SCHMIDT ET AL. [1985], SIMKINS & ALEXANDER [1984], y SCOW ET AL. [1986]. La variedad de enfoques numéricos refleja la variedad de los mecanismos de degradación y de las dinámicas que se observan en datos experimentales, y demuestra la dificultad de encontrar un modelo generalizado.

SORCIÓN

En el caso de la sorción, existe una variedad de modelos establecidos para la distribución de equilibrio entre la fase acuosa y la sorbida en función de la concentración. Estas isotermas se han presentado o reseñado por BEMBNOWSKA ET AL. [2003], ERDEM ET AL. [2004], GRATHWOHL & RAHMAN [2002], HO ET AL. [2002] e INGLEZAKIS [2007], entre otros. Sin embargo, la evidencia indica que los procesos de sorción y desorción no alcanzan el equilibrio dentro de las escalas de tiempo características para el transporte y la degradación de un soluto en sistemas edáficos. Por lo tanto, la suposición de un equilibrio instantáneo que se aplica con frecuencia resulta insatisfactoria en muchos casos [BALL & ROBERTS 1991; PIGNATELLO & XING 1996; BRUSSEAU & RAO 1989; MILLER & WEBER 1986].

También para la descripción numérica de la dinámica de sorción en sistemas edáficos se han propuesto varios modelos diferentes. Sin embargo, con la excepción de algunos modelos de lixiviación que incluyen términos para los efectos de temperatura y pH [KLEIN 1995; ŠIMŮNEK ET AL. 2008], el inconveniente de estos modelos y isotermas es que no consideran los factores ambientales de influencia, como la textura del suelo. Isotermas con variables que se derivaron experimentalmente son, por lo tanto, específicas para el montaje del experimento y la composición del sorbente utilizado. Una aplicación de tal isoterma a otros sistemas edáficos no tiene justificación si no se realizan monitoreos o estudios de sorción para un control o nuevo ajuste de los valores de las variables numéricas.

2. El proyecto de investigación del presente trabajo

A continuación y con base en lo que se ha presentado en el capítulo anterior, se formula la siguiente justificación, los objetivos, las hipótesis y los métodos del presente trabajo.

2.1 Justificación

Como se presentó anteriormente, el destino ambiental de un contaminante orgánico depende por una parte de las propiedades fisicoquímicas del compuesto y por la otra de las características del medio modelado. Correspondientemente, un proceso específico de degradación o sorción de este compuesto que ocurre en suelos o sedimentos, y que se puede observar en un experimento a escala del tipo batch o de columna, procede con una dinámica específica que está gobernada y limitada por ciertos factores de influencia ambientales y por las propiedades del compuesto.

Los parámetros de un modelo que representa un cierto proceso de este tipo entonces incluyen influencias del compuesto y otras ambientales, es decir de la composición del sistema y de sus propiedades. Sin embargo, para un análisis adecuado es apropiado, separar estas influencias en forma de parámetros que son específicos para el compuesto y otros que dependen exclusivamente de factores ambientales. Entonces, si se conocen los parámetros específicos para el compuesto y el impacto cuantitativo que tienen las propiedades ambientales de relevancia, se puede estimar la concentración del compuesto para un cierto momento en el tiempo a partir de datos de entrada que representan valores medidos de los factores de influencia ambientales, con una certidumbre geoestadística que depende de su heterogeneidad espacial. Para últimamente generar una selección de modelos generalizados que cumplen con estos requerimientos, hace falta identificar para cada compuesto de interés, cuales son los procesos relevantes y cuales sus mecanismos, y determinar los valores de los parámetros que dependen del compuesto.

2.1.1 Compuesto de interés: ETU

A pesar de que existen varios estudios sobre el destino ambiental y el comportamiento químico de EBDC's y de ETU, todavía no se entiende bien su destino ambiental, especialmente con respecto a los procesos de transformación fisicoquímica que determinan la lixiviación de ETU a través de suelos y sedimentos hacia los acuíferos [SALTMIRAS & LEMLEY 2000]. Eso se manifiesta en la discrepancia entre el pronóstico de bajo riesgo para una contaminación de aguas subterráneas con ETU por varios investigadores [CALUMPANG ET AL. 1993; IUPAC 1977; MILES & DOERGE 1991; PSD 2004; RHODES 1977], y las evidencias de contaminación encontradas en áreas agrícolas [FRAKES 1988; KOZEL 1992; NOTENBOOM ET AL. 1999; PSD 2004; ROHM&HAAS 2002/2003; SCHUETTE ET AL. 2005].

En el caso de las contaminaciones de aguas subterráneas con ETU en los Países Bajos [NOTENBOOM ET AL. 1999], los autores las atribuyeron a las aplicaciones de EBDC's en cultivos de papas y de flores. Especialmente en acuíferos someros pudieron establecer una correlación entre frecuencia y nivel de detecciones con la dosis en la que se aplicaron los plaguicidas y con el grado de vulnerabilidad de suelo. Sin embargo, por su baja solubilidad y relativamente alta sorción, una lixiviación directa de los EBDC's aplicados por flujo preferencial no es muy probable. Por lo tanto hace falta investigar exactamente cuales son los mecanismos que facilitan esta contaminación con ETU.

2.1.2 Utilidad del modelo propuesto para la evaluación de riesgo

Evaluando de forma ejemplar la situación en la zona platanera de Teapa con base en los datos anteriormente presentados, se puede esperar una aún mayor vulnerabilidad a una contaminación de aguas subterráneas, ya que la cantidad de EBDC's que se aplica en esta área excede a la usada en los Países Bajos con 60-80 kg/ha por año por un factor de tres a cuatro (Los datos del uso de fungicidas en los Países Bajos sugieren una aplicación de EBDC's de ≤ 20 kg/ha por año en cultivos de flores, con una dosis máxima permitida por aplicación de 2.475 kg i.a./ha [CBS 2009; RIEMENS ET AL. 2004].). Además los suelos son jóvenes, lo que resulta en bajos contenidos de materia orgánica y altos contenidos de arena en las áreas cerca de la sierra. Los canales de raíces y lombrices alcanzan profundidades de más de un metro, mientras el nivel freático del acuífero superior es somero (0.5-4m). Junto con una precipitación alta que supera por mucho la precipitación en las áreas monitoreadas, estas condiciones facilitan el transporte de EBDC's, y de ETU al subsuelo, lo que hace más probable una consecutiva lixiviación al agua subterránea [JOHANNESSEN ET AL. 1996].

Los factores principales a favor de una atenuación natural de ETU son la temperatura elevada y la humedad del clima trópico que pueden proporcionar una aceleración significativa de los procesos de degradación. Entonces, para una evaluación confiable del riesgo real, es indispensable entender mejor los compuestos en cuestión, sus propiedades fisicoquímicas y su comportamiento en el ambiente bajo diferentes condiciones. Eso aplica especialmente para los procesos de transformación fisicoquímica de ETU. Si se entienden los mecanismos y factores de influencia que gobiernan su atenuación natural, se puede estimar con mayor certidumbre el riesgo de una lixiviación de ETU, con base en información correspondiente de un área de interés.

2.1.3 Análisis numérico cerodimensional de datos experimentales

Una herramienta para entender el comportamiento fisicoquímico de una sustancia, y el impacto que tienen los diversos factores de influencia, es la aplicación de modelación numérica a resultados de experimentos que se realizaron bajo condiciones variables. Si el modelo puede representar los resultados de análisis con base en parámetros que determinan las condiciones del experimento, también permite hasta un cierto grado

deducir los mecanismos y dinámicas que dominan y limitan los procesos de transformación.

Con respecto al destino ambiental de ETU existe una gran variedad de estudios experimentales, pero ningún trabajo que presente un análisis que considere toda esta información en combinación. Tampoco se hizo un análisis completo con respecto a los factores de influencia y a una cuantificación de su efecto. En algunos estudios se utilizaron modelos para la presentación de los datos, pero con la excepción de pocos trabajos no se hizo un análisis numérico de los procesos investigados.

Los datos experimentales típicamente vienen de experimentos del tipo *batch*. El tipo de modelo más apropiado para simular estos datos es el modelo cinético cerodimensional, ya que en este tipo de experimento no ocurre transporte a través de flujo de agua, el cual induciría dimensionalidad al proceso observado. Sin embargo, como se presentó en el capítulo 1.3, el desarrollo de modelos generalizados, que además consideren todos los factores de influencia relevantes, para los procesos de degradación y sorción todavía está en progreso, así que en la actualidad no existen modelos adecuados para un análisis numérico como el intentado en este trabajo.

2.2 Objetivos

Con base en lo anterior, se formulan los siguientes objetivos para este trabajo.

Objetivo general

El objetivo general es generar una selección de modelos numéricos cinéticos generalizados para los procesos de transformación fisicoquímica de ETU en suelos.

Objetivos específicos

El objetivo general incluye los siguientes objetivos específicos:

1. Identificar los procesos de transformación fisicoquímica de ETU en suelos.
2. Determinar para cada proceso el mecanismo principal más probable.
3. Generar una selección de modelos
 - que reflejan numéricamente los mecanismos supuestos
 - que representan las dinámicas de los procesos de interés con una certidumbre aceptable.
4. Definir los factores ambientales de influencia relevantes, modelar su efecto cuantitativo e incluirlo en las ecuaciones a la extensión posible.
5. Aplicar los modelos a datos experimentales publicados de ETU y determinar los valores de los parámetros específicos para este compuesto.

2.3 Hipótesis

El presente trabajo quiere demostrar que a partir de un análisis cualitativo y cuantitativo de datos experimentales se puede adquirir conocimiento adicional sobre los mecanismos que subyacen al comportamiento observado, cuando se utiliza la herramienta de la modelación. Eso aplica tanto para sus dinámicas como para su magnitud en dependencia de factores de influencia, siempre y cuando los datos experimentales reflejen estas dependencias.

En el contexto de la simulación de procesos de transformación de contaminantes orgánicos en sistemas edáficos, además se postula que se puede superar la falta de aplicabilidad de modelos a condiciones diferentes de aquellas que sirvieron para calcular los parámetros del modelo respectivo, con una incertidumbre tolerable, cuando estos parámetros son relativamente independientes del sistema pero específicos para el compuesto. En este sentido se intenta contribuir al desarrollo de un modelo general para los procesos mencionados.

2.4 Métodos

Este proyecto se pretende a llevarse a cabo a partir de consideraciones teóricas y de un análisis de datos experimentales de ETU, considerando el impacto de los factores de influencia hasta donde los datos disponibles lo permiten. Los objetivos formulados anteriormente se van a realizar mediante las siguientes actividades:

1. Revisar la información publicada sobre las propiedades fisicoquímicas y el destino ambiental de ETU y sus compuestos parentales, los EBDC's.
2. Analizar esta información con respecto a los procesos de transformación fisicoquímica de ETU en medios ambientales, sus mecanismos, dinámicas y factores de influencia.
3. Desarrollar un modelo cinético cero-dimensional para cada uno de los procesos identificados de degradación y sorción que gobiernan el destino de ETU en suelos y sedimentos, considerando las dependencias de propiedades ambientales. Como el modelo cinético de primer orden se utiliza frecuentemente como modelo estandar para la simulación de procesos dinámicos de degradación y también a menudo para los de sorción, va a servir como medida para la calidad de los modelos desarrollados en este trabajo.
4. Aplicar estos modelos a datos experimentales publicados de ETU y determinar los valores de sus parámetros.

3. Etilentiourea (ETU)

Etilentiourea (ETU), o también imidazolidina-2-tiona, es un contaminante orgánico con amplia aplicación en procesos industriales que además se forma como producto intermedio de la degradación de EBDC's. Estructuralmente se trata de una molécula pentagonal cíclica, que representa una síntesis de etilendiamina con sulfuro de carbono. Su fórmula desarrollada se presenta en la Figura 3-1.

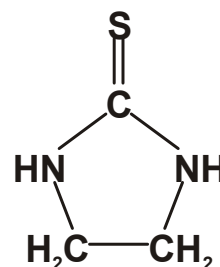


Figura 3-1: Estructura química de ETU.

Apariencia y aplicación. Como compuesto puro, ETU se presenta en forma de cristales aciculares de color blanco a pálido verde, sin olor o con un ligero olor a aminas [HSDB 2003a; IUPAC 1977]. Comercialmente está disponible como cristales blancos, polvo sólido, como dispersión en aceite, y encapsulado en una matriz de elastómeros compatibles. Se utiliza como agente intermedio en diferentes procesos industriales, como en la producción de antioxidantes, caucho, materiales de construcción, adhesivos, farmacéuticos, colorantes, cables, y alambres.

Contexto con EBDC's. Adicionalmente a estas aplicaciones industriales, es un producto de la fabricación y del procesamiento de EBDC's, y también se forma como metabolito durante su almacenamiento y después de su aplicación de este grupo de fungicidas [HSDB 2003a-d; IUPAC 1977; NTP 2005]. La cantidad de ETU presente en formulaciones comerciales de EBDC's varía de una muestra a otra, y corresponde al tiempo y a las condiciones (temperatura y humedad) del almacenamiento [IUPAC 1977; WHO 1988]. BONTOYAN & LOOKER [1973] determinaron en productos con contenidos iniciales de 0.02-2% ETU, contenidos entre 0.13 y 14.5% después de 39 días de almacenamiento a 49°C y 80% de humedad relativa. Formulaciones de diferentes fabricantes presentaron diferentes dinámicas de degradación, productos con manganeso y cinc formando la menor cantidad de ETU. LYMAN & LACOSTE [1975] determinaron el contenido promedio de ETU en 76 lotes de mancozeb fabricado en seis diferentes localidades a 0.07%. No se observó una formación significativa de ETU durante tiempos de residencia en tanques como son normales para el manejo de agroquímicos [WHO 1988].

La contaminación ambiental con ETU por actividades industriales puede alcanzar concentraciones puntuales significativas, como demuestra el ejemplo documentado por Rohm&Haas [2002/2003] que se presentó en la introducción de este trabajo, en el capítulo 1.1.3. Estas emisiones, aunque no despreciables, son escasas y limitadas en su distribución espacial. En contraste, la formación de ETU *in situ* a partir de EBDC's tras su aplicación agrícola resulta generalmente en menores concentraciones. Sin embargo, por la amplia distribución y frecuente aplicación de EBDC's en el mundo, resulta, integrado sobre área y tiempo, significativa la emisión de ETU como metabolito de estos fungicidas.

3.1 Compuestos parentales: Etilenbisditiocarbamatos (EBDC's)

La clase química de los etilenbisditiocarbamatos (EBDC's) representa un grupo de fungicidas con amplia aplicación y uso en todo el mundo. Se emplean para controlar aproximadamente 400 enfermedades micóticas en más que 100 cultivos. El mayor uso incluye uvas, papas, cítricos, manzanas, jitomate, melón y plátano [HURT ET AL. 2001].

Modo de acción. Los EBDC's son fungicidas no-sistémicas de amplio espectro con actividad preventiva. Actúan protegiendo en las superficies de plantas donde emplean su efecto fungicida en contacto con el hongo parásito [FERGUSON 2006; HAIDER & SCHÄFFER 2000; INFORMATION VENTURES 1995]. Se aplican para el tratamiento de hojas, de semillas y de tubérculos [HAIDER & SCHÄFFER 2000]. Por su modo de acción protectora es preciso aplicar EBDC's al follaje antes de una posible infestación y repetir los tratamientos periódicamente [INFORMATION VENTURES 1995].

3.1.1 Propiedades fisicoquímicas

Los EBDC's son complejos quelatos organometálicos con varios residuos de carbamatos. Se presentan sólidos y no cristalinos, y tienden a formar polímeros [HWANG ET AL. 2003]. Sus posibles estructuras moleculares se presentan en la Figura 3-2.

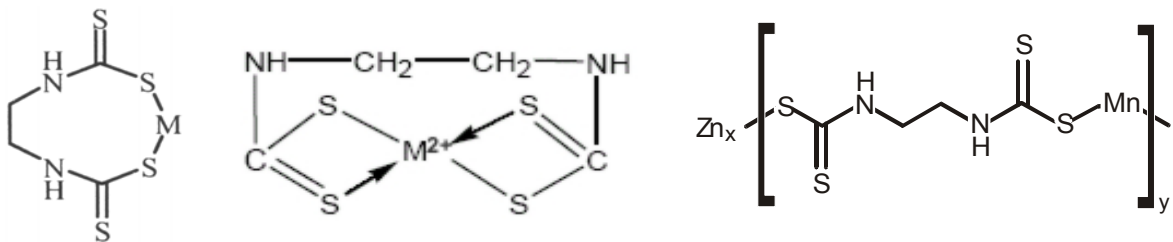


Figura 3-2: Fórmulas estructurales de EBDC's como molécula solitaria (dos perspectivas) y en su forma polimerizada de mancozeb ($x:y \approx 1:8$). M: Ión metálico de valencia 2+. Tomado de DOWNING [2000] y Xu [2000a], alterado.

Como catión M pueden funcionar el manganeso, el zinc, el sodio y el amonio [HURT ET AL. 2001; PAN UK 1998]. Sin embargo, los compuestos de EBDC's de mayor uso agronómico son mancozeb y maneb (catión: manganeso). Zineb (catión: cinc) presenta similitud estructural con mancozeb. Algunas características fisicoquímicas de estos compuestos se enlistan en la Tabla 3-1.

Los EBDC's aparecen generalmente como polvo, prácticamente inodoro, de color amarillo pálido, y tienen una presión de vapor despreciable. En agua presentan una baja a moderada solubilidad, y en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes son casi insolubles. Su reacción en agua es ligeramente alcalina por la disociación del catión metálico [ARS 1999; DOWNING 2000; EUC 2005a-b; HSDB 2003b-d; WHO 1988; XU 2000a].

Como se puede ver en la Tabla 3-1, hay una gran variabilidad en las solubilidades

acuosas reportadas. Como no se ha encontrado ninguna discusión al respecto, se hipotetiza que esta variabilidad se debe a la heterogeneidad de las condiciones experimentales, particularmente de la temperatura y del pH, y al grado de polimerización del producto utilizado. Además no queda claro, si se reportó el EBDC total, disociado o no, o solamente la fracción no disociada.

Tabla 3-1: Algunas propiedades fisicoquímicas de mancozeb, maneb y zineb.

parámetro	mancozeb	maneb	zineb
peso molecular [-]	271.3	265.31	275.75
presión de vapor [mm Hg]	$9.8 \cdot 10^{-8}$ (25°C)	$7.5 \cdot 10^{-8}$ (20°C)	$1.0 \cdot 10^{-7}$ (25°C)
solubilidad en agua [mg/l]	0.1–20 6.2 ppm (pH 7.5; 25°C)	6 216-230 ppm 259 (pH 5; 20°C) 178 (pH 7; 20°C) 257 (pH 9; 20°C)	0.07-10 1.2 (25°C)
log K_{ow}	1.33 (25°C)	1.8±0.1	0.77 (20°C)
constante de disociación pK_a	10.3 (25°C)	6.6 (25°C)	-
pH	-	8.90 (20°C)	-

Datos tomados de Xu [2000a], DOWNING [2000], ARS [1999], WHO [1988], EUC [2005a-b], HSDB [2003b-d].

3.1.2 Destino ambiental de los Etilenbisditiocarbamatos

Los EBDCs se aplican en México típicamente desde el aire con avionetas. Entonces, tras la aplicación, tienen contacto directo con plantas, suelo, superficies de cuerpos de agua, y piel. Durante la aplicación pueden ser inhalados por humanos y por animales vía la respiración.

Esta forma de aplicación permite varias rutas de transporte. La deriva de la aplicación puede trasladarse en la atmósfera con el viento. Tras precipitación del reactivo, otras rutas de transporte pueden ser con agua de lluvia o riego, como el lavado de plantas, el escurrimiento desde la superficie del suelo hacia cuerpos de agua superficiales, y la infiltración al suelo. La lixiviación a través del suelo está inhibida por procesos de sorción. Por su baja solubilidad y su alta sorción a partículas del suelo, la infiltración de EBDC's al suelo ocurre principalmente en forma suspendida, como flujo preferencial a lo largo de macroporos, galerías de lombrices de tierra y grietas [KAUPENJOHANN ET AL. 2008; REICHENBERGER ET AL. 2002].

Sorción

Los EBDC's se ligan moderadamente a fuertemente a suelos, y la desorción consecutiva es limitada [XU 2000a; DOWNING 2000]. No se encontró una tendencia significativa del coeficiente de reparto en función del pH [DOWNING 2000; EUC 2005a/b].

Coeficientes de distribución. Los valores K_d de la adsorción (48 h) de mancozeb se determinaron en 7.26-11.67 cm³/g para cuatro diferentes suelos, los valores correspondientes por la desorción (8 h) se hallan entre 35.93 y 77.88 cm³/g [XU 2000a]. Otra fuente reporta un K_d general de >4.5 cm³/g para mancozeb [EUC 2005a]. Los valores publicados del coeficiente de distribución normalizado al contenido en carbono orgánico, K_{co} , de diferentes EBDC's, varían considerablemente con valores entre 240 y 10,000 cm³/g [ARS 1999; EUC 2005a/b], lo que puede indicar una baja contribución del reparto en la materia orgánica a la sorción total bajo las condiciones de estos estudios.

Movilidad en suelo. La movilidad de EBDC's en suelos es baja a mediana y varía considerablemente en dependencia del compuesto y del tipo de suelo. HELLING ET AL. (1974) investigó la movilidad de algunos EBDC's en diferentes tipos de suelos con placas de cromatografía en capa fina (CCF). Generalmente, los EBDC's tienen mayor movilidad en suelos arenosos y mojados que en suelos secos o suelos con alto contenido de materia orgánica. El Nabam ($M = 2Na^+$) presentó mayor movilidad que el maneb, y el zineb resultó ser prácticamente inmóvil. Los valores del R_f , que reflejan la movilidad de un compuesto en suelos en una escala de cero a la unidad, para una aplicación de 1 µg de EBDC se enlistan en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2: Valores R_f de EBDC's y ETU en diferentes suelos. Los valores en paréntesis se calcularon a partir de otros datos [HELLING ET AL. 1974].

Suelo (% M.O, CRA %)	R_f (nabam)	R_f (maneb)	R_f (zineb)	R_f (ETU)
franco arenoso <i>Norfolk</i> (0.14, 6.5)	0.48	0.42	0.15	0.96
franco arenoso <i>Lakeland</i> (0.90, 8.5)	0.00(0.35)	0.00(0.26)	0.16	1.00
franco arcillo limoso <i>Hagerstown</i> (2.50, 25.8)	0.22	0.22	0.10	0.96
franco arcillo <i>Barnes</i> (6.9, 28.5)	0.14	0.14	0.08	0.83
<i>Celeryville</i> muck (90.4, 113)	0.00	0.00	0.00	0.61

Lixiviabilidad en suelo. El resultado de HELLING ET AL. (1974) con respecto a la movilidad en suelos se ha confirmado en varias investigaciones de la lixiviabilidad de EBDC's, reportadas por CALUMPANG ET AL. [1993], LYMAN & LACOSTE [1975], NASH & BEALL [1980], PSD [2004] y EUC [2005a]. Los experimentos se realizaron con una o dos aplicaciones de un EBDC a diferentes tipos de suelo en columnas o en cámaras de microagroecosistemas cultivados con jitomate, con uno o dos eventos de riego y una duración del experimento entre 12 y 156 días. Estos estudios indican que la mayoría

(> 80%) de la cantidad aplicada del EBDC permanece en los 2.5 centímetros superiores del suelo, y solamente en una ocasión, en el caso de un suelo franco arenoso, se infiltró una fracción de aproximadamente 0.4 a mayores profundidades. Sin embargo, no se encontraron estudios que investiguen la dependencia de la profundidad de infiltración del número de repeticiones de la aplicación o de la magnitud y repetición del riego.

Degradación

Los EBDC's resultan ser inestables en la presencia de humedad y en sistemas bioactivos [WHO 1988]. Tras la aplicación, los EBDC's se degradan formando varios metabolitos no-metálicos. Su modo de degradación es complejo, y los mecanismos exactos de reacción permanecen aún sin ser completamente entendidos [KONTOU ET AL. 2004; WHO 1988]. En medios ambientales se identificaron los mecanismos de la hidrólisis, oxidación y degradación microbiana. Varios estudios indican que la exposición a la radiación solar, con o sin presencia de humedad, no tiene efecto en la dinámica de la descomposición de EBDC's ni en la formación de sus metabolitos [EUC 2005a/b; DOWNING 2000; XU 2000a].

MECANISMOS

En ausencia de humedad, los EBDC's resultan estables, y no se presentan reacciones redox [XU 2000a]. Sin embargo, en contacto con humedad, el característico catión metálico, o la unidad catiónica equivalente, se disocia rápidamente de acuerdo con el pKa respectivo (Tabla 3-1), así que los diferentes EBDC's pueden tratarse como iguales para el consecutivo metabolismo [EDWARDS ET AL. 1991; PSD 2004; WHO 1988; XU 2000a]. Éste procede por diferentes caminos metabólicos en dependencia del pH, de la temperatura, del potencial redox y de la composición química del dominio. Se realiza mediante la oxidación, y a través de la asociación o disociación de protones, de agua o de hidróxido, en combinación con la eliminación de grupos de sulfuro de carbono, de sulfuro de carbonilo, de ácido sulfhídrico, o de azufre, y resulta en varios productos secundarios y consecutivos [ALDRIDGE & MAGOS 1978; PSD 2004; WHO 1974; WHO 1988; XU 2000a].

Las principales vías de degradación incluyen la formación de ETU y etilendiamina (EDA) a través de los productos intermediarios de disulfuro de etilentiuram (ETD), etilen diisotiocianato (EDI) y 2-amino-etilenditiocarbamato, en dependencia de las condiciones del sistema [BONTOYAN & LOOKER 1973, HWANG ET AL. 2001/2002/2003, HYLIN 1973; KONTOU ET AL. 2004; MARSHALL 1977, PSD 2004; SALTMIRAS & LEMLEY 2000, WHO 1988; XU 2000a]

Condiciones oxidantes. Según estos autores, se favorece en ambientes oxidantes y a pH neutro la formación de ETD a partir de la oxidación del anión etilen-bisditiocarbámico. El ETD a su vez puede producir EBIS bajo la eliminación de ácido sulfhídrico, o ETU bajo la eliminación de azufre y sulfuro de carbono. El EBIS resulta relativamente estable, particularmente en condiciones no reductoras [JORDAN & NEAL 1979], pero puede

últimamente degradarse para formar ETU o EDA bajo la eliminación de azufre y sulfuro de carbonilo [Xu 2000a]. Este último se produce más en la reacción a EDA y reacciona con agua a dióxido de carbono y ácido sulfhídrico, por lo que el EDA es favorecido a pH alcalino y ETU en condiciones más ácidas. Estas secuencias de oxidación se presentan en la Figura 3-3.

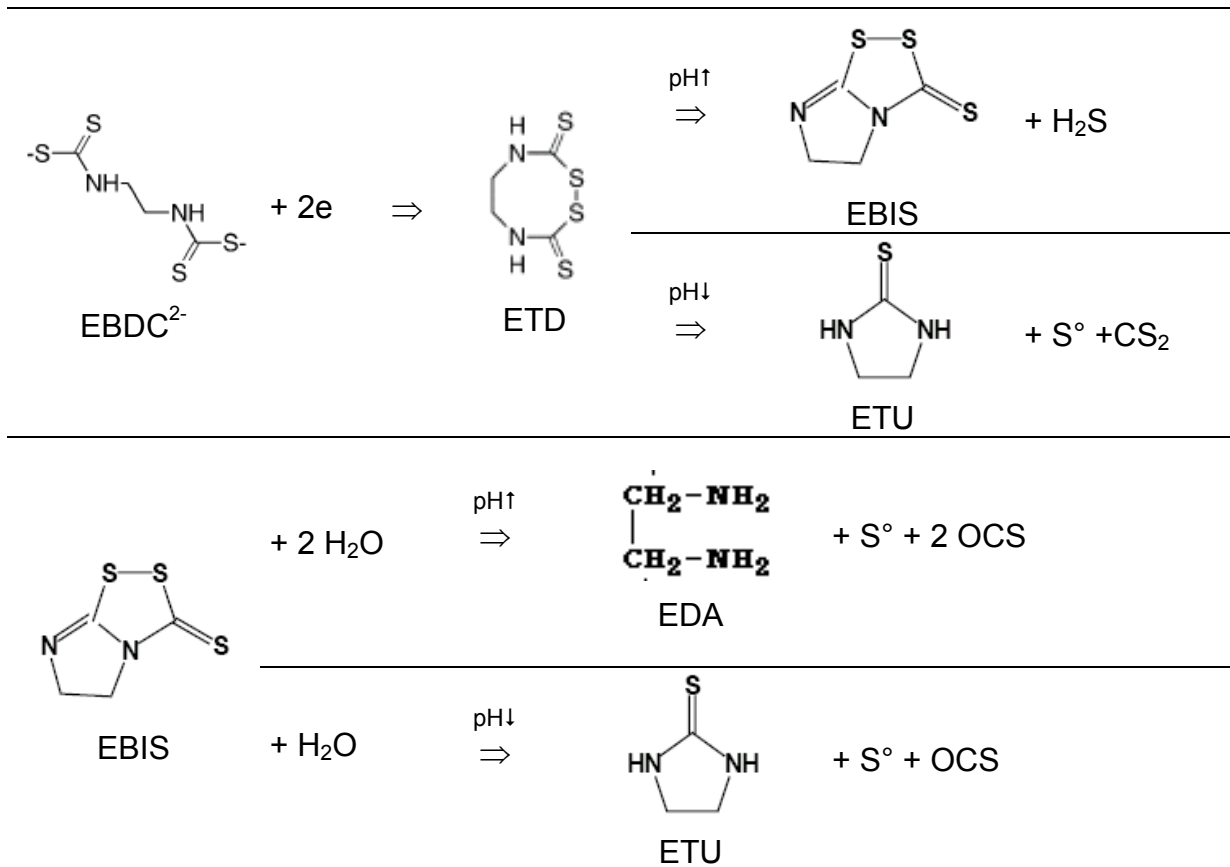


Figura 3-3: Vías principales de la degradación abiótica de EBDC's bajo condiciones oxidantes. Basado en HYLIN [1973], JORDAN & NEAL [1979] y XU [2000a].

Condiciones ácidas. A valores de pH bajos y falta de oxígeno, el EBDC dianión hidroliza, vía la reacción con un protón y bajo la eliminación de sulfuro de carbonilo, a 2-amino-etilenditiocarbamato, el cual puede reaccionar con otro protón a EDA y sulfuro de carbono, o a ETU y ácido sulfhídrico (Figura 3-4). En este caso se favorece ETU bajo condiciones menos ácidas, y EDA bajo aquellas más ácidas. Como los subproductos de la formación a ETU reaccionan ácidos, se va, en un sistema cerrado, a aumentar paulatinamente la formación de EDA en relación con la de ETU en el transcurso del proceso.

Condiciones alcalinas. KONTOU ET AL. [2004] postulan con base en sus resultados experimentales, que a pH alcalino se favorece otro mecanismo de hidrólisis, el cual promueve la formación de EDI bajo eliminación de ácido sulfhídrico. El EDI entonces

puede reaccionar a EDA o ETU bajo la eliminación de sulfuro de carbonilo en la misma relación como en la descomposición de EBIS (Figura 3-5).

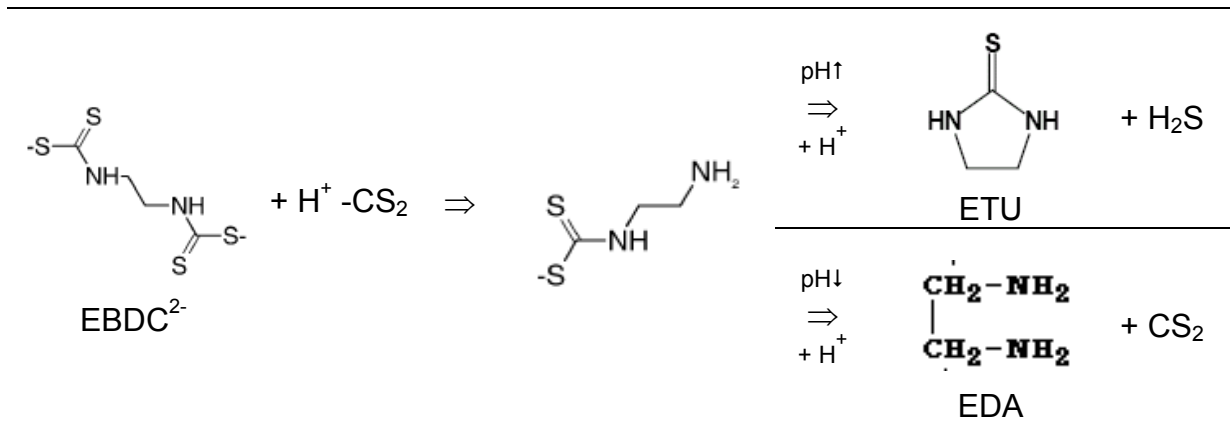


Figura 3-4: Vías principales de la degradación abiótica de EBDC's bajo condiciones ácidas. Basado en KONTOU ET AL. [2004].

Cabe mencionar que las reacciones químicas presentadas en la Figura 3-3 a Figura 3-5, solamente consideran los metabolitos principales. En realidad, estas vías de degradación son considerablemente más complejas e incluyen otros intermediarios y metabolitos. Además pueden proceder combinaciones de los mecanismos presentados en lo anterior en sistemas oxigenados que presentan condiciones que se desvían de un pH neutro.

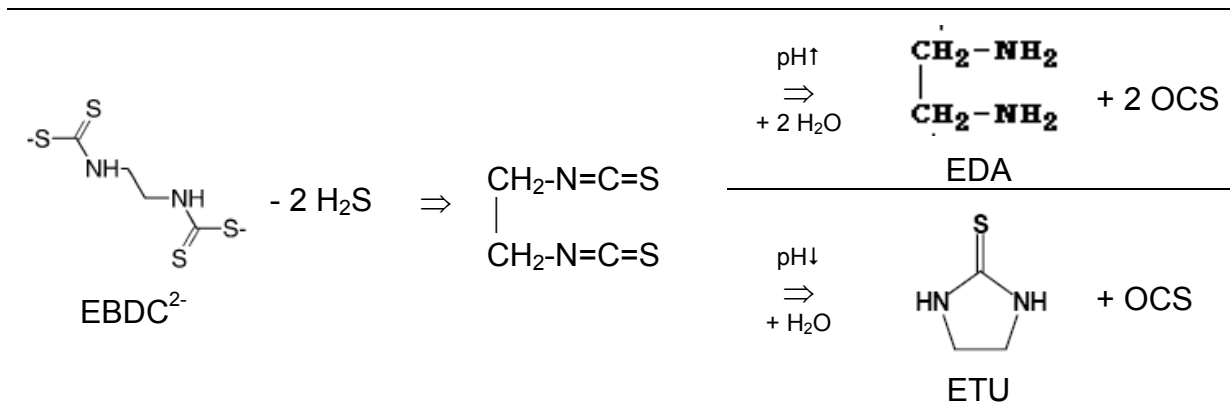


Figura 3-5: Vías principales de la degradación abiótica de EBDC's a condiciones alcalinas. Basado en KONTOU ET AL. [2004].

Biodegradación. Por lo general, la actividad microbiana se inhibe por los EBDC's, pero este efecto disminuye después de aplicaciones repetitivas [DONECHE ET AL. 1983; PSD 2004]. Sin embargo, algunas especies de bacterias no son afectadas y otras pueden crecer en EBDC's, como bacterias del genus *Bacillus* (familia *Bacillaceae*) y microbios celulolíticos anaerobios no identificados [DONECHE ET AL. 1983]. También *Pseudomonas spp.*, bacterias celulolíticas Gram negativas del grupo de las proteobacterias, se

reportaron a catalizar la hidrólisis de EBDC's [HAIDER & SCHÄFFER 2000]. Como microorganismos involucrados en la degradación de EBDC's se identificaron además *Pseudomonas fluorescens*, *Arthrobacter sulfureus*, *Microbacterium lacticum*, *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae*, y *Aspergillus niger* [WHO 1988; DONECHE ET AL. 1983; HAIDER & SCHÄFFER 2000; PURANIK & KANEKAR -]. En general, los microorganismos edáficos catalizan varias reacciones del metabolismo de los EBDC's. Se demostró que convierten EBIS a ETU, una reacción que, según HYLIN [1973] y WHO [1988], no procede con preferencia en agua. También promueven la mineralización completa del fungicida: Solamente en suelos no esterilizados, la degradación de EBDC's produce dióxido de carbono [LYMAN & LACOSTE 1975]. También otros productos de degradación solamente se forman en presencia de enzimas de microorganismos o de plantas, como la base de Jaffa, 2-imidazolina, glicina sulfato, sulfuro y hidantoína [DOWNING 2000; WHO 1988; XU 2000a].

PARÁMETROS DE INFLUENCIA

Dependencia de la temperatura. La velocidad de hidrólisis presenta una dependencia de la temperatura que obedece la *ecuación de Arrhenius*, con una energía de activación aparente E_a de 36 KJ/mol para maneb a pH 4 [KONTOU ET AL. 2004]. También la fracción de ETU entre los productos de degradación aumenta significativamente al incrementarse la temperatura [KONTOU ET AL. 2004; WATTS ET AL. 1974].

Potencial redox. Según HWANG ET AL. [2001; 2002], la presencia de oxidantes, como ozono, ácido peracético, cloro o dióxido de cloro aumenta significativamente la hidrólisis de EBDC's. Eso coincide con Hylin [1973], quien restablece, que la oxidación inicial es un paso esencial para la consecutiva degradación a pH neutro, cuya velocidad entonces depende de la presencia de oxidantes.

Dependencia del pH. De acuerdo con los mecanismos principales de la degradación química, HWANG ET AL. [2001] y ARS [1999] reportan mayor estabilidad de mancozeb contra la hidrólisis a pH 7.0 en comparación con pH's 4.6 (5.0) y 10.7 (9.0). El pH también tiene efecto en la preferencia en la formación de los diferentes metabolitos y en la velocidad de su consecutiva descomposición. Eso aplica particularmente a la producción de EBIS, de EDA y de ETU. MARSHALL [1977] reportó que bajo condiciones ácidas, los productos principales son EDA y sulfuro de carbono, mientras en condiciones neutras y alcalinas, se promueve la formación de ETU. Lo último también se confirmó por KONTOU ET AL. [2004].

Dependencia de la composición de solución. También existe dependencia de la composición del medio. Sin embargo, se encontró al respecto solamente un estudio no publicado del año 1985 que reporta un aumento de la velocidad de la hidrólisis de zineb por la presencia de cobre disuelto PSD [2004].

Actividad microbiana. En un estudio de DONECHE ET AL. [1983] que compara la degradación de mancozeb en suelos esterilizados y no esterilizados, la biodegradación abrevió la semivida de aproximadamente 15 a 5 días. XU [2000a] reporta una semivida

aproximada de mancozeb en suelo de <2 días bajo condiciones aerobias y de 8 días bajo condiciones anaerobias. No se encontraron estudios que relacionen en forma directa algún parámetro que refleje la actividad microbiana con la velocidad de degradación de EBDC's.

DISIPACIÓN DE CAMPO

Los valores de semivida reportados para la disipación de campo de EBDC's varían entre <2 y 139 días [ARS 1999]. Esta enorme variabilidad se debe, aparte de los diferentes métodos, condiciones experimentales y materiales que se utilizaron en los estudios, al hecho que algunos valores se refieren al compuesto madre mientras otros a la suma del EBDC y de sus metabolitos o a la mineralización del EBDC. Ejemplos de valores se hallan entre 3 y 7 días para mancozeb [BLAZQUEZ 1973; DONECHE ET AL. 1983], 36(23) días para maneb (zineb) y sus metabolitos medidos como EDA [NASH & BEALL 1980], aproximadamente 38 días para el total de metabolitos [RHODES 1977], y 50(90) días para la mineralización a óxido de carbono de 20(10) µg mancozeb/g suelo [IUPAC 1977; PSD 2004].

3.1.3 Formación de ETU

De acuerdo con lo anterior, la cantidad de ETU formada por degradación de EBDC's depende de la estabilidad del compuesto original y de las condiciones fisicoquímicas del ambiente [IUPAC 1977]. En resumen, los mecanismos que llevan a la formación de ETU todavía no están comprendidos por completo. Sin embargo, varias hipótesis se han adelantado que proponen la formación de ETU del EBCD anión, vía 2-amino-etilenditiocarbamato, ETD, EBIS, o EDI [KONTOU ET AL. 2004; PSD 2004; WHO 1974; WHO 1988].

La formación de ETU a partir de EBIS procede a través de la reducción del enlace disulfuro, con una disociación subsecuente de sulfuro de carbono [WHO 1988]. Esta conversión ocurre en presencia de compuestos reductores, por ejemplo después de adición de sustancias como cisteína, glutatión, o ácido ascórbico [WHO 1988]. También ciertos microorganismos tienen la capacidad de transformar el EBIS rápidamente a ETU [WHO 1988].

El mecanismo para la transformación de EDI a ETU, como se propuso por KONTOU ET AL. [2004], procede a través de la adición irreversible de un hidróxido al átomo de carbono de un grupo isotiocianato y su transformación a un grupo monotiocarbamato. Después de la eliminación de un sulfuro de carbonilo, el amino formado puede reaccionar además con el segundo grupo isotiocianato, produciendo ETU. En el mismo estudio, la producción de ETU resultó menor a pH 4 que a pH 9, y también ENGST & SCHNAAK [1974] reportaron que el ácido etilenbisditiocarbamático rápidamente produce ETU bajo condiciones altamente alcalinas (pH 10.5), así que en general se puede decir, que la selectividad de la hidrólisis de EBDC's hacia ETU aumenta con la temperatura y con el pH [KONTOU ET AL. 2004].

HWANG ET AL. [2001] estudiaron la conversión hidrolítica de mancozeb a ETU a 21°C y a valores de pH de 4.6, 7.0 y 10.7. Se determinaron las concentraciones de EBDC y de

ETU después de 5, 15, 30 y 60 minutos de reacción. Para todos los tiempos de reacción la conversión relativa a ETU fue máxima a pH 7.0, seguida a la de pH 10.7, y mínima a pH 4.6, y el rendimiento total también tuvo su máximo a pH 7.0. Para cada pH, el valor máximo de ETU se midió a 15 min. Correspondientemente, la conversión de mancozeb a ETU, después de 15 min, se determinó como 0.74% para pH 4.6, 1.10% para pH 7.0, y 0.95% pH 10.7.

3.2 Destino ambiental de ETU

En la mayoría de los casos, el ETU llega al medio ambiente tras aplicaciones de EBDC's, directamente como impureza del fungicida y como producto de degradación. Entonces se puede trasladar en el aire como deriva de aplicación, y se puede formar por descomposición del compuesto parental de acuerdo con sus vías de transporte en el aire, en las superficies de suelo y plantas, y en cuerpos de agua y suelo. En todos estos compartimientos ambientales está sujeto a consecutivos mecanismos de transformación fisicoquímica y a subsecuentes procesos de transporte.

3.2.1 Propiedades fisicoquímicas

ETU es un compuesto polar y estable bajo condiciones normales, particularmente contra la hidrólisis y el calor. Presenta una baja presión de vapor y tiene alta solubilidad acuosa. En metanol, etanol, glicol, piridina, ácido acético, y nafta resulta moderadamente soluble y prácticamente insoluble en acetona, éter, cloroformo, y benceno [HSDB 2003a; IUPAC 1977; NTP 2005; PSD 2004]. Algunas propiedades fisicoquímicas de ETU se enlistan en la Tabla 3-3.

Disociación en agua. WALTER ET AL. [1956] reportan un pK_a de 2.7, lo que indica un comportamiento básico de ETU [KONTOU ET AL. 2001]. Al mismo tiempo exhibe, según MEIRING & DE JONG [1994], propiedades ácidas a valores de $pH > 10$, debido a una tautomería ceto-tiol. Sin embargo, BG CHEMIE [1995] reporta un pH de 4.9 para una concentración de ETU de 100 g/l, lo que coincidiría mejor con un pK_{a2} menor de 10, cerca de 7.

3.2.2 Procesos de transporte

En este contexto se refiere con "procesos de transporte" a aquellos procesos macroscópicos que facilitan el traslado de ETU entre y dentro de los compartimientos ambientales de la atmósfera, cuerpos de agua, suelos y plantas. Basado en valores relativamente bajos de los coeficientes de distribución K_d y K_{co} , se supone que el ETU no se adsorbe a un grado significativo a sedimentos y sólidos suspendidos en cuerpos de agua o en la atmósfera [HSDB 2003a; WHO 1988]. Las rutas principales de transporte entonces son el movimiento con y en el agua.

Tabla 3-3: Algunas propiedades fisicoquímicas de ETU, tomadas de BG Chemie [1995], IFA [2010], HSDB [2003a], IUPAC [1977] y Xu [2000b].

fórmula molecular empírica	C ₃ -H ₆ -N ₂ -S
peso molecular [-]	102.16
punto de fusión	192–204°C
presión de vapor [mm Hg]	< 1 (20°C) 5.01·10 ⁻³ mm Hg (25°C)
constante de Henry	3.4·10 ⁻⁷ atm m ³ /mol
absorción de irradiación máxima	235 nm (en alcohol como solvente)
solubilidad en agua	18,966 ppm (20°C) 20,000 ppm (30°C) 90,000 ppm (60°C) 440,000 ppm (90°C)
pH	4.9 (100g/l)
log K_{ow}	-0.66 – -0.85
K_d	0.03 – 0.12 (2h) 0.51 – 1.13 cm ³ /g (48h)
K_{co}	6.5 1.9 – 6.0 34 – 142 cm ³ /g

Volatilización. Por la baja constante de Henry que presenta ETU, no se considera la volatilización desde superficies de suelos húmedos o cuerpos de agua como proceso importante en el destino ambiental [HSDB 2003a].

Movilidad en suelos. La movilidad de ETU en suelos y su tendencia a lixiviarse fue investigada por HELLING & THOMPSON [1974], NASH & BEAL [1980] y CALUMPANG ET AL. [1993]. HELLING & THOMPSON [1974] determinaron en sus experimentos con placas CCF (cromatografía en capa fina) de suelo los valores promedio de R_f para tres suelos arenosos o limosos entre 0.96 y 1.00, 0.83 para un suelo franco arcillo y 0.61 para un suelo rico en materia orgánica humificada (Tabla 3-2). A pesar de que la atenuación de ETU por procesos de sorción aparentemente es muy baja en suelos mojados, se inmoviliza cuando se seca el suelo antes del ensayo de lixiviación. Estos resultados indican que el ETU generalmente es bastante móvil en suelos mojados, mientras no contengan contenidos de materia orgánica o de arcilla altos [Xu 2000b]. Eso concuerda con los resultados de NASH & BEALL [1980], que obtuvieron en sus experimentos con maneb y zineb en cámaras de microagroecosistemas con plantas de jitomate cultivadas en un perfil de 15 centímetros de franco arenoso *Galestown* (pH 6.7; M.O. 5.2%; contenido de agua: 15.6% a $\frac{1}{3}$ bar tensión). Los fungicidas fueron rociados en los cultivos a los días 56 y 86 del ensayo a 2 kg/ha de ingrediente activo (marcado con ¹⁴C

en la segunda aplicación), en los días 71 y 98 se irrigó por aspersión. En la primera medición no se detectó ningún ETU en el lixiviado del suelo. Sin embargo, en el día 98 se encontraron en el sistema tratado con maneb (zineb) $0.35 \pm 0.26 \mu\text{g/l}$ ($0.34 \pm 0.49 \mu\text{g/l}$) de ETU total, y $0.26 \mu\text{g/l}$ ($0.16 \mu\text{g/l}$) de ETU marcado con ^{14}C . En otro experimento de lixiviación a través de columnas de suelo tipo franco arcillo limoso y bajo condiciones de campo en las Filipinas, se detectó ETU hasta una profundidad de 8 cm durante 14 días después de una aplicación de mancozeb [CALUMPANG ET AL. 1993].

Absorción por raíces. A diferencia de los EBDC's, el ETU es absorbido por raíces y transferido hasta el tejido foliar, y finalmente metabolizado por las plantas [IUPAC 1977; WHO 1988]. RHODES [1977] estudió la absorción de ETU, maneb y de sus productos de degradación por plantas de jitomate: Después de una semana y a las condiciones experimentales empleadas, no encontró niveles de ETU detectables en las plantas, pero hasta un 0.37 ppm del ^{14}C aplicado (calculado como ETU).

3.2.3 Sorción

En general, el ETU se sorbe débilmente a suelos y diferentes tipos de arcillas. En estudios de sorción con 2 h de tiempo de equilibración, MILES & DOERGE [1991] determinaron en tres suelos diferentes, coeficientes de sorción K_d entre 0.03 y 0.12. A varios materiales de arcilla (Fe_2O_3 , illita, montmorillonita, y caolinita), el ETU se sorbió muy débilmente con un K_d entre 0.01 y 0.02, la sorción a bentonita destacó con un K_d de 0.11.

FOMSGAARD [1997] midió coeficientes de la misma magnitud en suelos de diferentes profundidades, con valores entre 0.04 y $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ después de 16 h de equilibración. Los coeficientes determinados en los dos estudios presentan una correlación positiva con el pH, con el contenido de materia orgánica, y con el contenido de arcilla.

XU [2000b] cita un estudio de sorción de ETU no publicado del año 1987, realizado por ROHM & HAAS COMPANY, un productor de EBDC's, en el cual el coeficiente de adsorción se determinó en 0.71 en arena *Georgia* (M.O. 0.9%, pH 5.7), en 0.67 en franco arenoso *Georgia* (M.O. 2.8%, pH 5.9), en 1.13 en franco limoso *Pennsylvania* (M.O. 3.5%, pH 6.4), y en 0.51 en franco arcillo *Mississippi* (M.O. 2.5%, pH 7.4). Estos valores también indican una adsorción débil de ETU al suelo, pero son casi un orden de magnitud más altos que los resultados de MILES & DOERGE [1991] y de FOMSGAARD [1997]. Según XU [2000b], no presentan correlación con el contenido de arcilla y solamente baja correlación con el contenido de materia orgánica. El tiempo de equilibración no se reportó.

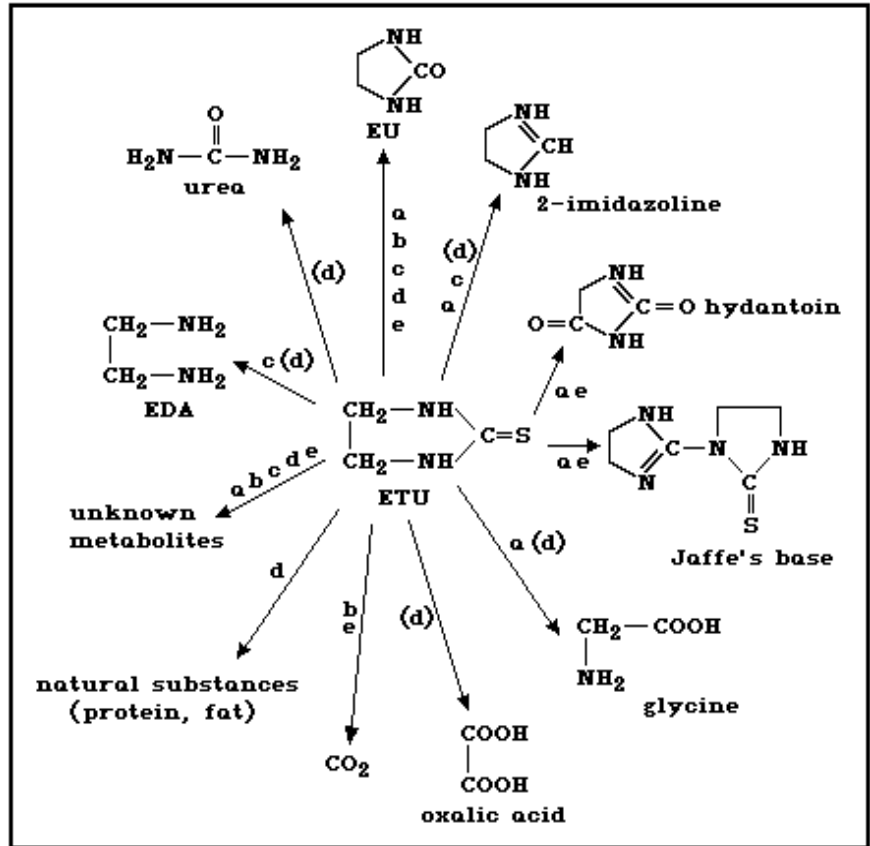
3.2.4 Procesos de degradación

El ETU es un compuesto relativamente estable en ausencia de catalizadores. Sin embargo, se han encontrado evidencias de una moderada hasta rápida descomposición en sistemas bióticos y abióticos, según el caso [IUPAC 1977; XU 2000b].

Metabolitos

El paso inicial en la trayectoria metabólica de ETU es su oxidación para formar EU. [IUPAC 1977; WHO 1988]. EU, a su vez, es aún más estable que ETU, y en suelos esterilizados en autoclave es el producto final de la degradación de ETU [IUPAC 1977]. Sin embargo, bajo condiciones biológicas o en presencia de fotosensibilizadores activados se transforma consecutivamente en otros metabolitos [IUPAC 1977]. La Figura 3-6 presenta los productos identificados de la degradación de ETU en diferentes ambientes.

Figura 3-6: Productos de reacción de ETU identificados en sistemas biológicos y no-biológicos. a: fotodescomposición; b: oxidación química; c: en plantas; d: en animales; e: en suelo. Tomado de WHO [1988], basado en IUPAC [1977].



Según KAUFMAN & FLETCHER [1973], el ETU se degrada en suelos bioactivos a dióxido de carbono y otros cuatro productos, de los que dos se identificaron como la base de Jaffe (como producto intermedio), y como hidantoína [IUPAC 1977]. A través de catálisis fotoquímica, el EU se oxida a al menos ocho productos secundarios (de los que se identificaron glicina y la base de Jaffe) y, finalmente, a dióxido de carbono [CRUICKSHANK & JARROW 1973; ROSS & CROSBY 1973].

Hidrólisis

Debido a una falta de grupos funcionales hidrolizables, el ETU es estable a la hidrólisis bajo condiciones estériles [DOWNING 2000; HSDB 2003a; HWANG ET AL. 2001; KONTOU ET AL. 2004; WHO 1988; Xu 2000b]. CRUICKSHANK & JARROW [1973] observaron que no se presentó cambio alguno en la concentración de ETU al 1% después de tres meses bajo diferentes condiciones que incluyeron valores de pH de 5, 7, y 9, agua destilada, y

temperatura ambiente o de 90°C. Se concluyó de estos experimentos que la simple hidrólisis no puede contribuir a la disipación de ETU en el medio ambiente.

Oxidación

La oxidación de ETU a EU solamente procede en presencia de un catalizador. En agua destilada esta reacción no ocurre y ETU permanece intacto [CRUICKSHANK & JARROW 1973; ROSS & CROSBY 1973]. Bajo luz ultravioleta y en presencia de oxígeno, la degradación oxidativa de ETU procede lentamente, pero se puede acelerar considerablemente en presencia de fotosensibilizadores activados. Sin embargo, en ausencia de oxígeno, ETU permanece estable a la fotodegradación [CRUICKSHANK & JARROW 1973; ROSS & CROSBY 1973].

La formación de EU a través de una oxidación de ETU también procede en sistemas edáficos [IUPAC 1977; WHO 1988]. En estudios de degradación de ETU en suelos esterilizados, resultó su oxidación a EU significativamente más lenta en comparación con aquella en suelos bioactivos, y frecuentemente incompleta. Además, a diferencia de suelos bioactivos, no se observó una descomposición consecutiva de EU, así que éste quedó como producto final [Kaufman & Fletcher 1973; Jacobsen & Bossi 1997; Miles & Doerge 1991].

MILES & DOERGE [1991] obtuvieron los siguientes resultados de sus experimentos de degradación de ETU en suelos y aguas con diferentes aditivos:

- En presencia de sólidos de suelo, la adición de hierro (III) aumenta la degradación abiótica de ETU significativamente (hasta 200 veces).
- Azida y el ión de manitol inhiben la degradación de ETU.
- Se requiere oxígeno molecular para la oxidación, ya que la purgación de suelos con nitrógeno disminuye la degradación de ETU significativamente.
- Superóxido dismutasa y catalasa tienen efecto mínimo en la oxidación de ETU.

Con base en estos resultados, MILES & DOERGE [1991] proponen para el proceso que lleva a la oxidación de ETU, un mecanismo que incluye el radical de hidroxilo. Por la falta de efecto por dismutasa y catalasa, y el hecho que el efecto del hierro solamente se aplica en presencia de sólidos de suelo, sugieren que las reacciones que producen los radicales de hidroxilo ocurren en superficies de sólidos edáficos, y no en solución libre. El mecanismo propuesto procede con una quelación del hierro(III) por grupos funcionales en superficies edáficas, reducción del complejo a formar hierro(II) por donadores de electrones no identificados, y una reacción subsecuente con oxígeno molecular a generar radicales de hidroxilo, el oxidante final, de acuerdo con la ecuación 3-1.



El hierro(II) consumido en esta reacción entonces se restituye otra vez bajo el efecto catalizador de las superficies de sólidos de suelo, postulado por los autores.

Dinámica. JAMES ET AL. [1995] mostraron que la oxidación de ETU por radicales hidroxilos sigue una cinética de primer orden. Además depende su velocidad del pH en el sentido de que es más lenta a pH neutro que a pH 5 o 9.

Fotodegradación

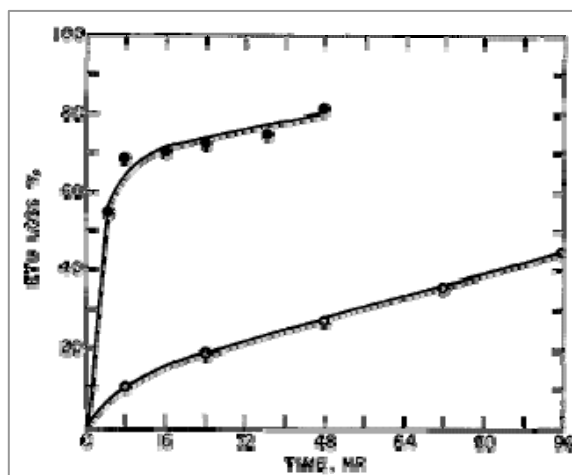
La IUPAC [1977] considera la fotooxidación como la reacción degradativa de mayor importancia para ETU en superficies de plantas y en cuerpos de agua superficiales. Sin embargo, el ETU mismo no se considera como absorbente de energía apreciable en el rango de la luz solar, ya que su absorbancia máxima se halla en 235-240 nm [HSDB 2003a], lo que queda abajo del límite efectivo inferior de longitud de onda de la radiación solar (aproximadamente 280-300 nm).

Aire. En fase de vapor, el ETU se degrada en la atmósfera a través de una reacción con radicales hidroxilos, producidos en reacciones fotoquímicas, con una semivida estimada de 2 h, por lo que no se considera su destino atmosférico como relevante para la evaluación de un riesgo de contaminación ambiental con ETU [HSDB 2003a].

Agua. ROSS & CROSBY [1973] no detectaron pérdida ninguna de ETU en agua desionizada a concentraciones desde 0.5 hasta 50 mg/l y después de 24 h en un fotoreactor de laboratorio o expuesto a la luz solar. CRUICKSHANK & JARROW [1973] a su vez encontraron una pérdida insignificante de <5% en solución acuosa después de 24 horas bajo irradiación ultravioleta (300 nm y 350 nm) a una intensidad de 1900 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, y una pérdida de 33% después de 15 días bajo una irradiación de >280 nm y 3300 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. RHODES [1977] investigó la descomposición de ETU bajo la luz de una lámpara de vapor de mercurio. Después de 6 horas se había descompuesto >99% del ETU. No se reportaron las longitudes de onda que emitieron las lámparas utilizadas, pero como algunas lámparas de este tipo emiten luz alrededor de 250 nm [LIDE 2009], se podría explicar la discrepancia con los demás estudios con una absorción directa de la radiación electromagnética por ETU.

Adsorbido. Adsorbido a un sustrato sólido como gel de sílice, ETU resulta menos estable a la fotodegradación y respondió a la irradiación ultravioleta (>285 nm) con una descomposición lenta pero significativa [CRUICKSHANK & JARROW 1973]. La Figura 3-7 presenta la dinámica de esta reacción en comparación con una catalizada por un fotosensibilizador (1-acetonaftona).

Figura 3-7: Fotodescomposición de ETU a 3300 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (>285 nm) en gel de sílice: o sin, • con 1-acetonaftona. Tomado de CRUICKSHANK & JARROW [1973].



FOTODEGRADACIÓN SENSIBILIZADA

En presencia de fotosensibilizadores, la descomposición se realiza considerablemente más rápida. La adición de acetona (5 ml/l) a una solución acuosa de 0.64 ppm ETU, por ejemplo, resultó en una pérdida de 95% del ETU después de 24 horas en un fotoreactor bajo luz ultravioleta [ROSS & CROSBY 1973]. En el estudio de RHODES [1977], el ETU se descompuso en la mitad del tiempo por presencia de 0.1 M acetona. Los efectos de otros fotosensibilizadores resultaron menos pronunciados. Las eficacias de diferentes fotosensibilizadores en la fotodegradación de ETU, bajo diferentes condiciones, se enlistan en la Tabla 3-4.

Tabla 3-4: Fotodescomposición sensibilizada de ETU, en ^a solución acuosa y ^s gel de sílice.

Sensibilizador	Conc.	ETU	Tipo de irradiación	Tiempo	pérdida
riboflavina ^a	10 ppm	25 ppm	luz solar	4 días	>95% ¹
rodamina B ^a	10 ppm	25 ppm	luz solar	16 días	>95% ¹
azul de metileno ^a	10 ppm	25 ppm	luz solar	16 días	>95% ¹
	0.1% w/v	1%	1.9 mW/cm ² (300/350 nm)	24 horas	30% ²
sin ^s	-	100 µg/cm ²	300µW/cm ² (>285 nm)	20 horas	20% ²
1-acetonaftona ^s	100 µg/cm ²	100 µg/cm ²	300µW/cm ² (>285 nm)	20 horas	70% ²
	100 µg/cm ²	100 µg/cm ²	lámpara solar	20 horas	97% ²
	1 µg/cm ²	1 µg/cm ²	lámpara solar	20 horas	>99% ²
1-naftaldehido ^s	100 µg/cm ²	100 µg/cm ²	300µW/cm ² (>285 nm)	20 horas	70% ²
eosina ^s	100 µg/cm ²	100 µg/cm ²	300µW/cm ² (>285 nm)	20 horas	60% ²
<i>trans</i> -stilbeno ^s	100 µg/cm ²	100 µg/cm ²	300µW/cm ² (>285 nm)	20 horas	40% ²
azul de metileno ^s	100 µg/cm ²	100 µg/cm ²	300µW/cm ² (>285 nm)	20 horas	40% ²
flavona ^s	100 µg/cm ²	100 µg/cm ²	300µW/cm ² (>285 nm)	20 horas	30% ²
benzofenona ^s	100 µg/cm ²	100 µg/cm ²	300µW/cm ² (>285 nm)	20 horas	30% ²
benzila ^s	100 µg/cm ²	100 µg/cm ²	300µW/cm ² (>285 nm)	20 horas	20% ²
carbazol ^s	100 µg/cm ²	100 µg/cm ²	300µW/cm ² (>285 nm)	20 horas	10% ²
sin ^a	-	1%	1.9 mW/cm ² (300/350 nm)	24 horas	<5% ²
1-acetonaftona ^a	0.1% w/v	1%	1.9 mW/cm ² (300/350 nm)	24 horas	30% ²
1-naftaldehido ^a	0.1% w/v	1%	1.9 mW/cm ² (300/350 nm)	24 horas	30% ²
2-acetonaftona ^a	0.1% w/v	1%	1.9 mW/cm ² (300/350 nm)	24 horas	20% ²
eosina ^a	0.1% w/v	1%	1.9 mW/cm ² (300/350 nm)	24 horas	10% ²
flavona ^a	0.1% w/v	1%	1.9 mW/cm ² (300/350 nm)	24 horas	10% ²
benzofenona ^a	0.1% w/v	1%	1.9 mW/cm ² (300/350 nm)	24 horas	10% ²

fuentes: ¹ ROSS & CROSBY [1973]; ² CRUICKSHANK & JARROW [1973]

Ambientes naturales. La IUPAC [1977] reporta que varios fotosensibilizadores, como acetona, riboflavina y clorofila, pueden ocurrir en aguas y suelos naturales, por lo que una fotodegradación de ETU en ambientes naturales es plausible. Los efectos de irradiación en la degradación de ETU (0.5 mg/l) en aguas naturales de diferentes fuentes se enlistan en la Tabla 3-5. Los experimentos al respecto se realizaron con el agua colectada tal cual, y se repitieron, después de filtrar y hervirla para minimizar la degradación microbiana, obteniendo los mismos resultados.

Tabla 3-5: Fotodescomposición de ETU en aguas agrícolas. Fuente: Ross & Crosby [1973].

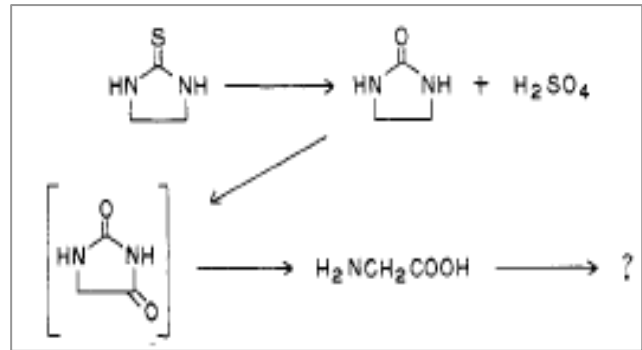
Fuente de agua	Irradiación	ETU restante (%)
acequia (remolacha azucarera)	3 días, lámpara	10–20
	3 días, oscuridad	100
acequia (arrozal)	24 días, luz solar	25–50
	24 días, oscuridad	100
arrozal	24 días, luz solar	10–25
	24 días, oscuridad	100

La IUPAC [1977] cita una tesis de Ross [1974] en la cual investiga la capacidad de aguas naturales, colectadas de ríos, lagos, y áreas agrícolas, para la fotodegradación de ETU: La gran mayoría de estas aguas degradaron ETU bajo luz solar. También ocurrió degradación en oscuridad, pero solamente con una exposición a irradiación solar precedente, lo que indica una generación de fotooxidantes estables. Estos se identificaron como los aminoácidos triptófano y tirosina, los que se encuentran con frecuencia en soluciones de suelo naturales [IUPAC 1977].

El rol del oxígeno. Cuando la solución se purgó con N₂, se observó que ni la acetona ni la riboflavina sensibilizaron al ETU para la fotooxidación, lo que indica que la presencia de oxígeno disuelto es esencial para estas reacciones [ROSS & CROSBY 1973].

Secuencia metabólica. Después de 20 horas de irradiación de ETU adsorbido a gel de sílice, CRUICKSHANK & JARROW [1973] encontraron nueve metabolitos, de los que identificaron al EU como producto principal (38% del ETU aplicado), y la base de *Jaffe* en menores cantidades. En otros estudios se identificaron además hidantoína, 2-imidazoline, glicina, y sulfato inorgánico [CRUICKSHANK & JARROW 1973; IUPAC 1977; RHODES 1977; ROSS & CROSBY 1973]. La hidantoína fue detectada por RHODES [1977], pero no por ROSS & CROSBY [1973] ni CRUICKSHANK & JARROW [1973], a pesar de varios intentos. En estos tres estudios se utilizaron diferentes fuentes de irradiación, por lo que es posible que este compuesto se forme solamente bajo irradiación de ciertas longitudes de onda. Según ROSS & CROSBY [1973], el sulfato representa cuantitativamente todo el azufre del ETU descompuesto, mientras la glicina solamente representó 15% del ETU degradado, lo que se atribuye a su fotólisis consecutiva. La secuencia metabólica como se propuso por ROSS & CROSBY [1973], se presenta en la Figura 3-8.

Figura 3-8: Vía metabólica de la fotodescomposición de ETU, propuesta por ROSS & CROSBY [1973]: El ETU se fotooxida a EU y sulfato, y EU a hidantoína. La hidantoína a su vez se fotodegrada a glicina y ésta a compuestos desconocidos.



Biodegradación

RHODES [1977] concluyó de sus experimentos con maneb y ETU en suelos y plantas que el ETU es fácilmente biodegradable. KAUFMAN & FLETCHER [1973] compararon la persistencia y degradación de ETU en suelos bioactivos y esterilizados en autoclave (franco arenoso *Lakeland* y franco arcillo limoso *Hagerstown*), con el resultado de que la conversión de ETU a EU procede considerablemente más despacio en suelos autoclavados. Además los suelos bioactivos pueden mineralizar ETU a CO_2 , mientras en suelos estériles no se generó prácticamente nada de $^{14}\text{CO}_2$.

A pesar del realce significativo de su degradación en suelos bioactivos en comparación con aquellos esterilizados, cultivos puros de bacterias u hongos no lograron efectuar la transformación de ETU a EU [IUPAC 1977; VONK & KAARS SIJPESTEIJN 1970; KAUFMAN & FLETCHER 1973; WHO 1988]. Eso apoya la postulación de HSDB [2003a] de que la conversión inicial a EU procede químicamente. Sin embargo, en este caso la oxidación química a EU sería el proceso limitante, lo que no concuerda con la observación de una degradación acelerada en ambientes bioactivos. Considerando que solamente un número limitado de especies microbianas es capaz de degradar ETU, se puede explicar el resultado de este experimento además con la posibilidad de que las especies que se utilizaron para dichos cultivos no lo eran.

Secuencia metabólica. En diferentes estudios, la hidantoína, la base de *Jaffe*, el dióxido de carbono y dos metabolitos más, no identificados, se han identificado como productos de la descomposición de ETU en suelos bioactivos, además de EU [IUPAC 1977; KAUFMAN & FLETCHER 1973; LYMAN & LACOSTE 1975; WHO 1988].

MECANISMOS

MILES & DOERGE [1991] compararon la velocidad de degradación de ETU en suelo no esterilizado con suelos del mismo tipo, pero esterilizados por autoclave, por irradiación gama y con azida. De los resultados dedujeron para la transformación de ETU a EU un mecanismo químico o enzimático, el cual involucra especies oxidantes extracelulares. El EU a su vez permaneció estable en suelos irradiados o autoclavados durante varias semanas. Sin embargo, en suelos bioactivos se consume por reacciones subsecuentes y se mineraliza a CO_2 .

FOMSGAARD [1997] y FOMSGAARD & KRISTENSEN [1999] utilizaron eso en su investigación de la dinámica de la mineralización de ETU en suelo la que monitorearon a través de la formación de CO_2 con el tiempo. El suelo utilizado en estos experimentos fue colectado a diferentes profundidades (15, 45 y 75 cm). En suelos de la superficie, con contenidos de materia orgánica mayores, la velocidad de mineralización decreció progresivamente, mientras que la dinámica en suelos subsuperficiales presentó curvas sigmoideas, indicando un desarrollo dinámico de la población microbiana como reacción adaptativa a un aumento del sustrato. La ausencia de la sigmoidalidad en curvas de mineralización obtenidas en muestras de suelo con contenidos de materia orgánica mayores fue atribuida a una biodegradación cometabólica de ETU debido a una preferencia microbiana para un sustrato alternativo y su abundancia suficiente [FOMSGAARD 1997].

La habilidad de microorganismos edáficos de crecer en ETU se confirma por JACOBSEN & BOSSI [1997], quienes encontraron que entre un 23 y 62 % de 22-24 aislados bacterianos, en correlación inversa con la profundidad del muestreo, era capaz de utilizar ETU como su única fuente para carbono y energía. Las muestras se habían colectado en áreas con historia de aplicación de EBDC's, lo cual demuestra que es posible que ocurra una adaptación de la población microbiana.

Por otro lado, el ETU inhibe, según VONK [1991], la nitrificación con un NOEC de 0.1 mg/kg [BEELLEN & DOELMAN 1997], lo que corresponde a 0.98 mmol/g. La nitrificación es un proceso, desempeñado solamente por pocas especies especializadas de bacterias. Una generalización de este dato a todas las especies microbianas entonces no es válida. Sin embargo, LASHEN & STARKEY [1970] constan una toxicidad general de tioureas para poblaciones microbianas de suelos.

DINÁMICA

Estudios de degradación en suelos bioactivos y bajo condiciones de campo relevaron semividas para la conversión de ETU a EU de 1-7 días [FOMSGAARD 1997; FOMSGAARD & KRISTENSEN 1999; JACOBSEN & BOSSI 1997; KAUFMAN & FLETCHER 1973; MILES & DOERGE 1991; XU 2000b].

JACOBSEN & BOSSI [1997] constan que la degradación de ETU en suelos se aproxima a una cinética de primer orden, independientemente de que las condiciones sean bióticas o abióticas, óxicas o anóxicas. Sin embargo, FOMSGAARD [1997] analizó la dinámica de la mineralización de ETU en suelos, tomados de dos sitios y diferentes profundidades (15, 45, 75 cm), a través de aplicar diferentes modelos a las curvas de la producción de $^{14}\text{CO}_2$. En ocho ensayos con suelos superficiales y uno con suelo de intermedia profundidad (45 cm), la mejor aplicación resultó con un modelo que considera dos procesos simultáneos de primer orden. De los demás ensayos, dos se pudieron simular considerando dos procesos secuenciales de primer orden, y los demás con modelos que consideran crecimiento microbiano lineal, exponencial o logístico y una mineralización de primer orden o de orden de tres medios.

3.2.5 Factores de influencia

Varios autores realizaron estudios comparativos de la degradación de ETU con respecto a diversos posibles factores de influencia. Adicional a la influencia de la bioactividad discutida en lo anterior, se encontraron efectos por la concentración inicial, la temperatura, la presencia de oxígeno y el contenido de materia orgánica.

Concentración inicial. KAUFMAN & FLETCHER [1973] dedujeron una dependencia de la velocidad de descomposición de ETU de la concentración inicial, ya que en suelos del tipo *Hagerstown*, tratados con 2, 20 y 200 ppm ETU, un 43.4, 8.9 y 0.9% del C aplicado se había emitido en forma de CO₂ después de 4 días [KAUFMAN & FLETCHER 1973]. En un suelo del mismo tipo con una concentración de ETU de 10 mg/kg, la respiración microbiana quedó inafectada [WHO 1988]. FOMSGAARD & KRISTENSEN [1999] compararon la mineralización de ETU a concentraciones iniciales de 0.07 y 2.0 µg/g. En los ensayos a 2.0 µg/g, la fracción del ETU aplicado que se mineralizó después de 60 días quedó ligeramente abajo de aquella encontrada en los ensayos con menor concentración inicial, mientras la velocidad inicial de la mineralización fue mayor en aquellos con 0.07 µg/g.

Presencia de oxígeno. JACOBSEN & BOSSI [1997] investigaron la dependencia de la degradación de ETU de las condiciones redox en agua subterránea y en suelo biótico y abiótico, a través de purgar las muestras alternativamente con aire o con argón. En los tres casos, las velocidades de descomposición bajo condiciones anóxicas fueron significativamente disminuidas en comparación con aquellas a condiciones óxicas.

Temperatura. MILES & DOERGE [1991] realizaron experimentos de degradación de ETU en columnas de suelo a tres temperaturas diferentes, 15, 25, y 35°C. El valor del coeficiente de velocidad, calculado suponiendo una cinética de primer orden, se dobló por cada 10°C de aumento de temperatura, de lo que se calculó la energía de activación de *Arrhenius* a 15.7 kcal/mol. JACOBSEN & BOSSI [1997] a su vez compararon la velocidad de la degradación de ETU a las temperaturas de 5, 10 y 23 °C, en suelos óxicos y anóxicos. Para condiciones oxigenadas, el cociente Q₁₀, también calculado con base en una cinética de primer orden, se halló en el rango de 2.9-4.5, bajo aquellas anóxicas en el de 2.1-2.5. FOMSGAARD & KRISTENSEN [1999] llegaron a un resultado similar para la mineralización de ETU en muestras de suelos de dos diferentes profundidades y con diferentes concentraciones iniciales del compuesto: Un incremento de la temperatura de 5°C a 20°C resultó en un aumento significativo de la velocidad y magnitud de la mineralización, a, por lo demás, condiciones idénticas.

Contenido de materia orgánica. FOMSGAARD [1997] y FOMSGAARD & KRISTENSEN [1999] investigaron la dinámica de la mineralización de ETU en suelos de diferentes contenidos de materia orgánica y en comparación con muestras enriquecidas con materia orgánica disuelta extraída del mismo suelo. A pesar de que pudieron observar una correlación fuerte de la velocidad de mineralización con el contenido natural de materia orgánica, el agregar materia orgánica disuelta no resultó en un cambio significativo de la velocidad o magnitud de la mineralización.

3.2.6 Disipación de campo

Varios investigadores han examinado la disipación de ETU en plantas, en superficies de plantas, en suelos, y en agua subterránea, después de una aplicación de ETU, o de un EBDC, en la superficie de plantas o del suelo, o después de mezclar ETU con suelo o agua.

DISIPACIÓN EN AGUA SUBTERRANEA

MILES & DOERGE [1991] determinaron la velocidad de disipación de ETU en agua subterránea no esterilizada, colectada de un acuífero hawaiano (pH 7.2), a $6 \pm 4 \cdot 10^{-4}$ por día. Los experimentos se realizaron en botellas de teflón a temperatura ambiente en ausencia de luz. Como producto principal se observó EU, y se concluyó que la oxidación funciona como mecanismo de degradación principal. No se reportó si se sellaron las muestras en contra de una difusión del oxígeno atmosférico durante almacenamiento y experimentos.

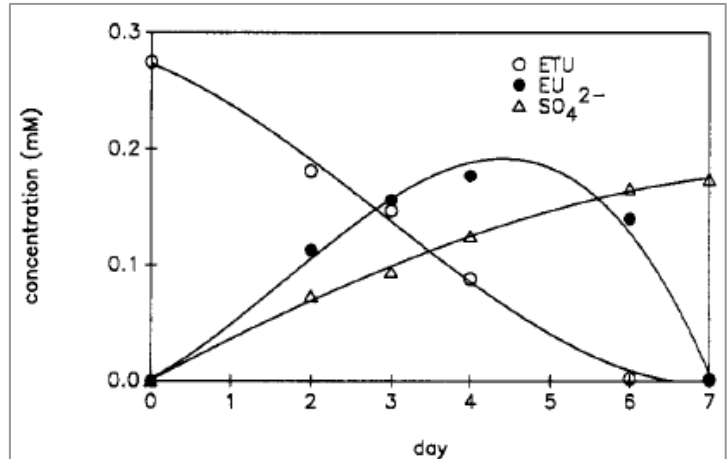
DISIPACIÓN EN SUELO

La velocidad de la disipación de ETU en suelos, expresada a través de semividas, se ha determinado en valores entre menos de un día y cuatro semanas, en dependencia del tipo de suelo, de la concentración inicial de ETU, y de la historia de almacenamiento de la muestra, [MILES & DOERGE 1991; WHO 1988; Xu 2000b].

WHO [1988] cita una semivida de < 1 d para la disipación de ETU en un suelo tipo franco limoso *Hagerstown* (concentración inicial: 10 mg/kg). Como productos de degradación se identificaron óxido de carbono, EU, EDA, hidantoína, base de *Jaffe*, y posiblemente azufre elemental [HELLING & THOMPSON 1974]. Según RHODES [1977], ETU disipa con una semivida de menos de una semana en condiciones de campo de Delaware, aplicado con una dosis de 1.24 kg/ha a un suelo del tipo franco limoso *Keyport* (pH 5.4, CIC 8.9 meq+/100 g, M.O. 2.3%, R 21%, L 70%, A 9%). La semivida total de todos sus productos de degradación se determinó en menos de 4 semanas bajo las mismas condiciones. BLAZQUEZ [1973] determinó la disipación de ETU aplicado a la superficie de un suelo de arena fina tipo *Immokalee*. Desde un valor de 220 ppm tres horas después de la aplicación, la concentración de ETU se redujo a 116 ppm dentro de un día. Sin embargo, la velocidad de degradación se desaceleró, y en el día 13 todavía se midieron 68 ppm (30%). En suelos de los tipos franco arcillo limoso *Hagerstown* y franco arenoso *Lakeland*, todo el ETU se convirtió en EU dentro de 2 días en suelos tratados con 2 y 20 ppm ETU, y dentro de 8 días en suelos tratados con 200 ppm. En comparación con el suelo *Hagerstown*, el patrón de degradación en el suelo *Lakeland* fue similar pero un poco más lento [KAUFMAN & FLETCHER 1973]. La persistencia y el movimiento de mancozeb, ETU y EU en suelo franco arcillo limoso bajo condiciones de campo filipinas, fue investigado por CALUMPANG ET AL. [1993], utilizando columnas de suelo. Las semividas se determinaron en 2.9, 2.5 y 4.8 días, respectivamente. El ETU se degradó rápidamente con una reducción de 78% en tres días. Según LYMAN & LACOSTE [1975], la semivida de la mineralización de ETU en franco limoso *Hagerstown*, aplicado a una dosis de 10 ppm, es ≥ 22 días.

En sus experimentos de degradación en columnas de suelo del tipo arcilla limosa *Wahiawa* (19% A, 38% L, 44% R, 1.5% M.O., pH 6.2), MILES & DOERGE [1991] determinaron la vida media de la degradación de ETU a 1.3 días mediante un modelo y bajo suposición de sorción lineal y de decaimiento de primer orden. En experimentos *batch*, la vida media se determinó a 1.4 días. La vida media de la disipación fue de aproximadamente 3 días. Las dinámicas de la descomposición de ETU y de la formación de EU y sulfato, en mezclas de agua con suelo (2.5:1) se presentan en la Figura 3-9.

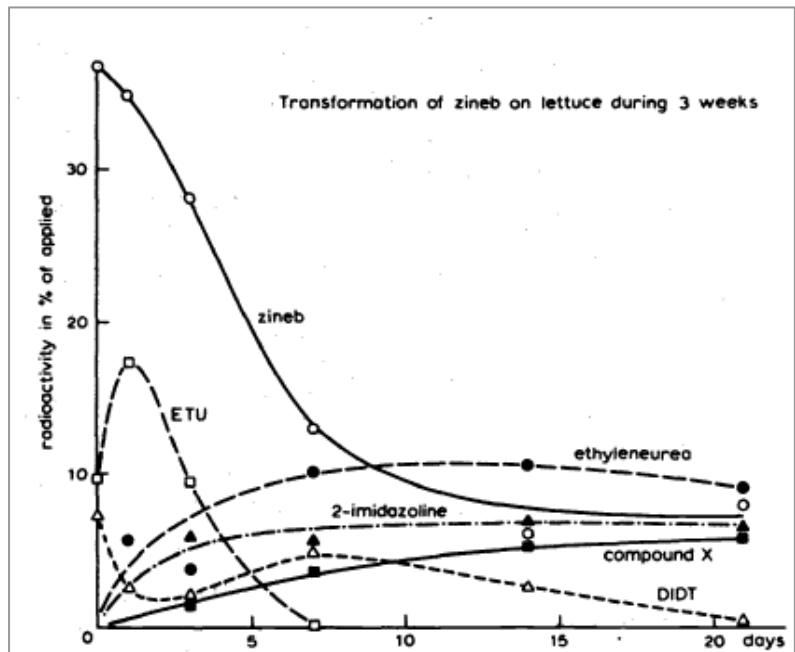
Figura 3-9: Desarrollo de la concentración de ETU y dos de sus productos de degradación en suelo tipo *Wahiawa*. Tomado de MILES & DOERGE [1991].



DISIPACIÓN EN PLANTAS

Después de un tratamiento con EBDC's, se encuentran con frecuencia residuos de ETU en superficies de plantas y en productos agrícolas [IUPAC 1977]. IUPAC [1977] presenta un estudio al respecto del año 1976, que investiga el metabolismo de zineb en lechuga. Residuos de ETU solamente se encontraron en la superficie de las hojas. La variedad de los metabolitos identificados y el desarrollo de sus concentraciones durante un intervalo de 21 días, se presentan en la Figura 3-10. Con respecto al mecanismo de degradación que aplica en las superficies de plantas, se concluyó con base en varios estudios que el proceso dominante para ETU es la fotodescomposición.

Figura 3-10: Degradación de [¹⁴C]-zineb y algunos de sus metabolitos identificados en plantas de lechuga en función del tiempo. Tomado de IUPAC [1977].



4. Procesos de transformación fisicoquímica y su modelación

Los contaminantes orgánicos, particularmente agroquímicos, representan una fuente de preocupación por su potencial de contaminar compartimientos del medio ambiente. Sin embargo, en su trayectoria de transporte con el flujo de agua de precipitaciones y riego están sujetos a procesos naturales de transformación que pueden alterar su estructura química y/o su estado físico. Estas alteraciones pueden resultar en sustancias inofensivas, bajar sus concentraciones en su medio de transporte y atenuar en esta forma el avance de estos contaminantes hacia compartimientos ambientales con vulnerabilidad a contaminación.

Los procesos de transformación fisicoquímica de mayor importancia para la atenuación natural de contaminantes orgánicos en suelos y sedimentos son la sorción y la degradación [KLEIN 1995]. Procesos de degradación promueven una reducción de la concentración de contaminantes en la solución del suelo a través de su descomposición o alteración por reacciones químicas. Procesos de sorción ocasionan la extracción de contaminantes de la solución de suelo a través de su asociación a la materia orgánica y minerales.

4.1 Modelación cerodimensional

Los modelos numéricos utilizan ecuaciones matemáticas para la representación de las interrelaciones dentro del sistema en cuestión. En el caso de un modelo cerodimensional, estas interrelaciones no dependen de la dimensionalidad del sistema, lo que aplica para los procesos de transformación fisicoquímica en suelos [FORD 1999].

Modelo conceptual. El punto de salida de un modelo matemático es el diseño de un modelo conceptual, de la forma de un sistema compartimental. Los compartimientos se escogen con respecto a la morfología y a los diferentes estados físicos y químicos. En el ejemplo de un compuesto químico, se pueden distinguir morfológicamente la atmósfera, el suelo y el agua, y a mayor detalle también subdivisiones de ellos. Con respecto al estado físico se pueden distinguir los estados gaseoso, disuelto, etcétera y diferentes tipos de sorción, y al estado químico diferentes especies disociadas y asociadas, y sus metabolitos. Los flujos entre estos compartimientos se presentan en un modelo conceptual gráfico con flechas [FORD 1999; RICHTER ET AL. 1996].

Desarrollo del modelo matemático. Aunque los modelos de sistemas naturales raramente se pueden deducir a partir de los mecanismos verdaderos, la ley de la conservación de la materia aplica a todos estos sistemas. Con base en esta ley se pueden determinar los flujos entre los compartimientos. Cada cambio del valor de cada compartimiento del modelo entonces equivale a la suma de todos sus flujos entrantes y salientes. A partir de observaciones empíricas y consideraciones sobre los mecanismos de los procesos involucrados, se pueden definir los flujos con mayor especificación cuantitativa como términos de fuente y de sumidero, y expresarse matemáticamente con base en parámetros y funciones de influencia, y del valor real de los compartimientos del

modelo. Su suma con respecto a un compartimiento representa una ecuación en derivadas parciales, la velocidad del cambio por tiempo del valor del compartimiento en cuestión. Finalmente, el conjunto de las ecuaciones diferenciales de todos los compartimientos, y la definición de los factores y funciones de influencia constituye el modelo matemático del sistema [FORD 1999; RICHTER ET AL. 1996].

SOLUCIÓN DE ECUACIONES DIFERENCIALES

Las ecuaciones diferenciales parciales del modelo determinan los compartimientos cuantitativamente a través de la velocidad de sus cambios en dependencia de factores de influencia a partir de valores iniciales. Sin embargo, para que tenga provecho el modelo, se debe convertir el sistema de ecuaciones diferenciales que lo constituye en expresiones que reflejan directamente el desarrollo de los valores de los compartimientos en el transcurso del tiempo.

Para la solución de sistemas lineales existen herramientas analíticas como la integración directa, a través de matrices y la transformada de *Laplace*. Sin embargo, no todos estos sistemas se pueden solucionar con estos métodos, y en sistemas naturales se observan con frecuencia dinámicas no lineales. Para encontrar una solución de los modelos correspondientes, la única manera es aproximarla utilizando un método de integración numérica, es decir algún algoritmo que produzca una solución aproximada. Eso implica que la solución resultante siempre va a tener un error, por lo que es esencial conocer su magnitud para un uso confiable de la solución encontrada [GOCKENBACH 2011; RICHTER ET AL. 1996].

Integración numérica. Los métodos de integración numérica se enfocan en lugar del desarrollo continuo sobre la variable independiente, en el cambio de la variable dependiente en intervalos a partir de un valor inicial, discretizando la variable independiente en pequeños incrementos. Las estrategias de solución entonces utilizan el estado de la variable dependiente en un punto específico de la variable independiente para calcular las variables de estado de los compartimientos para el próximo incremento. El error que se hace con esta aproximación depende del tamaño del incremento, h , y de la precisión del cálculo para el incremento anterior, y se han desarrollado varios métodos diferentes para la minimización de este error y particularmente de su acumulación. El método de integración numérica más sencillo es el método de *Euler*, el cual calcula cada valor a partir del punto inicial del incremento. El error de este método crece con h^2 y solamente puede controlarse a través de escoger incrementos suficientemente pequeños, por lo que tiene una aplicabilidad limitada. Los métodos de *Runge-Kutta* reducen este error a través de una modificación de este algoritmo, utilizando no el punto inicial sino el punto medio del incremento, el que se estima con el método de *Euler*. Diferentes métodos de este tipo luego se obtienen, con el intento de controlar automáticamente el error, tras escoger diferentes valores para las variables del algoritmo. El método *Runge-Kutta* más popular es el de cuarto orden, que logra una reducción del error por el factor 16 tras biseccionar h [GOCKENBACH 2011; KOENIG 1998].

HERRAMIENTA DE MODELACIÓN

El cálculo de los algoritmos de integración numérica resulta muy tedioso, por lo que se han desarrollado varias aplicaciones informáticas que facilitan el desarrollo de modelos matemáticos y su solución numérica, como *Stella*, *Dynamo*, *Vensim* y *Powersim* [FORD 1999].

Berkeley Madonna. En el marco de esta investigación, se utilizó el programa *Berkeley Madonna*, versión 8.0.1, como herramienta de modelación y para la solución de las ecuaciones diferenciales [MACEY ET AL. 2000]. Este programa permite la formulación del modelo directamente en forma de ecuaciones, o con una herramienta gráfica, denominado *Flowchart*. En el caso de que se utilice el *Flowchart*, el programa genera las ecuaciones automáticamente. Para su solución, se puede escoger entre diferentes métodos de integración numérica, y los incrementos de tiempo pueden especificarse libremente. Para los ensayos de modelación del presente trabajo se utilizó como método numérico el de Runge-Kutta- 4 [ATKINSON ET AL. 2009; MACEY ET AL. 2000].

Componentes funcionales. *Berkeley Madonna*, y particularmente su herramienta *Flowchart*, utilizan para la composición de modelos tres componentes funcionales, los *reservorios*, los *flujos* y las *funciones*. Los reservorios corresponden a los compartimientos especificados en lo anterior y los flujos representan los términos fuente-sumidero correspondientes, determinando la dinámica de su desarrollo sobre el tiempo de un reservorio. Las funciones a su vez corresponden a factores de influencia y pueden representar valores fijos (constantes) o ecuaciones en dependencia de parámetros. De esta manera sirven como interfase para la entrada de datos, como el valor inicial de compartimientos, constantes y otros parámetros, además para la salida de ciertos valores modelados de interés.

4.2 Fenómenos de degradación

En contacto con la atmósfera o con humedad, en suelos y aguas naturales, los contaminantes orgánicos agroquímicos están sometidos a varios procesos de degradación, tanto abióticos como bióticos. A diferencia de la degradación en sistemas acuáticos, los procesos dominantes para la transformación y degradación de contaminantes orgánicos en suelos son los de la biodegradación [MANSOUR ET AL. 1993]. Sin embargo, los mecanismos químicos que pueden aplicarse a sustancias dependen de la estructura molecular del contaminante. Entonces son los mismos para la biodegradación como para la descomposición abiótica, y muchas veces se dificulta la distinción, ya que el mismo producto puede originarse de ambos procesos, enzimáticos y abióticos [MANSOUR ET AL. 1993].

MODELACIÓN DE LA DEGRADACIÓN EN LA ACTUALIDAD

Como fue abordado en la introducción, es común representar la dinámica de degradación en la presentación de datos experimentales dinámicos o en modelos de lixiviación a través de una cinética de primer orden o, más frecuentemente aun, a través

de los correspondientes valores de la semivida o de los coeficientes de velocidad [ESSINGTON 2004; JACOBSEN & BOSSI 1997; KLEIN 1995; LARSBO & JARVIS 2003; MILES & DORGE 1991]. Lo inadecuado de esta práctica se demostró por BEULKE & BROWN [2001], FOMSGAARD [1997] y PIGNATELLO & XING [1996], entre otros, en muchos casos.

Varios autores propusieron modelos alternativos de degradación con diversas dinámicas, incluyendo enfoques mecanicistas y empíricos. Hay modelos que consideran uno o dos compartimentos, en el último caso con cinética simultánea o secuencial. Las dinámicas propuestas varían desde cero-, uno- o tres-medio-orden hasta una degradación limitada por capacidad, y son alternativamente independientes de la presencia de microorganismos degradantes o incluyen consideraciones sobre la densidad de la población microbiana. Esta última puede ser constante o crecer con cinética logística, exponencial, lineal, de cero-orden o de Monod. El crecimiento puede basarse en el compuesto modelado como única fuente de nutrición, o en sustratos adicionales, con o sin limitación o inhibición por el plaguicida. Los modelos además pueden ser específicos para concentraciones bajas, medias o altas del sustrato [FOMSGAARD 1997; LIU & ZHANG 1986; RICHTER ET AL. 1996; SCHMIDT ET AL. 1985; SIMKINS & ALEXANDER 1984; SCOW ET AL. 1986].

CONSIDERACIÓN DE LOS DIFERENTES MECANISMOS DEGRADATIVOS

La variedad de enfoques numéricos, mencionados en la sección anterior, refleja la variedad de los procesos degradativos y de las dinámicas de degradación observadas en datos experimentales, y demuestra la dificultad de encontrar un modelo generalizado. Por lo tanto, se van a reseñar a continuación los diferentes procesos posibles de degradación por separado.

Por la estabilidad química relativa de ETU, los únicos procesos de relevancia en el marco de este trabajo son la oxidación química, la fotooxidación y la biodegradación (ver capítulo 2). Por lo tanto se va a reducir la discusión en este capítulo a estas reacciones.

Anotaciones

$A...D$	Especies químicas participantes en una reacción química	$k_{+/-}$	Coefficiente de velocidad de formación/disociación
$a...d$	Coefficientes estequiométricos de una reacción química	$\alpha... \delta$	Órdenes parciales de reacción
K_C	Constante condicional de equilibrio químico	V°	Volumen molar bajo condiciones de estado estándar [l]
γ_X^x	Coefficiente de actividad de la especie química X con el coeficiente estequiométrico x	E_H	Potencial de un electrodo estándar de hidrógeno [V]
$v_{+/-}$	Velocidad de formación/disociación de una especie química	pe	Logaritmo negativo de la actividad química de electrones [-]

I	Intensidad de radiación electromagnética [$\text{J} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]	m^t	Densidad de la población microbiana en el momento t
φ	Ángulo de incidencia de la radiación electromagnética	d_m	Velocidad de la mortalidad microbiana
N	Número de células o biomasa de la población microbiana	β_m	Desviación de la velocidad de la mortalidad de la linealidad
μ_X	Velocidad del crecimiento microbiano en la especie química X como sustrato [d^{-1}]	γ_X	Factor inverso de beneficio para la producción de biomasa a partir de la especie química X
K_l	Límite superior para el tamaño de una población microbiana para el crecimiento logístico	C_{micr}	Contenido edáfico de carbono en biomasa microbiana [g]
K_S	Constante de <i>Monod</i>	C_{org}	Contenido edáfico del carbono orgánico total [g]
v^{\max}	Velocidad máxima de la biodegradación con dinámica <i>Michaelis-Menten</i>	C_{CO_2}	Respiración microbiana expresada como masa de carbono en el dióxido de carbono producido [g]
K_M	Constante de <i>Michaelis-Menten</i>	PE	Cociente entre precipitación y evapotranspiración
K_I	Constante de inhibición	q_{CO_2}	Producción de CO_2 por unidad de biomasa edáfica [$\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]
n_I	Exponente: pendiente del umbral de inhibición	θ	Contenido volumétrico de agua en el suelo [-]
X_0	Concentración hipotética de sustrato para crear la densidad microbiana inicial		
r	Velocidad del crecimiento microbiano exponencial		

4.2.1 Mecanismos químicos

Hay una multitud de mecanismos diferentes que pueden aplicarse en dependencia de las propiedades fisicoquímicas del compuesto y de las circunstancias (características fisicoquímicas y composición) de su entorno. Tipos de reacción química incluyen reacciones óxido reducción, o “redox”, la formación de complejos, reacciones ácido-base y procesos fotoquímicos. En el caso de un compuesto orgánico también pueden aplicarse reacciones de sustitución, de adición y eliminación (p. e. la hidrólisis), y de transposición. Estos procesos pueden llevarse a cabo con el sustrato estando en fase disuelta o, según el caso, también en forma adsorbida o sólida [HAIDER & SCHÄFFER 2000].

Representación numérica de reacciones químicas

Cada mecanismo de transformación química corresponde a una interacción reactiva a nivel molecular en dirección hacia un equilibrio termodinámico. El desarrollo de un modelo mecanicista de transformación química por lo tanto, se basa siempre en consideraciones generales sobre reacciones químicas, como los siguientes sobre el ejemplo de una reacción sencilla de los reactivos A y B hacia los productos C y D , y al revés, con los coeficientes estequiométricos a , b , c y d (ecuación 4-1).



ESTADO DE EQUILIBRIO

La reacción química presentada en la ecuación 4-1 se encuentra en equilibrio cuando las velocidades de las reacciones en ambas direcciones son iguales y las concentraciones de todos los reactivos se mantienen constantes. Para esta situación se puede definir, según SPOSITO [1994], la *constante termodinámica de equilibrio*, K , como

$$K = \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b} = \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d \cdot [C]_e^c \cdot [D]_e^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b \cdot [A]_e^a \cdot [B]_e^b}, \quad (4-2)$$

donde $\{X\}$ representa la actividad termodinámica de la especie química X , γ_X su coeficiente de actividad y $[X]_e$ su concentración en equilibrio. La *constante condicional de equilibrio* entonces se define como:

$$K_c \equiv \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b} = K \cdot \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}. \quad (4-3)$$

CINÉTICA DE REACCIÓN

Cuando el sistema descrito anteriormente no se encuentra en equilibrio, la velocidad de la reacción en una dirección domina sobre aquella en la otra, y las concentraciones de los reactivos se acercan a las de equilibrio. La base fundamental para la caracterización molecular de la cinética de una reacción química es la ley de acción de masas que consta que la velocidad de una reacción química elemental y homogénea es directamente proporcional al producto de las concentraciones o masas (o más rigurosamente: actividades) de las especies reactivas [WEBER ET AL. 1991; OXTOBY ET AL. 2008].

De acuerdo con esta ley se puede expresar la velocidad del cambio en concentración de un reactivo X a través de las velocidades respectivas de su formación, v_+ , y de su disociación, v_- , en la forma

$$\frac{d[X]}{dt} = v_+ - v_- \quad (4-4)$$

Estas dos velocidades son funciones de la composición de la fase en la que ocurre la reacción, además de la temperatura y de la presión [SPOSITO 1994]. Se supone también

una dependencia de las concentraciones potenciadas de los reactivos en la forma presentada en la ecuación 4-5, donde X corresponde a A o B .

$$\frac{d[X]}{dt} = k_+[C]^\chi [D]^\delta - k_-[A]^\alpha [B]^\beta \quad (4-5)$$

Los *coeficientes de velocidad*, k_+ y k_- , y los *órdenes parciales* de la reacción con respecto a las especies asociadas, α , β , χ y δ , son parámetros empíricos y pueden constituir funciones de la temperatura, de la presión y/o de la composición de solución. Una relación entre los exponentes y la estequiometría de la reacción no existe necesariamente. Las ecuaciones 4-5 y 4-6, por lo tanto, son modelos empíricos que no necesariamente representan mecanismos moleculares ni tienen validez universal en el cumplimiento con los requerimientos termodinámicos [SPOSITO 1994].

En equilibrio, el lado derecho de la ecuación 4-5 equivale a cero. Bajo la suposición de que los órdenes parciales sí corresponden a los coeficientes estequiométricos, se pueden relacionar los coeficientes de velocidad con la constante de equilibrio:

$$\frac{k_+}{k_-} = \frac{[C]_e^\chi \cdot [D]_e^\delta}{[A]_e^\alpha \cdot [B]_e^\beta} = K_c. \quad (4-6)$$

Cinética de primer orden. En el caso de una reacción de degradación irreversible, su velocidad es independiente de las concentraciones de los productos de reacción. Si además se supone quasi-equilibrio para las concentraciones de los demás reactivos en el sentido de que no estén afectados significativamente por la reacción, y valores de unidad para los exponentes, el cambio de concentración del compuesto modelado se puede expresar con una cinética de pseudo-primer orden como se presenta en la ecuación 4-7, donde las concentraciones quasi-constantes de los demás reactivos están integrados en el coeficiente de velocidad k .

$$\frac{dc_X}{dt} = -k \cdot c_X' \quad (4-7)$$

Este modelo se utiliza como estándar para la modelación de cinéticas de degradación y depende únicamente de la concentración del sustrato que se degrada.

FACTORES DE INFLUENCIA

Las concentraciones de reactivos en equilibrio, los coeficientes de velocidad y la constante de equilibrio no son valores absolutos sino dependen de las condiciones fisicoquímicas del sistema. La siguiente discusión presenta los factores de influencia de mayor aplicación.

Temperatura. Los procesos de descomposición de agroquímicos constituyen reacciones que no son espontáneas pero requieren una energía de activación, la que proviene del calor del sistema. Un aumento de la temperatura correspondientemente resulta en un aumento del número de reacciones que puedan iniciarse, y viceversa.

El efecto de la temperatura en una reacción química se puede describir cuantitativamente a través del cambio que ella induce en una constante de velocidad. El derivado del logaritmo natural de una constante de velocidad respecto a la temperatura está definido por la ecuación de *Arrhenius*. En la ecuación 4-8 se presenta su forma integrada.

$$\ln k = \ln A_a - \frac{E_a}{RT}. \quad (4-8)$$

El parámetro A_a es una constante de integración, T la temperatura en Kelvin y R la constante universal de los gases ideales. E_a es la energía de activación de *Arrhenius* y es aproximadamente constante en un rango pequeño de temperatura [SPOSITO 1994].

Valor pH. Si el catión del hidrógeno, H^+ , o el hidróxido, OH^- , participan como reactivos en la reacción de interés, el pH correspondientemente afecta las concentraciones en equilibrio de las otras especies involucradas y la velocidad del cambio en concentración de la especie de interés en estado de no-equilibrio.

Presión. La influencia de la presión en las velocidades de reacción se aplica a través de su efecto en la constante de equilibrio [STUMM & MORGAN 1996]. La variación de K con la presión P se define como:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial P} = -\frac{\Delta V^\circ}{RT}, \quad (4-9)$$

donde V° es el volumen molar bajo condiciones de estado estándar. Sin embargo, el efecto de la presión en reacciones químicas solamente es notable en presiones altas como las que se encuentran en el océano profundo [STUMM & MORGAN 1996]. Por lo tanto, la variación de presión atmosférica en un sitio particular cerca de la superficie terrestre es despreciable.

Condiciones redox. Si la reacción involucra la transferencia completa de electrones desde una especie química a otra, la disponibilidad de electrones en el ambiente tiene influencia en la constante y las concentraciones de equilibrio, así como en la velocidad de reacción [ESSINGTON 2004]. Se tratará este tipo de reacción con mayor detalle en el capítulo 4.1.2.

Coefficientes de actividad. Como se presentó en las ecuaciones 4-2 y 4-3, las concentraciones y la constante de equilibrio están relacionadas con los coeficientes de actividad. Estos a su vez son función de la valencia y del tamaño del ión, de la fuerza iónica, de la temperatura y de la presión. Para la cuantificación de un coeficiente de actividad se pueden utilizar las aproximaciones enlistadas en la Tabla 4-1.

Contenido de agua. La cantidad volumétrica del agua presente en sistemas edáficos puede influir en las reacciones químicas en dos aspectos. Por lo general, su aumento significa una dilución de la solución y la disminución correspondiente de las concentraciones de reactivos, lo que tiene un efecto negativo en la velocidad de

reacción. Sin embargo, si el agua misma o sus productos de disociación participan en la reacción, como en la hidrólisis, un aumento del contenido de agua tiene un efecto acelerador en la reacción [ESSINGTON 2004].

Tabla 4-1: Coeficientes de actividad individuales. Fuente: STUMM & MORGAN [1996] y SPOSITO [1994].

Aproximación	Aplicabilidad aproximada para la fuerza iónica de M	Ecuación
Debye-Hückel	$<10^{-2.3}$	$\log \gamma = -Az^2 \cdot \sqrt{I_c}$
Debye-Hückel extendido	$<10^{-1}$	$\log \gamma = -Az^2 \cdot \frac{\sqrt{I_c}}{1 + Ba\sqrt{I}}$
Güntelberg	$<10^{-1}$ útil en soluciones de múltiples electrolitos	$\log \gamma = -Az^2 \cdot \frac{\sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}}$
Davies	<0.5 confiable para soluciones de electrolitos mixtos	$\log \gamma = -Az^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} - 0.3I_c \right)$
Sposito-Traina A	<0.1 monovalentes complejos metalo-ligantes sin carga (M=Na ⁺ , K ⁺ , etc.)	$\log \gamma = -\frac{0.192 \cdot I_c}{0.0164 + I_c}$
Sposito-Traina B	<0.1 complejos proton-ligantes sin carga (o gases disueltos)	$\log \gamma = 0.1 \cdot I_c$
Sposito-Traina C	<0.1 bivalentes complejos metalo-ligantes sin carga (M=Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , etc.)	$\log \gamma = -0.3 \cdot I_c$

I_c (fuerza iónica efectiva) = $\sum c_i z_i^2$ (Determinación experimental a través de la conductividad eléctrica),

c_i : concentración del ión i ,

z_i : valencia del ión i ;

$A=1.82 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} \approx 0.5$ (para agua y $T=25^\circ\text{C}$),

ϵ = constante dieléctrica (de tablas);

$B = 50.3 \cdot (\epsilon T)^{-1/2} \approx 0.33$ (para agua y $T=25^\circ\text{C}$);

a : parámetro ajustable según tamaño del ión [Å] (para ejemplos ver tabla 3.4 en STUMM & MORGAN [1996]).

Presencia de catalizadores. La catálisis se refiere al aumento de la velocidad de una reacción química, provocado por la participación de una sustancia, o agente, llamada “catalizador”, sin alteración del equilibrio termodinámico. El efecto del catalizador se basa exclusivamente en su habilidad de bajar la energía de activación de la reacción por lo

que sale de la reacción inalteradamente [OXTOBY ET AL. 2008]. Catalizadores típicos para la descomposición de contaminantes orgánicos en suelos son enzimas, secretadas por raíces y microorganismos, y superficies de minerales. Entre las últimas, especialmente las arcillas son reconocidas como catalizadores de la degradación de plaguicidas [SCHACHTSCHABEL ET AL. 1998].

4.2.2 Degradación abiótica por procesos redox

Las reacciones de óxido-reducción se caracterizan por la transferencia completa de electrones desde una especie química a otra. Esta transferencia de carga se lleva a cabo a través de dos semireacciones, la oxidación y la reducción.

Oxidación. En la semireacción de oxidación, un elemento en su estado reducido, o reductor, se oxida y libera uno o más electrones. Un ejemplo es la formación de hierro férrico en suelos a partir de hierro ferroso. La reacción y el equilibrio correspondiente entonces se pueden escribir de la forma

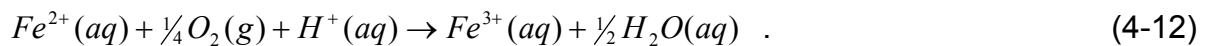


En el intervalo típico de pH en suelos aireados (~4-7.5), la forma oxidada del hierro, el hierro(III), es favorecida. En presencia de humedad, el Fe(III) se hidroliza, formando oxihidróxido férrico (FeOOH) y protones [ESSINGTON 2004; SCHACHTSCHABEL ET AL. 1998].

Reducción. En la semireacción de reducción, el electrón liberado actúa como reactivo y una especie en su estado oxidado, el oxidante, acepta el electrón y se reduce. Un oxidante común en suelos es el oxígeno, y su reducción se presenta en la forma de



Si Fe^{2+} está en contacto con O_2 , la transferencia de electrones ocurre y la reacción total resulta en:



EL POTENCIAL REDOX DE SUELOS

La actividad de electrones $\{e^{-}\}$ que aparece en las fórmulas de equilibrio de las semireacciones puede variar en varios órdenes de magnitud, y se expresa comúnmente a través de su logaritmo, $-\log\{e^{-}\}$ o pe [ESSINGTON 2004]. Su rango de estabilidad en aguas naturales y en suelos, es teóricamente determinado por las semireacciones del agua, su reacción para formar oxígeno y su reducción a hidrógeno, respectivamente [ESSINGTON 2004].

Potencial redox. En realidad, no existen electrones libres, tales como aparecen en las semireacciones redox, en soluciones acuosas [STUMM & MORGAN 1996], así que el pe representa más bien la habilidad de los electrones para ser transferidos en un compartimiento ambiental, o la oxidabilidad del suelo. De acuerdo con lo anterior los

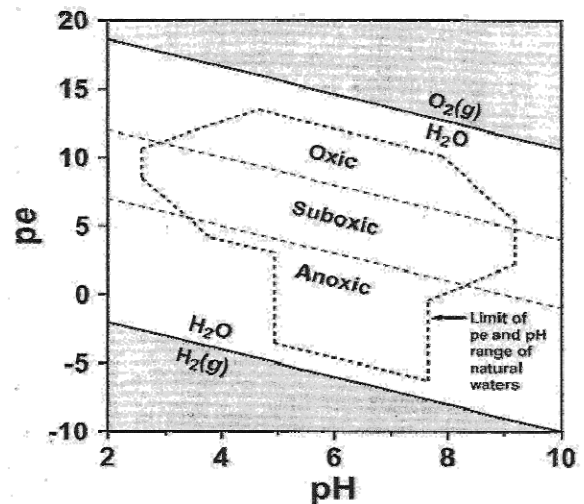
ambientes con valores altos de pe favorecen la existencia de especies oxidadas, y con valores bajos, a la de especies reducidas [ESSINGTON 2004; SPOSITO 1989].

El potencial de un electrodo estándar de hidrógeno E_H (expresado en voltios) se relaciona con el pe por la expresión:

$$E_H = \frac{RT \ln 10}{F} \cdot pe = 0.000198 \cdot T \cdot pe, \quad T: \text{temperatura en K} \quad (4-13)$$

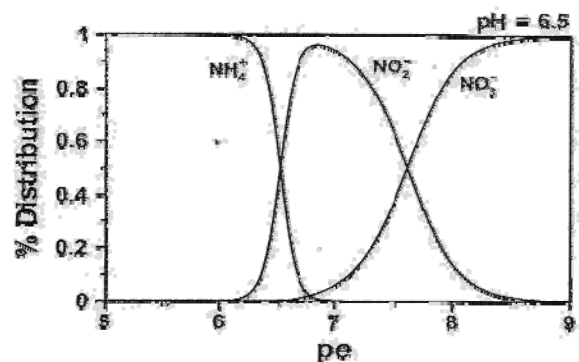
Relación entre pe y pH . Similarmente a aquella presentada en la ecuación 4-11, las semireacciones redox generalmente incluyen protones como reactivos o productos. El pe entonces no solamente depende de la distribución de un reactivo entre su especie oxidada y la reducida, sino también del pH [ESSINGTON 2004]. En la Figura 4-1 se presentan los límites teóricos de la estabilidad de agua y el rango de pe - pH encontrado en ambientes naturales [ESSINGTON 2004; SPOSITO 1989].

Figura 4-1: Límites del ambiente natural en términos de pH y potencial óxido-reducción. Tomado de ESSINGTON [2004].



Sistema redox de suelos. El potencial redox de un suelo se puede también caracterizar a través de la abundancia relativa de especies oxidadas y reducidas. Los elementos químicos de mayor relevancia al respecto son C, N, O, S, Mn y Fe [SPOSITO 1989]. Los pares redox, es decir las especies oxidadas y reducidas, correspondientes, son $Fe^{2+} - Fe^{3+}$, $Mn^{2+} - MnO_2$, $NO_3^- - NO_2^- - NH_4^+$, $H_2S - SO_4^{2-}$, $CH_4 - CO_2$ [ESSINGTON 2004]. Para cada par redox existe un pe que corresponde al equilibrio de la reacción. A potenciales mayores predomina la respectiva especie oxidada, a aquellos menores la reducida. Un ejemplo se presenta en la Figura 4-2 con las especies redox de nitrógeno y sus rangos de estabilidad.

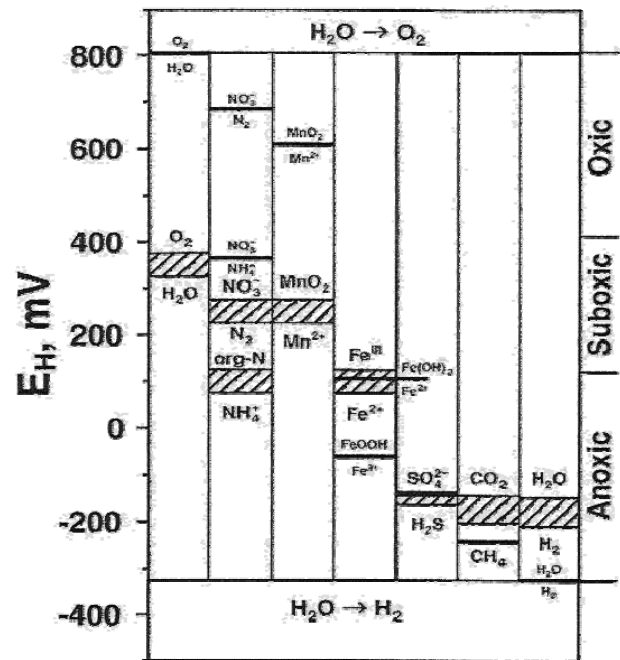
Figura 4-2: La distribución de nitrógeno en una solución de pH 6.5 en dependencia del pe , calculada con base en datos termodinámicos. Tomado de ESSINGTON [2004].



Cuando la difusión de oxígeno desde la atmósfera está inhibida, el potencial redox disminuye y otras especies pueden fungir como oxidantes adicionales, en

correspondencia al pe de equilibrio con su par reducido. A valores de pe abajo de 9, el nitrato puede servir como oxidante junto con el oxígeno. Con el potencial redox disminuyendo aún más, otras especies de nitrógeno, manganeso, hierro, compuestos orgánicos y especies de azufre actúan como aceptores de electrones, en el orden de su correspondiente rango de estabilidad del potencial redox (Figura 4-3) [ESSINGTON 2004; SCHACHTSCHABEL ET AL. 1998].

Figura 4-3: La secuencia de reducción observada en suelos de pH de 6.5 a 7. Las áreas rayadas representan la transformación observada de especies oxidadas a reducidas. Los valores calculados teóricamente están marcados por líneas horizontales. Tomado de ESSINGTON [2004].



Distribución de potenciales redox en suelos naturales. Los potenciales redox más altos (hasta +0.8 V) se encuentran en suelos ácidos y bien aireados, mientras bajo condiciones anaerobias y alcalinas pueden disminuir a valores negativos (hasta -0.36 V) [SCHACHTSCHABEL ET AL. 1998]. El oxígeno presente en un compartimiento de suelo se agota por microorganismos aerobios para la degradación oxidativa de sustancias orgánicas y, en menor magnitud y velocidad, en reacciones de oxidación abiótica. En correspondencia con la distancia de difusión para el oxígeno, resulta un perfil vertical desde potenciales mayores en contacto con y cerca de la atmósfera hasta condiciones menos oxidantes o reductoras en zonas profundas del suelo. Además se presenta una distribución espacial de las condiciones redox, correspondiente a la estructura heterogénea de suelos. Potenciales redox altos se encuentran típicamente en macroporos con conexión relativamente directa a la superficie y en regiones con baja densidad microbiana, mientras potenciales redox bajos se mantienen dentro de agregados y en regiones con una alta presencia microbiana [SCHACHTSCHABEL ET AL. 1998; STUMM & MORGAN 1996].

Variabilidad de potenciales redox en suelos naturales. La difusión del oxígeno procede aproximadamente 10,000 veces más lenta en poros rellenos con agua que en aquellos con aire. Cuando ocurre saturación con agua, se agota por lo tanto el oxígeno presente por microorganismos en la oxidación de sustancias orgánicas dentro de pocas horas hasta pocos días, según el caso. Por causa de temporadas de lluvias o sequías, las propiedades redox de suelos pueden entonces variar significativamente en el transcurso del año. Las mayores variaciones en el potencial redox, con respecto a la

magnitud y a la fluctuación, se presentan en horizontes que están bajo la influencia del nivel freático o por agua estancada encima de una capa de baja permeabilidad [SCHACHTSCHABEL ET AL. 1998].

MODELACIÓN DE DEGRADACIONES REDOX

Según HAIDER & SCHÄFFER [2000], muchos plaguicidas se reducen abióticamente en suelos a través de la participación de compuestos de hierro y manganeso como reductores. Sin embargo, en el caso de ETU, la degradación se efectúa a través de reacciones de oxidación [DOWNING 2000; WHO 1974; JACOBSEN & BOSSI 1997; XU 2000a/b].

De acuerdo con lo anterior y a lo establecido por SPOSITO [2004], se puede escribir una reacción oxidativa de una especie química A con los coeficientes estequiométricos a , b , c y d en la manera general de



Reemplazando los parámetros con aquellos de la oxidación de la especie de interés, y en combinación con una semireacción de reducción adecuada, está completo un sistema de ecuaciones, a partir de lo cual se pueden deducir ecuaciones y modelos para el equilibrio y las cinéticas en la manera presentada en el capítulo 4.1.1.

Sin embargo, reacciones redox abióticas por lo general proceden relativamente despacio [STUMM & MORGAN 1996]. Con respecto a las cinéticas, se puede despreciar la de una semireacción, en el caso de que la otra sea tan lenta en comparación, que su cinética es limitante para la reacción total.

La introducción de plaguicidas a suelos resulta generalmente en concentraciones acuosas que son demasiado bajas para que su degradación pueda cambiar significativamente las propiedades fisicoquímicas del suelo, como el potencial redox o el valor de pH. Por lo tanto se puede, con respecto a la reacción degradativa, suponer cuasi-equilibrio para reactantes como el agua, electrones libres (o potencial redox) y protones. No obstante hay que considerar que en el caso de eventos de lluvia que llevan a una inundación del suelo, o arriba de un horizonte con baja permeabilidad, estas propiedades del suelo pueden variar en escalas de tiempo relevantes para la modelación de la degradación redox en cuestión.

FOTOOXIDACIÓN

Una molécula solamente entra en una interacción química cuando dispone de la energía de activación necesaria para esta reacción. En el caso de reacciones fotoquímicas, la luz, al ser un tipo de radiación electromagnética, suministra esta energía a través de la absorción de un fotón por una molécula o por un átomo (ley de *Grotthuss-Draper*). La luz no solamente puede inducir reacciones químicas a través de llevar al reactivo a un estado energético excitado, sino también posibilita en algunos casos mecanismos de reacción que aparte de eso no serían accesibles, a través de cambios en la geometría de

la configuración electrónica (reglas de selección de *Woodward-Hoffmann*) [EAGLESON 1994; TURRO 1991].

Cada fotón puede ser absorbido por no más que una molécula o un átomo, y solamente si la especie química puede absorber la respectiva longitud de onda. En este caso, la energía transferida es proporcional a la frecuencia del fotón absorbido [STUMM & MORGAN 1996]. Por la reorganización electrónica inducida por la irradiación electromagnética, las reacciones fotoquímicas suelen ser varios órdenes de magnitud más veloces que las reacciones termodinámicas correspondientes [TURRO 1991].

Reacciones fotoquímicas indirectas. A diferencia de la absorción directa de un fotón, también se pueden inducir reacciones por transferencia de la energía fotoquímica de una especie química foto-absorbente a otra no-absorbente. Las sustancias que son capaces de absorber radiación electromagnética y transferir la energía a otra sustancia, se llaman fotosensibilizadores. En su presencia, muchos compuestos que son inertes en su ausencia, entran en reacciones fotoquímicas [ROSS & CROSBY 1973; STUMM & MORGAN 1996].

Procesos fotoquímicos en el medio ambiente. Procesos fotoquímicos, inducidos por la radiación solar, juegan un rol importante en la atmósfera y en aguas superficiales. A través de crear especies de oxígeno altamente reactivas, como el radical hidroxilo, peróxidos orgánicos y de hidrógeno, fomentan reacciones oxidativas. Por sus repercusiones en los procesos redox, influyen en los ciclos geoquímicos de hierro y de otros elementos de transición [STUMM & MORGAN 1996]. Aparte de los fotosensibilizadores a base del oxígeno ya mencionados y relativamente efímeros, también se encuentran comúnmente otros compuestos en suelos y aguas naturales que pueden fungir como fotosensibilizadores más estables. Ejemplos son el triptófano, tirosina, acetona, riboflavina y clorofila. Estas sustancias son lo suficientemente estables para mantener su habilidad de transferir energía hasta después de que desaparezca la fuente de luz. Por lo tanto es imaginable que ocurran reacciones indirectamente fotoinducidas también en suelos superficiales [IUPAC 1977; ROSS 1974].

FACTORES DE INFLUENCIA EN REACCIONES OXIDATIVAS ABIÓTICAS

Adicionalmente a los factores de influencia ya discutidos en la sección 4.1.1 para reacciones químicas en general, hay dos propiedades fisicoquímicas de los suelos con mayor impacto en reacciones redox, y éstas son los valores de *pe* y pH. Además la magnitud de la fotooxidación depende de la intensidad de la radiación solar.

***pe*.** En concordancia con lo anterior, reacciones de oxidación se favorecen a valores altos de *pe*. Su influencia en la velocidad y en las concentraciones de equilibrio de una reacción redox de interés corresponde a su efecto como reactivo en la misma. Por lo tanto se pueden calcular estos efectos a partir de la ecuación de la semireacción respectiva y su constante de equilibrio, en analogía al capítulo 4.1.1.

pH. Como se mencionó anteriormente, muchas semireacciones redox incluyen protones como reactivos o productos, por lo que dependen del pH en la misma manera individual como del pe. En general se sugiere que para un pe constante la fuerza oxidativa general del suelo aumenta con el pH (Figura 4-1).

Intensidad de la radiación solar. La probabilidad de una colisión de una especie química foto-absorbente con un fotón, y de su absorción consecutiva, aumenta obviamente con la densidad de flujo de la irradiación electromagnética. Una medida para la densidad de flujo de la radiación electromagnética solar que cae verticalmente a una unidad de superficie a la distancia promedio entre el sol y la tierra, es la constante solar, I_0 . Esta intensidad es relativamente constante y se cita generalmente con el valor de 1.361 kW/m^2 que equivale a $1.952 \text{ cal/min/cm}^2$ o $81.672 \text{ kJ/min/m}^2$. Sin embargo, en dependencia del grado de latitud y de la hora del día, la luz solar no cae verticalmente en la superficie de la tierra, y según el ángulo de incidencia φ se calcula la intensidad solar I a

$$I = I_0 \sin(\varphi) \quad (4-15)$$

Además hay que hacer adaptaciones a la altura y a la permeabilidad de la atmósfera para la radiación solar, es decir al grado de nubosidad, de contaminación química y de presencia de partículas.

4.2.3 Biodegradación

La descomposición biótica de contaminantes orgánicos se efectúa principalmente en forma extracelular, a través de enzimas segregadas a la solución del suelo por microorganismos y raíces de plantas. Particularmente compuestos de alta masa molecular que son demasiado grandes para la ingestión microbiana, se descomponen y transforman, en un primero paso, de esta manera. Pero también ocurre ingestión y descomposición intracelular por microorganismos. Moléculas disueltas hasta un tamaño molecular de 600 Dalton pueden ser ingeridas y degradadas intracelularmente por microorganismos con el fin de suministrar energía o elementos para el metabolismo y para la síntesis de material celular [HAIDER & SCHÄFFER 2000].

La población microbiana

De acuerdo con lo anterior, se puede decir que los microorganismos edáficos representan la mayor fuerza motriz para la degradación de contaminantes orgánicos en suelos. Los microorganismos abundan en suelos en un gran número de especies diferentes [HAIDER & SCHÄFFER 2000]. Entre las comunidades microbianas, las más eficaces en transformar y degradar compuestos orgánicos son bacterias, hongos, y actinomicetos [BRICEÑO ET AL. 2007]. Las bacterias y actinomicetos comprenden entre la mitad y dos terceras partes de la biomasa microbiana del suelo [HAIDER & SCHÄFFER 2000].

LA DISTRIBUCIÓN, ABUNDANCIA Y ACTIVIDAD MICROBIANA

La abundancia y la actividad de los microorganismos en un volumen de suelo varían en el espacio de acuerdo con sus condiciones de vida. Con relevancia en este aspecto son por ejemplo la textura, la disponibilidad de agua y el contenido de materia orgánica [KIEFT & BROCKMAN 2001]. Su distribución por lo tanto es muy irregular y se concentra en regiones cerca de raíces y de residuos de plantas y animales [HAIDER & SCHÄFFER 2000]. A mayores profundidades, materia orgánica sólida, residual de paleosuelos, también puede sostener mayores comunidades microbianas [KIEFT & BROCKMAN 2001]. A mayor distancia de la rizósfera y particularmente abajo de la capa húmica, el número de microorganismos generalmente disminuye rápidamente. En correspondencia la biodegradación de contaminantes orgánicos en zonas edáficas más profundas ocurre con retraso y con menor intensidad, y el riesgo de una consecutiva lixiviación a aguas subterráneas es más alto [HAIDER & SCHÄFFER 2000].

La abundancia de microorganismos generalmente es mayor en muestras de suelos superficiales y en muestras saturadas, por ejemplo de la franja capilar que sobreyace al nivel freático, que en el resto de la zona no saturada de la misma localidad. Los números menores de microorganismos son atribuidos al bajo potencial de agua en la zona vadosa que limita severamente el acceso microbiano a los nutrientes [KIEFT & BROCKMAN 2001]. En suelos con recarga alta, por precipitación y/o riego, el flujo y la distribución de nutrientes son fomentados por la mayor advección de materia orgánica disuelta o, en eventos de recarga asociados a tormentas, de materia orgánica en forma coloidal. En estos sitios, también la distribución de la actividad microbiana es más homogénea que en suelos con recarga baja, debido a la advección de nutrientes y al transporte facilitado de microorganismos en el perfil [KIEFT & BROCKMAN 2001].

Cuentas microbianas microscópicas en suelos someros de alta recarga en el sureste de los Estados Unidos variaron entre 6.8×10^6 – 4.2×10^7 células/g [KIEFT & BROCKMAN 2001].

TIPOS DE MICROORGANISMOS EN EL SUELO

Los géneros de bacterias más comunes en suelos son *Arthrobacter*, *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Bacillus*, *Streptomyces*, *Clostridium* y *Flavobacterium* [KIEFT & BROCKMAN 2001; SCHACHTSCHABEL ET AL. 1998]. La estructura de las poblaciones microbianas generalmente cambia desde comunidades con pocas especies dominantes cerca de la superficie hasta una distribución equilibrada entre las especies en el acuífero [KIEFT & BROCKMAN 2001]. En general, la abundancia de bacterias Gram negativas, hongos, y protozoarios es mayor en la superficie del suelo, mientras que bacterias Gram positivas y actinomicetos tienden a aumentar en números proporcionalmente con la profundidad [FREY, S.D. 2007; KIEFT & BROCKMAN 2001]. También existe una correlación positiva de la relación entre bacterias Gram negativas y positivas con el contenido de humedad. En los pocos conteos microbianos efectuados con muestras de sedimento no saturado, la gran mayoría de los microorganismos consistió de bacterias Gram positivas (84-90% de las

células); en menores números se encontraron además bacterias Gram negativas y algunos otros tipos de microorganismos, como levaduras.

Mecanismos de biodegradación

Se pueden distinguir diferentes aspectos mecanicistas con respecto a las reacciones químicas facilitadas por enzimas y con respecto al significado para el metabolismo microbiano.

REACCIONES QUÍMICAS FACILITADAS POR ENZIMAS

MANSOUR ET AL. [1993] proponen una gruesa división en cuatro grupos de las reacciones de degradación catalizadas por enzimas:

- **Reacciones oxidativas**, como: C-hidroxilación, β -oxidación, epoxidación, formación de cetonas, C=C disociación, C-deshidrogenación, N-oxidación, N-desmetilación, S-oxidación, sustitución de O con S, éter-disociación, declorinación oxigenolítica, mineralización
- **Reacciones reductivas**, como: C-reducción, N-reducción, S-reducción, deshalogenación reductiva.
- **Reacciones hidrolíticas**, como: éster hidrólisis, hidrólisis de carbamatos, de nitrilos y de epóxidos, deshalogenación hidrolítica.
- **Diversos procesos**, como: isomerización, rearreglo molecular, eliminación o adición de sustituyentes.

Sin embargo, los autores también mencionan, que se observa con frecuencia la producción de metabolitos por biodegradación de contaminantes orgánicos, sin conocer el mecanismo de reacción que resulta en ellos.

ASPECTOS DEL METABOLISMO MICROBIANO

La biodegradación de un compuesto xenobiótico por una especie microbiana puede ser, según el provecho de la especie, metabólica o cometabólica, y según la participación del oxígeno, aerobia o anaerobia [BRICEÑO ET AL. 2007; HAIDER & SCHÄFFER 2000].

Degradación cometabólica. Los microorganismos segregan enzimas a la solución del suelo con el fin de obtener nutrientes. Las enzimas a su vez degradan indistintamente los compuestos que pueden degradar, independientemente si los productos van a servir como nutriente o no. Cuando una especie microbiana no es capaz de crecer en el sustrato pero las enzimas que produce aún así lo descomponen, esta degradación se llama cometabólica. En este tipo de biodegradación, el tamaño de la población generalmente no está influenciado por el compuesto. Solamente a concentraciones altas del contaminante puede ocurrir inhibición de la actividad microbiana [RICHTER ET AL. 1996].

Degradación metabólica. Cuando una especie microbiana puede utilizar el compuesto como fuente de energía o de nutrientes, su población va a crecer con base en este sustrato. Para la descripción numérica del crecimiento microbiano se utiliza típicamente uno de tres modelos, el exponencial, el logístico o la ecuación *Monod*, según el caso [PLANTE & PARTON 2007].

El crecimiento exponencial (ecuación 4-16) se observa cuando los microorganismos consumen al sustrato rápidamente.

$$\frac{dN}{dt} = \mu \cdot N \quad (4-16)$$

N representa el número o la biomasa de las células microbianas, y μ la velocidad del crecimiento microbiano.

El crecimiento logístico considera el hecho de que poblaciones microbianas no crecen exponencialmente sin fin, sino están limitados por un tamaño máximo, K_l (ecuación 4-17).

$$\frac{dN}{dt} = \mu \left(1 - \frac{N}{K_l} \right) \cdot N \quad (4-17)$$

La cinética de *Monod* supone una velocidad máxima de crecimiento, μ^{\max} , que aplica cuando el sustrato no es limitante. Entonces relaciona los cambios de población con la concentración del sustrato c , y expresa la dinámica de la población a través de la velocidad específica de crecimiento,

$$\mu = \mu^{\max} \frac{c}{K_s + c}, \quad (4-18)$$

donde K_s es la *constante de Monod*.

Participación de oxígeno. El oxígeno generalmente está disponible en todos los microsítios de la zona vadosa del suelo, salvo aquellos más ricos en materia orgánica. Su concentración, sin embargo, generalmente es menor que en la atmósfera con la que está en comunicación el suelo [KIEFT & BROCKMAN 2001]. En el caso de una inundación, su difusión desde el aire, y a través del agua estancada en el suelo saturado, es muy lenta y puede sostener solamente la actividad microbiana aerobia en los primeros milímetros de la superficie del sistema. Sin embargo, suelos de textura gruesa (arenosa) y bajos en materia orgánica pueden mantener los niveles de oxígeno requeridos por los ambientes aeróbicos durante inundaciones someras [AGUIRRE-GÓMEZ 2007].

De acuerdo con las condiciones redox resultantes en un dominio del suelo, se puede efectuar la metabolización de contaminantes orgánicos de modo aerobio o anaerobio [BRICEÑO ET AL. 2007]. Sin embargo, los diferentes tipos de actividad microbiana al respecto que ocurren en la zona vadosa de suelos no se han investigado completamente. Aunque existen numerosos estudios que demuestran el potencial de los

microorganismos en la zona vadosa para la degradación de una variedad de sustratos orgánicos bajo condiciones aerobias, poca información existe sobre los anaerobios facultativos y estrictos o sobre los quimiolitótrofos [KIEFT & BROCKMAN 2001].

Eficacia de aerobios vs. anaerobios. En dos sitios de zonas vadosas someras en Oklahoma se determinó que la población anaerobia, probablemente en su mayoría facultativa, es entre dos y tres órdenes de magnitud menor que la población aerobia [KIEFT & BROCKMAN 2001]. Estos hallazgos confirman lo establecido por HAIDER & SCHÄFFER [2000] quienes afirman que los plaguicidas se biodegradan en suelos principalmente por bacterias aerobias. Sin embargo, MANSOUR ET AL. [1993] presentan varios ejemplos de plaguicidas para los que la velocidad de la degradación anaerobia no difirió mucho de la aerobia. Y también KILLHAM & PROSSER [2007] constan que anaerobios facultativos metabolizan con casi igual eficacia que los aerobios.

Dinámica de la biodegradación

A diferencia de la degradación abiótica, la dinámica de la biodegradación no está controlada tanto por el mecanismo químico, sino por la capacidad de la población microbiana del suelo de degradar el compuesto en cuestión y por el efecto que tiene el compuesto degradado en la abundancia y actividad microbiana.

DEGRADACIÓN COMETABÓLICA

La cinética de reacciones enzimáticas sin efecto en la población microbiana es representada por la ecuación hiperbólica de *Michaelis-Menten* [PLANTE & PARTON 2007; RICHTER ET AL. 1996],

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{v^{\max} \cdot c^t}{c^t + K_M}, \quad (4-19)$$

donde v^{\max} representa la velocidad máxima con la que la población microbiana es capaz de descomponer el sustrato, y es proporcional a la masa total de enzimas en el suelo, respecto a la biomasa activa total. K_M es la *constante Michaelis-Menten* y corresponde a la concentración del sustrato para la que la velocidad de reacción es la mitad de la velocidad máxima.

Este modelo supone una actividad constante de las células que participan en la degradación [NOFZIGER & WU 2008]. Eso significa que sólo aplica cuando la población, su estado de actividad y la producción de la enzima específica para la reacción en cuestión, no cambian con el tiempo, es decir que no estén afectados en una magnitud significativa por la presencia y concentración del compuesto degradado. Por eso, la ecuación *Michaelis-Menten* en la forma presentada en la ecuación 4-19, es aplicable siempre y cuando se trate de una degradación cometabólica de una sustancia que no tenga efecto adverso para el organismo ni sirva como fuente de nutrientes o energía y cuando las condiciones ambientales de relevancia para el organismo degradante (nutrimientos, temperatura, contenido de agua, etc.) estén relativamente estables.

CONSIDERACIÓN DE EFECTOS ADVERSOS

Por lo general, la descomposición microbiana de un compuesto orgánico previamente desconocido en el sistema inicia después de un periodo de adaptación en el que la comunidad microbiana se adapta al sustrato nuevo [DABROWSKA ET AL. 2004]. Otro efecto de inhibición de la actividad microbiana se puede causar por una concentración inicial alta de un agroquímico con efecto adverso para ciertos géneros o todos los microorganismos. Un modelo de biodegradación con cinética de *Michaelis-Menten* que considera una inhibición de la actividad microbiana fue propuesto por RICHTER ET AL. [1996] y se presenta en la ecuación 4-20,

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{1}{1 + \left(\frac{c^t}{K_I}\right)^{n_I}} \cdot \frac{v^{\max} \cdot c^t}{c^t + K_M}, \quad (4-20)$$

donde K_I denota la constante de inhibición, y n_I la pendiente del umbral de inhibición.

OTROS EFECTOS DINÁMICOS EN LA POBLACIÓN MICROBIANA

En el caso de que una población microbiana sea capaz de crecer en un contaminante orgánico como sustrato, los cambios en la magnitud de la población microbiana, reflejada en su actividad, y en la concentración del sustrato se influyen mutuamente. Esta situación se considera en varios modelos propuestos que representan combinaciones de alguna dinámica de degradación con otra del crecimiento microbiano, incluidos en la misma ecuación o calculados por separado.

Crecimiento logístico. Un modelo de biodegradación que considera un crecimiento logístico de los microorganismos capaces de degradar ETU fue propuesto por SIMKINS & ALEXANDER [1984] de la forma

$$\frac{dc^t}{dt} = -k \cdot c^t \cdot [c^0 + X_0 - c^t], \quad (4-21)$$

donde c^0 representa la concentración inicial de ETU, mientras X_0 corresponde a la cantidad del sustrato que se requiere hipotéticamente para producir una población microbiana con la misma densidad de la población inicial.

Crecimiento exponencial. FOMSGAARD [1997] encontró un buen ajuste para una curva de mineralización de ETU con un modelo desarrollado por SCHMIDT ET AL. [1985] que supone un crecimiento exponencial de la densidad microbiana independiente del sustrato, y una degradación cometabólica del mismo con cinética de primer orden (ecuación 4-7). Este modelo solamente aplica a concentraciones bajas del sustrato. El parámetro r corresponde a la velocidad del crecimiento microbiano.

$$\frac{dc^t}{dt} = -k \cdot c^t \cdot e^{rt}, \quad (4-22)$$

Dinámica Monod. RICHTER ET AL. [1996] presentan un modelo que combina la degradación enzimática tipo *Michaelis-Menten* (ecuación 4-19) con un modelo de *Monod* para la dinámica de la población o actividad microbiana, la que se modela como compartimiento adicional en dependencia de las diferentes fuentes de nutrimentos y bajo consideración de la mortalidad (ecuación 4-23). La forma general para la dinámica de la población microbiana con base en n sustratos es

$$\frac{dm}{dt} = m^t \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i^{\max} \cdot c_i^t}{K_{S(i)} + c_i^t} - m^t \cdot d_m \cdot (1 + m^t \cdot \beta_m), \quad (4-23)$$

donde m denomina la densidad de la población microbiana bajo la suposición de una actividad constante. Los parámetros μ_i^{\max} y $K_{S(i)}$ representan la velocidad máxima del crecimiento microbiano en el sustrato i y la constante de *Monod* correspondiente. Las bajas de la población microbiana por mortalidad se describen con el segundo término de la ecuación 4-23, a través de la velocidad de la mortalidad microbiana, d_m , y del coeficiente β_m el cual refleja la desviación de la velocidad de la mortalidad de la linealidad. Solamente para $\beta_m > 0$ está limitado el crecimiento microbiano en el caso de una concentración c_X constante del sustrato. Cuando $\beta_m = 0$, la población alternativamente crece hasta infinitud, o muere en el caso de que la velocidad de la mortalidad supere la del crecimiento. La correspondiente degradación metabólica del contaminante orgánico X se describe con la ecuación 4-24, utilizando el factor inverso de beneficio para la producción de biomasa, γ_X .

$$\frac{dc_X}{dt} = -m^t \cdot \gamma_X \frac{\mu_X \cdot c_X^t}{K_M + c_X^t} \quad (4-24)$$

Otros modelos, tanto determinísticos como estocásticos, consideran además un estado latente de una porción de la población microbiana durante condiciones ambientales poco favorables, una actividad microbiana flexible o cambios en la composición de la población microbiana [RICHTER ET AL. 1996]. En general, estos efectos que son provocados por agroquímicos, se minimizan después de aplicaciones repetitivas y con intervalos cortos entre las aplicaciones [RICHTER ET AL. 1996]. Sin embargo, conviene considerar cambios en la actividad y composición microbiana provocados por factores ambientales.

Factores de influencia

La velocidad de la descomposición biótica de compuestos orgánicos es función de su disponibilidad para microorganismos o sistemas enzimáticos degradadores [VAN EERD ET AL. 2003; BRICEÑO ET AL. 2007], y de la eficacia de la biodegradación.

Disponibilidad del sustrato. La disponibilidad del sustrato para los microorganismos, respectivamente para sistemas enzimáticos, es controlada por factores que afectan la concentración del contaminante en la fase acuosa del suelo y su disponibilidad para microorganismos, como por ejemplo la solubilidad, la sorción y el contenido de agua, y

por factores que afectan la distribución espacial del compuesto, como la dispersión hidrodinámica y la precipitación [RAO ET AL. 1993].

Eficacia de la biodegradación. La capacidad microbiana para la descomposición del sustrato a su vez depende de factores ambientales que limitan la abundancia, distribución y actividad fisiológica de las especies microbianas involucradas en la degradación, como la temperatura, el contenido de agua, la caracterización y distribución de poros y agregados, la presencia de aceptores de electrones, toxinas o depredadores y la disponibilidad de fuentes de C, N y energía, de factores que limitan la ingestión del compuesto, como la permeación a través de la membrana microbiana, la hidrofobicidad y la masa molecular, y de factores intracelulares genéticos o bioquímicos, que limitan la utilización del compuesto, como la presencia de sistemas enzimáticos adecuados o las posibilidades genéticas de su desarrollo [RAO ET AL. 1993].

No todos estos factores son accesibles ni de impacto significativo en su variabilidad. De aquellos que se pueden deducir de propiedades mensurables, los siguientes se consideran en este contexto como relevantes:

MATERIA ORGÁNICA

La fracción de materia orgánica, particularmente la del carbón orgánico y la del nitrógeno, tienen efecto en la masa y actividad microbiana, ya que constituyen la fuente principal de energía y nutrientes para microorganismos [ANDERSON & DOMSCH 1989]. Por lo tanto, la materia orgánica es un indicador para la biomasa microbiana. Cuando se puede suponer cuasi-estacionaridad para las condiciones fisicoquímicas y biológicas generales y particularmente para el contenido de materia orgánica, y el sistema ha alcanzado cuasi-equilibrio, la población y actividad microbiana se relacionan al contenido de materia orgánica. ANDERSON & DOMSCH [1989] suponen una relación lineal entre los contenidos de carbono microbiano y orgánico, y establecieron también efectos por el tipo de manejo (monocultura/rotación de cultivo) y el tipo de estiércol utilizado.

BIOMASA MICROBIANA

La biomasa microbiana está altamente correlacionada con la materia orgánica del suelo y constituye típicamente entre 2 y 4 % del contenido de carbono orgánico [HAIDER & SCHÄFFER 2000]. Esta relación se puede expresar a través del cociente entre el carbono en biomasa microbiana y el carbono orgánico total C_{micr}/C_{org} . Para monocultivos en clima templado, el valor promedio de equilibrio de este cociente se determinó en 2.3% [ANDERSON & DOMSCH 1989]. Sin embargo, después de un cambio de uso, este equilibrio se tarda generalmente décadas en establecerse [INSAM & DOMSCH 1988; ANDERSON & DOMSCH 1989].

Clima. La dependencia de C_{micr}/C_{org} del macroclima se investigó por INSAM ET AL. [1989]. A los valores de este cociente, determinados para las muestras de varios sitios en los Estados Unidos, ajustaron la fórmula empírica de

$$\frac{C_{micr}}{C_{org}} = 18.18 + 108.3 \cdot e^{-6.728 \cdot PE}, \quad (4-25)$$

donde PE representa el cociente entre la precipitación y la evapotranspiración, con un R^2 de 0.70. Hay que tener en mente que esta ecuación sólo aplica al área investigada. Sin embargo, para valores altos de PE , la curva se acerca a un valor límite, lo que sugiere que haya un límite superior natural para la capacidad de los microorganismos para la degradación de la materia orgánica. Eso lleva a la hipótesis, bajo reserva, que el error que se hace cuando se aplica esta ecuación a otras áreas sea mínimo siempre que el PE sea alto.

Textura y pH. Adicionalmente, el parámetro C_{org} está negativamente correlacionado con el pH y el contenido de arena, y positivamente con el contenido de arcilla. INSAM & DOMSCH [1988] calcularon el coeficiente de correlación lineal con el pH para sitios agrícolas a -0.39, y aquello con el contenido de arcillas a 0.24. Los efectos de estos factores para C_{micr} son similares pero menos pronunciados, por lo que existen correlaciones opuestas a los valores citados y de menor amplitud para C_{micr}/C_{org} .

ACTIVIDAD MICROBIANA

La actividad microbiana se puede medir a través de la respiración basal es decir de la producción de CO_2 por biomasa de suelo y por tiempo, q_{CO_2} , por ejemplo en la unidad de $[g(C_{CO_2}) \cdot g^{-1}(C_{micr}) \cdot h^{-1}]$ [ANDERSON & DOMSCH 1990].

No se encontró ninguna influencia en este parámetro por el tipo de fertilizante, del tipo de suelo, del contenido de arcillas o carbono, o del pH [ANDERSON & DOMSCH 1990]. Sin embargo, ANDERSON & DOMSCH [1986] establecieron con el q_{CO_2} un indicador sensible de las reacciones microbianas a diferentes regímenes de temperatura. La actividad microbiana también presenta una correlación con el número de años bajo manejo uniforme en el sentido de que en sitios más jóvenes con respecto a un cierto uso, el q_{CO_2} es más alto [ANDERSON & DOMSCH 1990; INSAM & DOMSCH 1988]. Para la descripción de esta interacción, ambos grupos de autores encontraron diferentes fórmulas, una exponencial, la otra logarítmica. Aunque aparentemente hace falta más investigación al respecto, se puede observar que los valores de ambas fórmulas se hallan en el rango de 0.5 a 2.5.

HETEROGENEIDAD DE LA DISTRIBUCIÓN DE POROS

La distribución de la biomasa microbiana también está influenciada por el tamaño de poros y la formación de agregados: Solamente poros con diámetros de 0.8 a 3 μm pueden ser poblados por bacterias, lo que confina la accesibilidad a sustratos para las bacterias. Además se disminuye el número de bacterias aerobias rápidamente desde las esferas exteriores hacia el interior de agregados de suelos [HAIDER & SCHÄFFER 2000].

CONCENTRACIÓN DEL SUSTRATO EN LA SOLUCIÓN DEL SUELO

Varias bacterias cuyas enzimas participan en la degradación de contaminantes orgánicos, como las especies de *Pseudomonas ssp.*, presentan motilidad. Sin embargo,

esta habilidad de moverse es muy limitada y no alcanza para la búsqueda de nutrientes, sino sirve para una paulatina distribución de la población o la colocación conveniente del individuo [GARRITY ET AL. 2005]. Por eso, la disponibilidad del sustrato depende principalmente de su transporte hacia dominios enzimáticos y su concentración alrededor de los degradantes. La distribución y abundancia del sustrato entonces depende de la frecuencia y magnitud de su introducción al suelo tras aplicación, de los procesos de transporte con y en la solución del suelo, y de los procesos atenuantes en el camino.

TEMPERATURA

La actividad microbiana depende de la temperatura en una manera diferente que las reacciones químicas elementales. Abajo de una temperatura límite, T^{lim} , no ocurre actividad ninguna. Arriba de T^{lim} , la actividad aumenta con la temperatura hasta que alcance una capacidad degradativa máxima con la constante de velocidad k^{max} . Para temperaturas arriba de aquella óptima, $T > T^{\text{opt}}$, la actividad decrece hasta una temperatura límite superior que puede ser letal. Esta relación se debe a la superposición de un aumento de las velocidades de reacciones elementales con la temperatura, de acuerdo con las leyes termodinámicas, y de la desnaturalización de enzimas involucradas en la reacción. Una ecuación adecuada para la descripción de esta relación es la función empírica de *O'Neill* [RICHTER ET AL. 1996] en la forma

$$k(T) = h(T - T^{\text{lim}}) k^{\text{max}} \left[\frac{T^{\text{max}} - T}{T^{\text{max}} - T^{\text{opt}}} \right]^x \exp \left[\frac{x(T - T^{\text{opt}})}{T^{\text{max}} - T^{\text{opt}}} \right], \quad (4-26)$$

$$\text{con } x = \frac{1}{400} W^2 \left[1 + \sqrt{1 + \frac{40}{W}} \right]^2, \text{ y } W = (Q_{10} - 1)(T^{\text{max}} - T^{\text{opt}}),$$

donde $h(T - T^{\text{lim}})$ es una función de paso que asume el valor de unidad cuando $T^{\text{max}} > T \geq T^{\text{opt}}$, y cero en cualquier otro caso. Q_{10} denota el factor por el que aumenta la velocidad de reacción con un aumento de temperatura de 10°C. RICHTER ET AL. [1996] presentan un ejemplo de una aplicación exitosa de la función de *O'Neill* a datos de la biodegradación de 2,4-D en dependencia de la temperatura, con $T^{\text{opt}} = 23.1^\circ\text{C}$ y $T^{\text{max}} = 50^\circ\text{C}$. Cabe mencionar que la utilización de valores promedios de la temperatura diurna para este modelo puede resultar en desviaciones significativas de los resultados conseguidos con una mejor resolución de la temperatura, especialmente cuando los valores se hallan alrededor de la temperatura óptima o de umbral [RICHTER ET AL. 1996].

CONTENIDO DE AGUA

La humedad tiene un efecto similar a la temperatura en la velocidad de la biodegradación de muchos compuestos. Ella aumenta con el contenido de agua hasta un valor óptimo, θ^{opt} , y baja con un aumento mayor, acercándose a su mínimo a saturación completa. Este comportamiento está descrito por la función de respuesta presentada en la ecuación 4-27, con los parámetros empíricos A_θ y b_θ [RICHTER ET AL. 1996].

$$k(\theta) = A_{\theta} \left[\frac{\theta}{\theta^{opt}} \right]^{b_{\theta}} \cdot \exp \left[1 - \left(\frac{\theta}{\theta^{opt}} \right)^{b_{\theta}} \right] \quad (4-27)$$

Una combinación de los efectos por la saturación del agua y por la temperatura con buena representación de datos experimentales proporciona el modelo presentado en la ecuación 4-28, donde el parámetro A_{θ} de la función de respuesta al contenido de agua es normalizado a unidad [RICHTER ET AL. 1996].

$$k(T, \theta) = k(T)k(\theta) \quad (4-28)$$

VALOR pH

SCHACHTSCHABEL ET AL. [1998] reportan un rango óptimo del pH de 6 a 8 para la mayoría de las bacterias, actinomicetos, cyanobacterias y diatomeas edáficas. Eso indica que dentro de este rango existe un máximo de la actividad microbiana, mientras se disminuye en ambientes más básicos o ácidos. Esta dependencia se puede representar con una función de respuesta similar a aquellas presentadas para la dependencia de la temperatura y de la humedad, aplicándola al coeficiente de velocidad relacionado a la actividad microbiana,

$$k(pH) = A_{pH} \left[\frac{pH}{pH^{opt}} \right]^{b_{pH}} \cdot \exp \left[1 - \left(\frac{pH}{pH^{opt}} \right)^{b_{pH}} \right] \quad (4-29)$$

donde A_{pH} y b_{pH} son constantes empíricas, y pH^{opt} es el pH óptimo para la población microbiana [RICHTER ET AL. 1996].

4.3 Fenómenos de sorción

De acuerdo con Essington [2004] y Weber et al. [1991], se entiende por “sorción” en este contexto a procesos en sistemas de subsuperficie, edáficos y sedimentarios, que controlan la distribución de contaminantes entre las fases constituyentes del sistema y sus superficies de contacto, determinando así la composición de la solución intersticial. Los fenómenos de sorción afectan significativamente el transporte y el destino de contaminantes orgánicos e inorgánicos en el suelo. Su asociación a partículas sólidas del suelo impide su transporte con la solución del suelo. En el caso de que se presenten en concentraciones tóxicas para los microorganismos capaces para degradarlos, la sorción puede mitigar la afectación de los procesos de degradación. Para varios plaguicidas se demostró que solamente la fracción que está en fase acuosa se biodegrada [RAO ET AL. 1993; HAIDER & SCHÄFFER 2000]. A su vez, el reparto de compuestos a la materia orgánica soluble o su sorción a partículas suficientemente pequeñas para ser transportadas en suspensión con la solución del suelo puede facilitar su transporte.

Anotaciones

ESTADO DE EQUILIBRIO

c	Concentración del soluto en la solución de suelo [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$]	ε	Potencial de adsorción [J mol^{-1}]
c^{max}	Solubilidad acuosa del soluto	P	Presión parcial de un sorbato [Pa]
q	Cantidad del soluto sorbido normalizado a la masa de suelo [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	p_0	Presión de vapor saturado de un sorbato en la superficie sorbente
K_d	Coefficiente de distribución [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$]	ε_{SW}	Potencial de adsorción de <i>Polanyi-Manes</i> en un sistema acuoso [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
K_p	Coefficiente de reparto [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$]	V^{max}	Capacidad de adsorción volumétrica por unidad de masa de sorbente [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$]
K_F	Coefficiente de <i>Freundlich</i>	ρ_{OC}	Densidad de un sorbato orgánico [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
n_F	Exponente de <i>Freundlich</i>	E_0	Energía característica de adsorción [J mol^{-1}]
N_T	Número total de sitios sorbentes	n_{PM}	Exponente de <i>Polanyi-Manes</i>
A_F	Cociente entre los coeficientes dinámicos de adsorción y desorción		
K_L	Constante de <i>Langmuir</i>		

DINÁMICAS

(S^-)	Sitio de sorción de carga negativa	J_x	Flujo de materia a lo largo de la trayectoria x
A, B	Especies químicas participantes en una reacción de sorción	D	Coefficiente de difusión de <i>Fick</i>
$X-S$	Complejo de superficie con la especie química X	k_f	Coefficiente de velocidad de transferencia difusional de masa
$v_{+/-}$	Velocidad de ad-/desorción de una especie química	δ	Distancia fija a lo largo de la trayectoria x
$k_{+/-}$	Coefficiente de velocidad de ad-/desorción	D_e	Coefficiente de difusión efectivo
ρ_s	Densidad de la fase sólida [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	k_e	Coefficiente de velocidad efectivo de transferencia difusional de masa
ϕ	Porosidad del medio sorbente [-]	R_p	Radio de una partícula sólida y esférica de un sorbente
x	Trayectoria continua en un sistema de coordenadas	ρ_p	Densidad de una partícula sólida y esférica de un sorbente

FACTORES DE INFLUENCIA

f_{ads}	Fracción adsorbida de una especie química cargada	pH_{50}	Valor de pH que corresponde a una fracción adsorbida de 0.5
-----------	---	-----------	---

b	Parámetro para determinar la pendiente de la curva de adsorción de iones en dependencia del pH	X	Solubilidad acuosa expresada como fracción molar del soluto
$K_{d,n/i}^{eq}$	Coefficiente de distribución en equilibrio para la especie neutra/disociada(o asociada)	T_m	Punto de fusión [K]
a	Parámetro para determinar la pendiente de la curva de adsorción de compuestos orgánicos en dependencia del pH, $a \in \{-1, 1\}$	K_{ow}	Coefficiente de reparto octanol-agua [-]
K_{co}	Coefficiente de distribución normalizado al contenido en carbono orgánico [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	f_{mo}	Fracción de la materia orgánica en el suelo [-]
$A..C$	Parámetros empíricos	K_{mo}	Coefficiente de distribución normalizado al contenido en materia orgánica [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]
R_0	Radio de una molécula del medio de difusión	f_{co}	Fracción de carbono orgánico en el suelo [-]
η	Viscosidad del medio de difusión	K_{co}	Coefficiente de distribución normalizado al contenido en carbono orgánico [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]
ΔH_A	Entalpía de solución diferencial [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]		

4.3.1 Consideraciones básicas

El compuesto investigado es introducido al sistema como soluto en la solución acuosa del suelo. Procesos de sorción entonces ocasionan la acumulación relativa del sorbato en y cerca de las interfases con fases sorbentes y una distribución dentro de ellas. Como sorbentes funcionan típicamente minerales y la materia orgánica. La sorción afecta cualquier especie de soluto, pero varía en magnitud y mecanismos según las características químicas específicas del sorbato.

La magnitud de la sorción de una especie química se expresa con el coeficiente de distribución K_d . Este coeficiente se define como el cociente entre la cantidad sorbida del soluto, q , y su concentración en el seno de la solución del suelo que está en contacto con el sorbente, c . Entonces se puede determinar el respectivo coeficiente aparente de distribución a cualquier punto de tiempo t en un sistema de interés con la ecuación 4-30.

$$K_d^t = \frac{q^t}{c^t} \quad (4-30)$$

La cantidad de la sustancia sorbida se expresa a través de su masa o número de moles, en relación con la masa de la fase sólida del sistema, típicamente en las unidades [$\mu\text{g}/\text{kg}$] o [$\mu\text{mol}/\text{kg}$], la concentración en las unidades [$\mu\text{g}/\text{l}$] o [$\mu\text{mol}/\text{l}$].

El significado relativo de la sorción con respecto a otros procesos reactivos y de transporte que operan en ambientes subsuperficiales, está determinado no solo por su

magnitud, sino también por la velocidad con la que procede. La simulación del destino ambiental de un contaminante requiere, por lo tanto, de la caracterización y cuantificación de ambos, balances de energía y velocidades asociados con fenómenos de sorción. Para esa tarea es indispensable entender en forma razonable los posibles mecanismos y parámetros que influyen en las velocidades y en la magnitud de los procesos relevantes.

4.3.2 Mecanismos

En un sistema edáfico los procesos de sorción operan por lo general entre todas las fases presentes y en las superficies de contacto entre estas fases [Weber et al. 1991]. Su fuerza motriz se deriva de la combinación de la fuerza neta de las afinidades entre sorbato y sorbente, y de la suma de las interacciones adversas entre soluto y solución. Según cual tipo de interacción predomine, se habla de sorción “motivada por sorbente” o “motivada por solvente”.

En dependencia del grado con el que una molécula de un sorbato puede migrar dentro de la fase sorbente, se pueden diferenciar los fenómenos de sorción en dos categorías, la adsorción y la absorción. Una variación adicional ocurre cuando el soluto se acumula en cantidades que resultan en la formación de una nueva y distinta fase tridimensional, por ejemplo tras precipitación o polimerización. Este tipo de procesos no se va a considerar para ETU por su relativamente alta solubilidad en comparación con sus concentraciones típicas en soluciones de suelo y la magnitud de sorción que se pueden esperar [ver capítulo 3].

Finalmente, la desorción se refiere a todos los procesos que promueven la reversión de un proceso de sorción.

Causas para la sorción

Entre las propiedades físicas y químicas de los materiales del suelo que pueden resultar en la atracción o repulsión de un soluto, se encuentran las cargas negativas permanentes y variables, los grupos funcionales, la nanoporosidad, y afinidades relativas.

Carga negativa permanente. Este tipo de carga se genera por sustituciones isomórficas en la estructura cristalina de minerales. Por su localización dentro de las partículas sorbentes, no está en contacto directo con la fase de solución, y resulta en una fuerza difusa, atractiva para iones de carga contraria y moléculas polares en solución [SPOSITO 2004].

Carga variable. La materia orgánica y diversos minerales contienen una variedad de superficies que presentan características variables de cargas eléctricas, las que ocasionan interacciones electrostáticas con iones y moléculas polares. Estas cargas

variables se generan generalmente a través de reacciones de protonación y deprotonación de los grupos funcionales en las superficies [Sposito 2004].

Grupos funcionales químicos. Aún neutros, los grupos funcionales que se encuentran en la materia orgánica y en superficies de minerales pueden, por las propiedades químicas que presentan, prestarse para interacciones específicas con el sorbato. Los procesos de sorción entonces corresponden a reacciones químicas como la formación de complejos de superficie o el intercambio de ligantes. Posteriormente a la vinculación inicial con un grupo funcional, pueden ocurrir interacciones subsecuentes de un sorbato orgánico con grupos funcionales vecinos. Eso aplica particularmente para compuestos tensoactivos con moléculas largas [PIGNATELLO & XING 1996; STUMM & MORGAN 1996].

Nanoporos. La materia orgánica presenta, según la teoría de la “nanoporosidad” [PIGNATELLO 1998], regiones de estructura vítrea que contienen un sistema interno de grietas, canales y poros de escala microscópica. Moléculas del sorbato pueden migrar en este sistema, rellenando el volumen de los microespacios. Además, las paredes de estos espacios presentan sitios específicos de adsorción como los mencionados en lo anterior. Esta estructura interna no solamente se hipotetiza para partículas sólidas de materia orgánica sino también para las de minerales [PIGNATELLO & XING 1996; STRECK 2003].

Solubilidad. Cada sorbato tiene, en dependencia de la composición química de una fase amorfa y sus propiedades químicas correspondientes, una afinidad específica para la disolución en ella. Solventes típicos en este sentido son la solución acuosa de suelo, la materia orgánica disuelta en ella (ácidos húmicos y fúlvicos) y regiones amorfas en la materia orgánica sólida [PIGNATELLO & XING 1996; WEBER ET AL. 1991]. Las afinidades correspondientes se expresan a través de la solubilidad acuosa y coeficientes de reparto, los que representan las solubilidades respectivas en relación con aquella acuosa. Los coeficientes de reparto generalmente dependen de la temperatura, del pH, de la presión parcial y de las composiciones químicas de las fases al respecto; por ejemplo pueden funcionar ciertos solutos como ligantes, resultando en un aumento de la solubilidad del soluto de interés. Asimismo, la presencia de materia orgánica disuelta en la solución acuosa (particularmente el ácido fúlvico) influye en las propiedades físicas de la solución y con eso también en la solubilidad de moléculas orgánicas de menor polaridad [ESSINGTON 2004; PIGNATELLO & XING 1996; SENESI 1993].

Afinidades relativas. El principio del reparto como se presentó en el párrafo anterior se puede aplicar a todas las fases sorbentes presentes en un sistema edáfico, es decir entre la fase gaseosa, las fases líquidas y amorfas, la fase sólida del precipitado o polimerizado y las estructuras minerales. La acumulación del sorbato en una fase entonces no depende de su afinidad absoluta para ella, sino de la magnitud de aquella afinidad específica en relación con las afinidades para todas las demás fases. Un caso especial es la *expulsión hidrofóbica* de la solución acuosa de suelo, la que ocasiona la sorción de compuestos orgánicos a pesar de que no hay afinidad especial con el sorbente, su interacción principal con la superficie siendo la dispersión y fuerzas polares débiles [PIGNATELLO & XING 1996].

Adsorción

En el caso de la adsorción, la acumulación del sorbato se limita a superficies e interfases entre solución y sorbente [ESSINGTON 2004; WEBER ET AL. 1991]. Aparte de fuerzas repulsivas que ocasionan la acumulación de un soluto en una superficie de contacto tras su expulsión de la solución acuosa, las típicas causas de atracción son cargas y grupos funcionales químicos en las superficies de minerales y partículas de materia orgánica.

Las cargas inducen un campo electrostático que se contrarresta en la fase acuosa por la tendencia termodinámica de mantener electroneutralidad. Eso resulta en la acumulación de especies iónicas y polares cerca de la superficie cargada, en la “capa difusa”. Además proceden interacciones moleculares específicas entre sorbatos y grupos funcionales que resultan en la formación de complejos de superficie.

Tradicionalmente se distinguen tres categorías de adsorción, según del carácter de la fuerza atractiva que predomina: La adsorción física, electrostática y química [WEBER ET AL. 1991]. Sin embargo, en la realidad estas categorías de fuerzas no actúan independientemente sino en conjunto. En total, la adsorción puede ser motivada por las fuerzas netas de afinidad entre sorbato y sorbente y/o por la suma de interacciones adversas entre sorbato y su fase de solución.

Adsorción física. Esta categoría incluye interacciones entre los momentos dipolares de las moléculas de sorbente y sorbato. Los dipolos pueden ser permanentes (moléculas polares) y/o inducidos. Fuerzas de enlace relacionadas con la adsorción física son relativamente débiles y de bajo alcance, pero pueden ser amplificadas por la expulsión de una molécula no-polar de un solvente polar como el agua.

Adsorción electrostática. Las fuerzas generadas por el campo eléctrico de una especie cargada son de mayor alcance y magnitud que las de la adsorción física. Estas fuerzas tienen efecto en moléculas polares y cargadas y pueden ser atractivas en el caso de cargas opuestas o repulsivas en el caso de cargas iguales.

Adsorción química. Este tipo de sorción comprende todas las interacciones químicas específicas entre moléculas del soluto y grupos funcionales de superficie. Los enlaces que se forman en estos procesos tienen las características de clásicos enlaces químicos y son relativamente fuertes. Las reacciones de adsorción química pueden requerir energías de activación y ser favorecidas a mayores temperaturas.

Absorción

A diferencia de la adsorción, la absorción es un proceso en el cual el soluto, después de la transferencia de una fase a la otra, se compenetra en la fase sorbente por varios nanómetros, por lo menos [WEBER ET AL. 1991]. Procesos de absorción típicos son la disolución de un contaminante en agua o su acumulación en una fase orgánica, pero la difusión de moléculas pequeñas o iones se presenta también en la estructura de minerales, especialmente de filosilicatos [ESSINGTON 2004; PIGNATELLO & XING 1996; STRECK 2003; WEBER ET AL. 1991].

El reparto es un caso especial de absorción, donde se supone una estructura del sorbente amorfa o líquida, y una difusión del sorbato en el que tiene el carácter de una disolución [PIGNATELLO & XING 1996]. En estos casos, la energía de una molécula individual es alterada por sus interacciones con las fases sorbentes y solventes. La distribución de un soluto entre las fases presentes entonces es un resultado de su afinidad relativa para cada una. Estas afinidades están determinadas por fuerzas entre las moléculas del sorbato y aquellas presentes en las fases de los solventes y sorbentes, fuerzas que son relacionadas a aquellas que surgen de reacciones químicas clásicas [WEBER ET AL. 1991].

En la modelación del destino ambiental de contaminantes orgánicos, es común suponer y aplicar el mecanismo de reparto para su absorción en la materia orgánica sin diferenciación ninguna. Sin embargo, el análisis de cinéticas de sorción a la materia orgánica y su comparación con estudios con polímeros sintéticos indica que la materia orgánica natural del suelo es una mezcla heterogénea de regiones viscosas y sólidas. En las regiones amorfas actúa el mecanismo de reparto; en aquellas sólidas, la absorción es limitada a un sistema microscópico de poros, canales y grietas. Los mecanismos de sorción en estos casos, igual que en minerales, corresponden a la adsorción a las paredes de estos microespacios y al relleno de su volumen [PIGNATELLO & XING 1996].

4.3.3 Modelos de equilibrio

En un sistema aislado y estable, el coeficiente de distribución se va a acercar a un valor de equilibrio, K_d^{eq} :

$$K_d^{eq} = \frac{q^{eq}}{c^{eq}} \quad (4-31)$$

La distribución de equilibrio de la masa total de un contaminante de interés entre las fases del sistema observado es determinada por el balance correspondiente de energías. El equilibrio químico en fases homogéneas se relaciona con la reducción de sus energías libres: La disminución de la energía de superficie es la fuerza motriz para reacciones de sorción en las interfases [WEBER ET AL. 1991].

El uso de un modelo de equilibrio para incorporar la sorción en modelos de transporte y degradación en subsuelos es legítimo sólo cuando se puede suponer cuasi equilibrio [STRECK 2003].

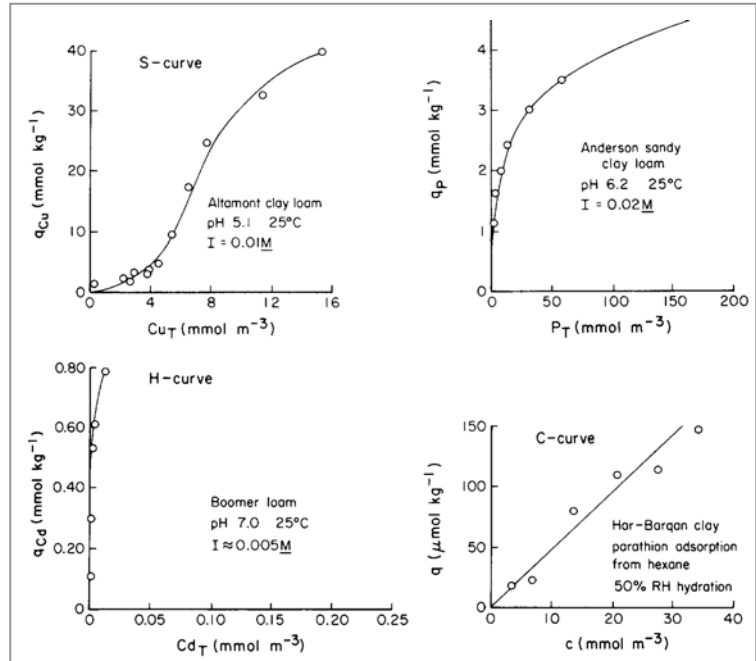
Modelos fenomenológicos

Las isothermas de sorción son gráficos que representan la distribución en equilibrio de una especie entre la fase de solución acuosa y la fase sólida del suelo para una temperatura definida. Según la forma de su curva, las isothermas observadas en experimentos se dejan categorizar en cuatro grupos genéricos, la isoterma sigmoidea o "Tipo S", las isothermas "Tipo L" y "Tipo H", y la isoterma lineal o "Tipo C" (Figura 4-4).

Sus ecuaciones se utilizan frecuentemente como modelos empíricos [ESSINGTON 2004; WEBER 1993].

Las isothermas de mayor aplicación son el reparto lineal, las isothermas de *Langmuir* y *Freundlich*, y modelos basados en la teoría del potencial de *Polanyi*. Estas isothermas se han presentado, discutido y comparado por BEMBNOWSKA ET AL. [2003], ERDEM ET AL. [2004], GRATHWOHL & RAHMAN [2002], HO ET AL. [2002] y INGLEZAKIS [2007], entre otros, para una variedad de compuestos orgánicos o iones inorgánicos, y diferentes materiales sorbentes, como carbón activado, turba, zeolitas o minerales de arcilla.

Figura 4-4: Los cuatro grupos genéricos de las isothermas de sorción. Tomado de Sposito [2004].



ISOTERMA LINEAL

La isoterma del Tipo C supone, en estado de equilibrio, una dependencia lineal entre la cantidad sorbida q de una especie y su concentración en solución c , independientemente de la cobertura de la superficie del sorbente. El correspondiente modelo general es aquel presentado en la ecuación 4-31, con la condición de que el coeficiente de distribución en equilibrio asuma el mismo valor para cualquier concentración de soluto.

La asociación de moléculas orgánicas y relativamente no-polares a suelos frecuentemente resulta en patrones de sorción de equilibrio cuasi lineales. La magnitud de los coeficientes de distribución correspondientes generalmente varía con el contenido de carbono orgánico del suelo. Tales observaciones sugieren como proceso de sorción un reparto del soluto a la fase orgánica. Según ESSINGTON [2004], se hace referencia a este fenómeno de sorción también con la expresión del “particionamiento constante”, y se aplica el modelo de la isoterma lineal (ecuación 4-32).

$$q^{eq} = K_p \cdot c^{eq} \quad K_p: \text{Coeficiente de reparto} \quad (4-32)$$

La isoterma lineal se utiliza con frecuencia para cuestiones de sorción en suelos y sedimentos donde las concentraciones del soluto son bajas, y para el reparto de compuestos orgánicos apolares en la materia orgánica [ESSINGTON 2004].

ISOTERMAS NO-LINEALES

Sin embargo, a una gama de concentraciones más amplia o para sorbentes heterogéneos, se demostró que la sorción es no-lineal [GRATHWOHL & RAHMAN 2002; ALLEN-KING ET AL. 2002]. La no-linealidad se atribuyó a que la sorción total en sistemas edáficos naturales representa una combinación del proceso de reparto con mecanismos de sorción adicionales, como la interacción específica con sitios de sorción, relleno de poros, o adsorción no-específica a superficies [ALLEN-KING ET AL. 1996; BORISOVER & GRABER 1997; BUCHELI & GUSTAFSSON 2001; CHIOU & KILE 1998; GRATHWOHL 1990; GRATHWOHL & RAHMAN 2002; KLEINEIDAM ET AL. 2002].

Según ESSINGTON [2004], isothermas del Tipo L son las más encontradas en la química de suelos. Se caracterizan por una alta dependencia de la sorción de la concentración a cantidades bajas del soluto, y por un acercamiento asintótico hacia una sorción máxima a concentraciones altas, lo que refleja una saturación de los sitios de sorción disponibles. La isoterma tipo H es una versión extrema del tipo L que refleja una muy alta afinidad del sorbato para el sorbente [ESSINGTON 2004]. Los tipos L y H se modelan con mayor frecuencia con las isothermas de *Freundlich* y de *Langmuir*.

Isothermas del tipo S se deben a las condiciones en muestras complejas: A bajas concentraciones del sorbato, la sorción está atenuada por la formación de complejos disueltos con ligantes o iones que tienen mayor afinidad para el sorbato que el sorbente, o por la competencia con otros sorbatos por los sitios de sorción. Cuando la capacidad del ligante o del compuesto competidor se excede, o sea se agota, la superficie gana preferencia y la curva se revierte en una curva de Tipo L [ESSINGTON 2004]. Este tipo de isothermas se encuentra con frecuencia en la sorción de oligoelementos a suelos, particularmente en suelos con altas concentraciones de carbono orgánico disuelto [ESSINGTON 2004]. También está asociado con la sorción de compuestos orgánicos neutrales: En este caso la atenuación inicial a concentraciones del soluto bajas se debe al carácter iónico de la superficie sorbente, el que no es compatible con un compuesto no-iónico. Mayores concentraciones del sorbato ocasionan que la superficie se estabilice y alcance electroneutralidad. A estas condiciones es atraído el compuesto para luego autopolimerizarse [ESSINGTON 2004].

Isoterma de Freundlich. En la práctica de la modelación del equilibrio de sorción, el modelo probablemente más utilizado y con amplia aplicación a las isothermas de tipo C, L y H, es la isoterma de *Freundlich* (ecuación 4-33). El modelo tiene la forma general

$$q^{eq} = K_F \cdot c^{eq^{n_F}}, \quad (4-33)$$

donde K_F es el coeficiente de *Freundlich* y n_F el exponente de *Freundlich*, ambos parámetros positivos ajustables [ESSINGTON 2004; WEBER ET AL. 1991].

Aunque su fundamento, al igual que su aplicación, son empíricos, se puede demostrar que en casos especiales de sorción a superficies heterogéneas, la isoterma de *Freundlich* es termodinámicamente rigurosa [WEBER ET AL. 1991]. Además se mostró que

n_F es una medida para la heterogeneidad de los sitios sorbentes de superficie [SPOSITO 1989], mientras que el parámetro K_F , según WEBER [1993], se relaciona con la capacidad del sorbente y la intensidad de la sorción.

En muchas ocasiones, la isoterma de *Freundlich* en esta forma resultó el mejor modelo para la representación de la sorción total en suelos naturales, especialmente para sorbatos orgánicos [ALLEN-KING ET AL. 2002; GRATHWOHL & RAHMAN 2002; KLEINEIDAM ET AL. 2002; WEBER ET AL. 1991].

La isoterma Generalizada de *Freundlich* (ecuación 4-34) presenta otra forma de considerar la heterogeneidad de superficies. Se deriva a partir de una *distribución gama* de los coeficientes dinámicos de los diferentes tipos de sitios sorbentes con afinidad para un cierto soluto [SPOSITO 1994].

$$q^{eq} = \frac{N_T \cdot A_F \cdot (c^{eq})^{n_F}}{1 + A_F \cdot (c^{eq})^{n_F}}, \quad 0 \leq n_F \leq 1 \quad (4-34)$$

En esta ecuación, N_T representa el total de sitios sorbentes y A_F el cociente entre los valores promedio de los coeficientes dinámicos de adsorción y desorción.

Isoterma de Langmuir. Para $n_F = 1$, la ecuación 4-34 se convierte en la *Isoterma de Langmuir* (ecuación 4-35) la cual supone un número limitado de sitios de sorción y refleja su consecuente saturación a mayores concentraciones del sorbato [STRECK 2003]. Según su concepto teórico representa alternativamente la adsorción de gas en superficies o una reacción de adsorción monoestequiométrica suponiendo identidad del carácter fisicoquímico de todos los sitios de sorción disponibles y homogeneidad de la superficie sorbente, entre otras condiciones.

$$q^{eq} = \frac{q^{\max} \cdot K_L \cdot c^{eq}}{1 + K_L \cdot c^{eq}} \quad (4-35)$$

El coeficiente de distribución correspondiente, aplicando la ecuación 4-31, entonces es:

$$K^{eq} = \frac{q^{eq}}{c^{eq}} = \frac{q^{\max}}{K_L^{-1} + c^{eq}} \quad (4-36)$$

En el caso de cumplir con las suposiciones del modelo, los parámetros ajustables del mismo, q^{\max} y K_L , tienen un significado físico. q^{\max} corresponde a la máxima adsorción posible que se relaciona con el número de sitios de sorción disponibles; K_L es el coeficiente de *Langmuir* y se relaciona con la afinidad del sorbato para el sorbente. Sin embargo, en suelos, las condiciones requeridas generalmente no se cumplen, así que el ajuste de los parámetros resulta empírico [ESSINGTON 2004].

A pesar de su mejor fundamento teórico, el ajuste de la isoterma de *Langmuir*, como se presenta en las ecuaciones 4-35 y 4-36, a datos experimentales sucumbe en muchos casos al del modelo de *Freundlich*. Eso cambia cuando se aplica una forma modificada

de la isoterma de *Langmuir*, que considera múltiples tipos de sitios de sorción. Esta adaptación se deriva a partir de la argumentación de que la sorción total constituye la suma de todos los tipos de interacción a nivel molecular. Suponiendo un número arbitrario M de tipos de sitios sortivos, la forma general de un modelo de *Langmuir* “multi-sitio” resulta a aquella presentada en la ecuación 4-37 [SPOSITO 2004].

$$q^{eq} = \sum_{j=1}^M \frac{q_j^{\max} \cdot K_j \cdot c^{eq}}{1 + K_j \cdot c^{eq}} \quad (4-37)$$

En el caso de la consideración de dos sitios diferentes, la ecuación 4-37 se convierte en el modelo de *Langmuir* “doble-sitio” (ecuación 4-38).

$$q^{eq} = \frac{q_1^{\max} \cdot K_1 \cdot c^{eq}}{1 + K_1 \cdot c^{eq}} + \frac{q_2^{\max} \cdot K_2 \cdot c^{eq}}{1 + K_2 \cdot c^{eq}} \quad (4-38)$$

Según ESSINGTON [2004] y SPOSITO [2004], la ecuación 4-38 se puede aplicar siempre con un buen ajuste a datos con isothermas de los tipos L o H.

Modelos basados en la teoría de Polanyi. *Polanyi* desarrolló su teoría de potencial para la adsorción de gases a superficies a partir de la suposición de un potencial químico que se motiva por fuerzas *Van der Waals*. Según la teoría, este potencial es máximo en la superficie y disminuye hacia un valor de equilibrio lejos de ella en el caso de que la presión parcial del gas sea constante en todo el volumen observado, es decir antes del proceso de adsorción. Después del proceso de adsorción, en equilibrio, el gradiente anterior se refleja en la distribución de la presión parcial mientras el potencial químico es constante en todo el volumen [BUTT ET AL. 2003]. Con base en lo anterior se define el potencial de adsorción ε [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$] como

$$\varepsilon = RT \cdot \ln \frac{p_0}{p}, \quad (4-39)$$

donde p es la presión parcial ambiental del sorbato a $\varepsilon = 0$ y p_0 la presión de vapor saturado en la superficie sorbente.

Como se discutió en el capítulo 1.2.1, se puede explicar la sorción de compuestos orgánicos a materiales porosos con un mecanismo de relleno de poros, donde la capacidad máxima de sorción es determinada por el volumen poroso del sorbente [GRATHWOHL & RAHMAN 2002; KLEINEIDAM ET AL. 2002]. Este mecanismo de una limitación de sorción por la disponibilidad de un volumen “sortivo” es descrito para la fase gaseosa, en forma general, por las ecuaciones de *Dubin-Polanyi* (DP), las que se basan en la teoría de potencial de *Polanyi*. Se mostró que estas ecuaciones son válidas para una amplia gama de concentraciones (> cinco órdenes de magnitud) y que también aplican para la adsorción a superficies abiertas [GRAHTWOHL & RAHMAN 2002].

El modelo de *Polanyi-Manes* (PM) representa una adaptación de las ecuaciones DP a sistemas acuosos, considerando un potencial de adsorción basado en la solubilidad c^{\max}

del sorbato. El potencial de adsorción correspondiente entonces se define como

$$\varepsilon_{SW} = RT \cdot \ln \frac{c^{\max}}{c^{eq}}, \quad (4-40)$$

y la adsorción resultante de un sorbato orgánico en equilibrio se expresa en la forma de la ecuación 4-41,

$$q^{eq} = V^{\max} \rho_{OC} \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \frac{c^{\max}}{c^{eq}}}{E_0} \right)^{n_{PM}} \right], \quad (4-41)$$

donde V^{\max} denota la capacidad máxima de adsorción volumétrica en la unidad de $[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$ y ρ_{OC} la densidad del sorbato en $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$. R , T y E_0 son la constante universal de los gases ideales en $[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$, la temperatura en $[\text{K}]$, y la energía libre de adsorción característica en un sistema acuoso en $[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$, respectivamente. El exponente n_{PM} es un parámetro empírico [GRATHWOHL & RAHMAN 2002]. En dependencia de los valores de los parámetros del modelo, se puede ajustar la ecuación 4-41 a isothermas de los tipos L, H y S.

MODELOS COMBINADOS

WEBER ET AL. [1991] constatan que las suposiciones asociadas al desarrollo conceptual de las isothermas presentadas en lo anterior raramente son satisfechas en sistemas naturales. Esa crítica aplica particularmente a la suposición de un solo tipo de sitio de sorción y a la de un solo proceso de sorción. Como se presentó en el capítulo anterior con el modelo de *Langmuir* “doble sitio”, la postulación de dos diferentes tipos de sitios con respecto a la variabilidad de su número es suficiente en la práctica de la modelación.

De manera similar, se propusieron diferentes modelos “doble sitio” y de “doble modo” o “reactividad distribuida”. Con este fin de representar por separado la probable superposición de diferentes mecanismos de sorción en sorbentes heterogéneos y la resultante distribución del soluto entre los diferentes dominios de sorción en equilibrio, varios autores propusieron una combinación del reparto lineal con una isoterma de adsorción no-lineal, más comúnmente la de *Langmuir*, *Dubinín-Astakhov* o *Polanyi-Manes* [ALLEN-KING ET AL. 2002; CHIOU & KILE 1998; GRATHWOHL & RAHMAN 2002; KLEINEIDAM ET AL. 2002; PIGNATELLO & XING 1996; STRECK 2003; WEBER ET AL. 1992; WEBER & HUANG 1996; XIA & BALL 1999; XING & PIGNATELLO 1997].

DISCUSIÓN

Diferentes autores advierten, que el hecho de que alguno de estos modelos discutidos en lo anterior suministre una buena descripción fenomenológica de un proceso de sorción en algún experimento bajo condiciones específicas, no presenta una verificación

del concepto o mecanismo en lo cual se basa la isoterma [ESSINGTON 2004; PIGNATELLO & XING 1996; WEBER ET AL. 1991]. La habilidad de alguna isoterma fenomenológica de describir datos observados entonces solamente establece su utilidad para un cierto conjunto de condiciones. Su extrapolación a escalas de condiciones del sistema que no han sido cuantificadas experimentalmente se prohíbe por la falta de rigor mecanicista asociada a estos modelos. Eso se confirma por las experiencias en la práctica, donde ningún modelo fenomenológico ha demostrado ser capaz de describir datos experimentales de sorción, medidos bajo una amplia gama de condiciones, sin recalibración de los parámetros [WEBER ET AL. 1991].

En conclusión, se puede decir que una isoterma fenomenológica, como las presentadas en lo anterior, que logra describir - con ciertos valores de parámetros - la sorción para una cierta composición de sorbato y sorbentes bajo un cierto conjunto de condiciones, no aplicará con los mismos valores de parámetros cuando las características del sistema cambien.

Modelos mecanicistas

Otro enfoque en el desarrollo de una descripción numérica de la sorción en equilibrio se basa en consideraciones termodinámicas sobre las subyacentes reacciones intermoleculares entre sorbatos y los sitios individuales de sorción. Estos modelos incluyen caracterizaciones mecanicistas del intercambio iónico, de la formación de complejos de superficie y de reacciones hidrofóbicas. Algunos describen la distribución molecular de sorbatos iónicos o polares entre complejos de superficie y en la capa difusa que se forma debido a las cargas permanentes y variables de adsorbentes. No obstante, el enfoque más común se basa en analogías a la descripción termodinámica de reacciones químicas, como la presentada en el capítulo 4.1.1 [WEBER ET AL. 1991].

Un ejemplo de una aplicación de este concepto constituye el intercambio iónico del catión monovalente B^+ por el soluto A de la valencia n^+ . La ecuación 4-42 presenta la estequiometría correspondiente de esta reacción para un sitio de carga permanente negativa, S^- .



En analogía a la ecuación 4-6 se puede entonces definir una constante de equilibrio que se puede describir como “coeficiente de selectividad” en términos de las actividades químicas de las especies involucrados (ecuación 4-43).

$$K_B^A = \frac{\{(S_n)A\} \cdot \{B\}^n}{\{A\} \cdot \{(S)B\}^n} \quad (4-43)$$

Con base en consideraciones similares se han desarrollado varios modelos que utilizan relaciones de la ley de conservación de la materia y ecuaciones del balance de carga y de masa para la descripción de equilibrios entre especies disueltas y complejos de

superficie. Además aplican varias hipótesis sobre la distribución de cargas y su dependencia del pH, sobre la ocurrencia de intercambios de ligantes con grupos hidroxilos superficiales, sobre la estructura de la región interfacial y sobre la reversibilidad de las reacciones [ESSINGTON 2004; SPOSITO 1989; SPOSITO 2004; WEBER ET AL. 1991].

DISCUSIÓN

Modelos de enfoque mecanicista pueden proporcionar información sobre los mecanismos que controlan reacciones de sorción en ciertos tipos de sistemas y ayudar en el análisis de las respuestas anticipadas de un sistema a cambios de condiciones críticas. Sin embargo existen reservas, particularmente por la complejidad de superficies naturales y con respecto a que tan bueno un modelo determinado refleja mecanismos actuales en sus relaciones estequiométricas y energéticas [WEBER ET AL. 1991].

4.3.4 Dinámica

Aunque la sorción se toma frecuentemente como instantánea para objetivos de modelación del destino ambiental de contaminantes, se puede tardar en realidad semanas y hasta varios meses para alcanzar equilibrio [PIGNATELLO & XING 1996; STRECK 2003]. Según BRUSSEAU & RAO [1989] y PIGNATELLO & XING [1996], la mayoría de los datos experimentales de sorción sugiere un acercamiento al equilibrio con dinámica bifásica. La fase inicial procede rápidamente y su contribución a la sorción total puede variar entre 10 y 80%. Ella está seguida por una fase con velocidad mucho más baja que presenta un acercamiento asintótico al equilibrio y que puede comprender hasta un 90% de la cantidad sorbida total. En el caso de la desorción, la magnitud de la fracción lenta puede alcanzar hasta un 96% [PIGNATELLO & XING 1996; STRECK 2003].

La transición a la fase lenta es arbitraria, pero en la mayoría de los casos se presenta después de algunas horas o hasta pocos días. Por lo general, la velocidad de sorción en la fase lenta es extremadamente baja, por lo que PIGNATELLO & XING [1996] y STRECK [2003] infieren, que muchos valores de los coeficientes de distribución reportados reflejan principalmente la fracción rápida en lugar de la sorción total.

Histéresis de desorción. Con respecto a la desorción, la dinámica de sorción presenta histéresis. Aún después de tiempos relativamente cortos de sorción, se requieren extremadamente largos tiempos para alcanzar desorción completa, y en varios casos una fracción parece irreversiblemente sorbida. Además hay indicaciones de que la fracción lenta y la resistencia a desorber aumentan con el tiempo de contacto [PIGNATELLO & XING 1996]. El uso de una sola constante de velocidad en muchos casos no es suficiente para la descripción de este comportamiento y tiende a subestimar la desorción en el principio y sobreestimarla a tiempos más largos. [PIGNATELLO & XING 1996; CONNAUGHTON ET AL. 1993]. Sin embargo, ALTFELDER ET AL. [2000] mostraron que la histéresis de sorción generalmente es un fenómeno que se debe a causas cinéticas.

Modelos de equilibrio entonces representan las condiciones limitantes para procesos de sorción, y su aplicación solamente es válida bajo la suposición de que haya pasado suficiente tiempo para que el sistema observado alcance estabilidad termodinámica. Sin embargo, las escalas de tiempo necesarias para el alcance de este equilibrio en sistemas naturales suelen aproximar o sobrepasar las escalas de tiempo asociadas a cambios en concentraciones de contaminantes debido a procesos de degradación o de transporte macroscópico como la advección y la dispersión, lo que hace insatisfactoria la aplicación de isotermas instantáneas e indispensable una consideración de la dinámica en la simulación numérica de procesos de sorción [BALL & ROBERTS 1991; BRUSSEAU & RAO 1989; MILLER & WEBER 1986; PIGNATELLO & XING 1996; RICHTER ET AL. 1996; WEBER ET AL. 1991; WEBER 1993].

Enfoques en la simulación numérica de la dinámica de sorción. Se han desarrollado varios modelos para la descripción numérica de la dinámica de los procesos de sorción en sistemas edáficos. Algunos de éstos se basan en conceptos mecanicistas sobre las cinéticas de reacciones de sorción o de la difusión molecular, otros no tienen una base termodinámica sino son empíricos. Dos de los más sencillos son la cinética de primer orden y un modelo bifásico que combina un equilibrio instantáneo con una reacción simultánea de primer orden [MILLER & WEBER 1986]. Otras propuestas incluyen según PIGNATELLO & XING [1996] modelos de múltiple primer orden, del tipo Langmuir y de segundo orden. Las ecuaciones y su incorporación en modelos de advección-dispersión para el transporte de solutos se presentan en varias revisiones [BRUSSEAU & RAO 1989; VAN GENUCHTEN & WAGENET 1998; WEBER ET AL. 1991].

Otro enfoque para un modelo no-mecanicista fue presentado por PEDIT & MILLER [1994]. Considerando la heterogeneidad inter- e intraparticular del suelo, modelaron la sorción de diuron con un modelo estocástico que trata la concentración del sorbato y la constante de primer orden como variables de azar con distribución continua. Enfoques más recientes consideran la dinámica de sorción con un concepto de dos sitios con cinéticas de primer orden o de difusión [ALTFELDER ET AL. 2000; LARSBO & JARVIS 2003; ŠIMŮNEK ET AL. 2008].

Modelos mecanicistas. La dinámica efectiva de la sorción es un resultado de las cinéticas de los procesos involucrados. Estos incluyen mecanismos de transporte de masa a nivel molecular, que promueven el traslado del soluto desde el seno de la solución de suelo hacia un sitio de sorción, y las mismas reacciones químicas de sorción. Cuando uno de estos procesos es significativamente más lento que los demás, va a limitar con su cinética la dinámica efectiva de la sorción, y se llama el proceso controlador de la sorción. Correspondientemente se habla de “sorción controlada químicamente”, cuando las reacciones de sorción determinan su dinámica, y de “sorción controlada por transporte”, cuando los procesos de transporte molecular la gobiernan [ESSINGTON 2004; SPOSITO 1994; WEBER 1993].

Reacciones de sorción

La velocidad de una reacción de sorción depende de la naturaleza de las interacciones específicas entre el soluto y el sorbente. Procesos físicos de sorción por lo general proceden rápidamente y llevan al equilibrio local dentro de milisegundos, o a lo mucho de segundos. Sin embargo, otros tipos de sorción, como los tipos de sorción química discutidos en lo anterior, que requieren mayor energía de activación, pueden proceder a velocidades significativamente más lentas [WEBER ET AL. 1991].

La derivación de la cinética de una reacción química, si es conocida y reversible, y bajo las suposiciones de la ley de acción de masas, fue presentada en el capítulo 4.1.1. Aunque las reacciones de sorción no son homogéneas y no necesariamente elementales, se puede desarrollar para ellas una analogía estequiométrica [SPOSITO 1994; WEBER ET AL. 1991]. En el caso sencillo de una reacción elemental entre solamente una especie del sorbente, A , y un solo tipo de sitios de sorción, S , se puede escribir la estequiometría en la forma



donde $A-S$ representa un complejo de superficie. A partir de las velocidades de su formación y disociación, y en analogía al capítulo 4.1.1, se puede concluir una velocidad neta de sorción de la forma

$$\frac{dc_{A-S}}{dt} = v_+ - v_- = k_+ \cdot c_A \cdot c_S - k_- \cdot c_{A-S}. \quad (4-45)$$

En el caso de que el número de sitios de sorción sea significativamente mayor que el de las moléculas del soluto, se puede considerar c_S como constante, y v_+ se convierte en una relación de pseudo primer orden.

$$v_+ = k_+ \cdot c_A \cdot c_S = k'_+ \cdot c_A \quad (4-46)$$

Finalmente, bajo la postulación de un medio poroso saturado, con la porosidad ϕ y la densidad de la fase sólida ρ_s , la velocidad de la sorción de A se puede expresar de la forma

$$\frac{dq_A}{dt} = k'_+ \frac{\phi}{\rho_s(1-\phi)} c_A - k_- \cdot q. \quad (4-47)$$

Otros ejemplos para la derivación de una cinética a partir de una reacción específica se presentan en ESSINGTON [2004], SPOSITO [1994; 2004] y en STUMM & MORGAN [1996]. Sin embargo, ecuaciones de cinética de este tipo solamente representan primeras aproximaciones a la verdadera forma de la dinámica de sorción. Su simplicidad se debe a la postulación de velocidades de reacción equivalentes para todos los sitios de sorción. En la realidad, sorbentes naturales presentan superficies funcionalmente heterogéneas. En correspondencia a la multitud de diferentes tipos de sitios sorbibles existe una multitud de diferentes reacciones intrínsecas de sorción y una distribución

correspondiente de energías de activación, resultando en una amplia gama de constantes de velocidad. Eso implica que la aplicación empírica de un modelo de este tipo resulta en la determinación de coeficientes que representan promedios específicos del sistema experimental y no tienen significado para otros sistemas.

Con el fin de contrarrestar esta deficiencia potencial, se han propuesto varios modelos de cinética para sitios reactivos heterogéneos. Entre ellos se encuentran modelos “doble-sitio” que postulan dos tipos de sitios con diferentes velocidades de reacción, expresiones que consideran un espectro continuo de las reactividades de sitios, y ecuaciones similares a la 4-47 que incluyen parámetros adicionales.

Estos modelos se derivan por lo general a partir de algún mecanismo postulado y un conjunto de suposiciones relacionadas. Sin embargo, los órdenes y coeficientes de reacción que se hayan determinado experimentalmente, rara vez corresponden a aquellos derivados de estequiometrías de reacción y asociados estados de energía de equilibrio. Por lo tanto una aplicación exitosa a datos experimentales no significa automáticamente una verificación de estas suposiciones y mecanismos postulados.

Procesos de difusión

Velocidades efectivas de sorción en sistemas subsuperficiales frecuentemente están controladas por el transporte de masa a nivel molecular del soluto. En este contexto, este tipo de transporte se refiere a procesos locales de difusión en fase estacionaria, a diferencia de los procesos de advección (convección) y dispersión hidrodinámica [STRECK 2003; STUMM & MORGAN 1996; WEBER ET AL. 1991].

Una consideración fundamental en la caracterización y modelación de procesos de transporte de solutos en un sistema estacionario es la identificación y representación adecuada de resistencias y obstrucciones, incluyendo distancias relevantes de transferencia del soluto y propiedades de relevancia del medio que es atravesado. Las naturalezas y características de tales resistencias varían con las condiciones locales asociadas a las combinaciones particulares de sorbentes, solutos y fluidos, y la configuración del sistema [WEBER ET AL. 1991].

Conceptos sobre el mecanismo. Modelos que describen este tipo de transferencia de materia, se basan generalmente en suposiciones sobre el mecanismo de transporte predominante o controlador. De acuerdo con las diferencias en las condiciones locales y los fenómenos asociados de transporte, se propusieron según STRECK [2003], PIGNATELLO & XING [1996], WEBER ET AL. [1991] y WEBER [1993] los siguientes procesos de transporte como posibles contribuyentes a procesos de sorción:

- difusión libre a través de la solución de suelo
- transporte facilitado por movimientos de elementos de fluido a escala microscópica en, o cerca de, entrecaras con la fase fluida, y por gradientes microscópicos de velocidad (dispersión de *Taylor*)

- difusión interparticular a través de la fase acuosa inmóvil en intersticiales de agregados de suelo
- difusión pelicular a través de la capa difusa de adsorción
- difusión intraparticular a través de matrices de materia orgánica de naturaleza viscosa
- difusión intraparticular a través de poros intersticiales de regiones sólidas de la materia orgánica
- difusión intraparticular a través de grietas y otros espacios intersticiales en partículas de minerales

Según WEBER [1993] la dispersión microscópica es despreciable, ya que bajo las condiciones de flujo de fluidos, que son las típicas en sistemas subsuperficiales, predomina la difusión molecular. Este tipo de transferencia de masa procede alternativamente al azar (difusión de *Fick*) o en forma restringida por los límites del medio, como lo son las paredes de poros (difusión de *Knudsen*) [WEBER ET AL. 1991; WEBER 1993].

DIFUSIÓN DE *FICK*

La difusión molecular en fase líquida generalmente es controlada por un mecanismo, donde la velocidad con la que el soluto migra a lo largo de un camino lineal dentro de un sistema de coordenadas es directamente proporcional al gradiente de su potencial químico. Este último se relaciona directamente con su actividad química y en soluciones diluidas con la concentración del soluto. Entonces, el flujo J_x por difusión de materia - a lo largo de la trayectoria x y a través de una sección transversal y perpendicular de área unitaria - es directamente proporcional a la velocidad del soluto en esta trayectoria y al gradiente de su concentración, una relación que se refleja en la ley de *Fick* como presentada en ecuación 4-48 [WEBER ET AL. 1991].

$$J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4-48)$$

La constante de proporcionalidad, D , de esta ecuación corresponde al coeficiente de difusión libre en fase líquida. La fuerza motriz $\partial c / \partial x$ se puede interpretar como un perfil de concentración sobre una trayectoria continua, que es variable con respecto al tiempo, o alternativamente como una constante (o instantánea) diferencia en la concentración entre los dos lados de una capa homogénea o película de grosor fijo.

El coeficiente de difusión es afectado por varios factores que se relacionan con interacciones moleculares entre soluto y solvente, como el tamaño y la estructura química de la molécula en difusión, o la estructura química y las propiedades físicas de la fase líquida. Valores para contaminantes orgánicos en agua pura se hallan típicamente entre $0.5 - 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [WEBER ET AL. 1991]. Sin embargo, la difusión a

través de regiones acuosas interfaciales entre el seno de la solución de suelo y las fases sorbentes pueden, por la acumulación de moléculas de otros solutos y sorbatos, presentar resistencias y obstrucciones mayores a las que se presentan en agua pura, resultando en coeficientes de difusión disminuidos [WEBER ET AL. 1991].

Según WEBER ET AL. [1991], se pueden distinguir, en dependencia de las postulaciones sobre la reactividad del soluto y la heterogeneidad del dominio difusivo, cuatro tipos de modelos basados en la difusión de *Fick*.

Modelos Tipo I. Modelos del Tipo I describen el transporte molecular de sustancias conservativas (no reactivas) en dominios monofásicos y homogéneos. Correspondientemente consideran como única obstrucción para la transferencia de masa la resistencia uniforme del medio homogéneo a lo largo de una línea directa de viaje. De acuerdo con estas postulaciones se puede aplicar la ecuación 4-48 en forma directa, pero en combinación con una ecuación adecuada para el balance de masa o para la continuidad del sistema modelado. El ejemplo de la ecuación 4-49 representa el flujo constante en estado estacionario sobre una distancia fija de $\Delta x = \delta$, y en dependencia de las concentraciones de frontera, c_0 y c_δ , y del coeficiente de velocidad del soluto o de transferencia de masa, k_f .

$$(J_x)|_{x=0} = k_f(c_0 - c_\delta). \quad (4-49)$$

Este modelo con fuerza motriz lineal es similar en su forma a ecuaciones de primer orden que modelan la velocidad de las reacciones, y su solución puede derivarse de la misma manera. Sin embargo, en el caso de que la difusión de un soluto dentro de un sistema observado sea afectada por condiciones no-estacionarias, las reacciones concurrentes, sorción y acumulación, y/o trayectorias tortuosas, requieren de formulaciones diferentes del modelo, para considerar estas obstrucciones adicionales [WEBER ET AL. 1991].

Modelos Tipo II. En aquellos casos de difusión donde el soluto está simultáneamente sujeto a degradación por reacciones como la hidrólisis o la oxidación, estas reacciones se pueden incluir en el modelo, llegando a un modelo del Tipo II.

Modelos Tipo III. El transporte de un soluto a través de un dominio de difusión también puede ser alterado por su constricción a una trayectoria específica. Eso generalmente es el caso en un medio heterogéneo o multifásico, donde la difusión es limitada a ciertas regiones o fases, o donde es más rápida por trayectorias particulares. La expresión de la transferencia de masa para la difusión del Tipo III es similar a la del Tipo I, como por ejemplo aquella presentada en ecuación 4-49, con la excepción de que el coeficiente de transferencia de masa, k_f , se vuelve un parámetro compuesto, o “efectivo”, que refleja ambos, la longitud incrementada de la trayectoria y las constricciones para la difusión a una cierta fracción del volumen considerado. La longitud se puede cuantificar por medio de la tortuosidad (el cociente entre la trayectoria efectiva y la más corta a través del dominio de difusión) y las constricciones a través del contenido volumétrico de agua, θ ,

suponiendo que el transporte de solutos está restringido a la fracción líquida del sistema. El resultante coeficiente de difusión aparente o efectivo, D_e , lleva bajo la válida suposición de un gradiente de porosidad pequeño a la ecuación 4-50.

$$(J_x)|_{x=0} = k_e(c_0 - c_\delta). \quad (4-50)$$

El coeficiente de velocidad efectivo de transferencia de masa, k_e , entonces combina la difusividad efectiva del soluto y la longitud característica del dominio de difusión [WEBER ET AL. 1991]. Aplicaciones posibles incluyen por ejemplo la simulación de la transferencia de solutos a regiones internas de fluidos inmóviles en suelos agregados.

Modelos Tipo IV. Procesos de transferencia de masa de este tipo constituyen una combinación de los Tipos III y IV.

Sistemas subsuperficiales generalmente están compuestos por múltiples dominios de difusión de diferentes tipos y grados de resistencia. Como consecuencia, procesos de transferencia de masa asociados con procesos de sorción en tales sistemas frecuentemente incluyen dos o más etapas consecutivas de difusión. Sin embargo, uno de estos pasos difusivos por lo general es significativamente más lento que los demás, y a través de esta limitación determina la velocidad efectiva de la difusión total. La identificación y caracterización de este paso por lo tanto facilita la modelación que entonces se puede reducir a la adaptación de un modelo de uno de los tipos presentados en lo anterior a las condiciones adecuadas de frontera y estado, particulares para el sistema en cuestión.

Estado quasi-estacionario. Otra complicación para la aplicación de un modelo de *Fick* se desprende de la variabilidad por tiempo de las concentraciones de solutos en dominios de interés en sistemas reales. Un modelo basado en la postulación de un estado estacionario por lo tanto no es rigurosamente aplicable. Estados no-estacionarios se pueden considerar a través de la modelación explícita de la desviación de condición al respecto. Sin embargo, en la práctica se puede generalmente aproximar la situación real utilizando un modelo cuasi estacionario. Este tipo de modelo supone que las concentraciones de frontera, y las contribuciones de todos los términos fuente-sumidero, de un dominio difusivo, aunque no son constantes, se pueden tomar como constantes durante un cierto periodo de tiempo, o sus cambios como pequeños con relación al flujo a través del dominio.

Transferencia pelicular. Cambios de concentración de frontera generalmente dependen de la velocidad del cambio de concentración en la fase vecina al dominio de interés, y se debe alternativamente a un flujo advectivo o un proceso de acumulación o depleción en esta fase. En cuestiones de sorción, se puede suponer un correspondiente proceso de acumulación en la fase vecina, gradiente abajo del dominio de difusión. Para esta situación se propuso el concepto de una capa inmóvil de fluido del Tipo I que se encuentra inmediatamente adyacente a las superficies externas del sorbente, y la difusión a través de esta capa se describe con un “modelo de película externa”.

Aplicando este concepto al caso de sorción a una partícula sólida y esférica de un sorbente del radio R_p y densidad ρ_p , resulta en la ecuación 4-51 [WEBER ET AL. 1991].

$$\frac{dq}{dt} = \frac{3}{R_p \cdot \rho_p} k_f (c_0 - c_\delta). \quad (4-51)$$

En esta aplicación, el coeficiente de difusión pelicular, k_f , incorpora la difusión del soluto en el medio alrededor del sorbente y el espesor de la película que separa el sorbente del seno de solución.

DIFUSIÓN RESTRINGIDA

La *Ley de Fick* permite teóricamente velocidades de transporte infinitamente altas. Para la difusión de gases, o de solutos en solución acuosa, la difusión según *Fick* está considerada como buena aproximación [RICHTER ET AL. 1996]. Sin embargo, respecto al reparto en materia orgánica, la difusión dentro de ella está restringida por su estructura, su alta densidad, y su respectiva viscosidad [PIGNATELLO & XING 1996; PIGNATELLO 1998].

Según BIRD ET AL. [2002], todavía no está disponible una teoría completamente satisfactoria para la predicción del transporte de líquidos y gases en medios porosos. En medios donde la difusión es restringida, varios mecanismos diferentes pueden contribuir, según el caso, a la transferencia de masa a nivel molecular, incluyendo (i) difusión ordinaria descrita por las ecuaciones de *Maxwell-Stefan*, (ii) difusión de *Knudsen*, (iii) flujo viscoso de acuerdo con la ecuación de *Hagen-Poiseuille*, (iv) la difusión de superficie, es decir el arrastrarse de una molécula adsorbida en las superficies de poros, y (v) transpiración y difusión termal, dos mecanismos inducidos por un gradiente de temperatura en el dominio de difusión [BIRD ET AL. 2002].

La difusión de *Knudsen* representa un transporte que es controlado únicamente por colisiones con las paredes de poros. Típicamente ocurre en un poro largo con un diámetro angosto. Si el diámetro del poro es menor que el camino libre medio de una molécula, y la densidad del difusivo es baja, las moléculas colisionan con mayor frecuencia con las paredes del poro que entre si. A diferencia de la difusión libre, su fuerza motriz entonces se debe a la colisión repetitiva de la molécula con la pared del poro. Por el pequeño camino libre medio de moléculas en fase líquida, este proceso aplica principalmente a la transferencia de masa en fase gaseosa, donde puede ser significativo [BIRD ET AL. 2002; SINNOTT 2012; WEBER ET AL. 1991].

Sin embargo, la aplicación de un modelo que considera el transporte a través de un medio que representa una colección de esferas largas e inmóviles, llega a predicciones similares [BIRD ET AL. 2002], lo que lleva a la noción de que la causa de restricción no necesariamente sea tan relevante para la magnitud del flujo que el grado de restricción, el que depende de la geometría del espacio poroso en relación con el tamaño de la molécula y de posibles interacciones entre el medio difusivo y el soluto [BIRD ET AL. 2002].

Discusión

En la práctica, los modelos mecanicistas sobre las velocidades de reacciones de sorción frecuentemente conceptualizan sitios específicos a los que se puedan adsorber moléculas del sorbato con cinética de primer o pseudo-primer orden. Las cinéticas de primer orden son más convenientes por su fácil integración en modelos de transporte y degradación porque no requieren conocimientos sobre la geometría de partículas. Por lo general, este tipo de modelos alcanza un mejor ajuste a datos experimentales cuando se incluye una fracción no-cinética que sorbe instantáneamente.

WEBER ET AL. [1991] sugieren que velocidades efectivas de sorción en sistemas subsuperficiales frecuentemente están controladas por las dinámicas de procesos de transporte más que por reacciones de sorción. Esta noción se apoya por varios estudios comparativos donde resultaron más exitosos los modelos de difusión, aunque tampoco perfectos. Sin embargo, la difusión libre de Fick a través de la solución de suelo es simétrica con respecto a sorción y desorción y sola no puede representar el comportamiento dinámico de estos procesos [PIGNATELLO & XING 1996; RICHTER ET AL. 1996], por lo que diferentes autores sugieren una desviación de la difusión de *Fick* [PIGNATELLO & XING 1996; STRECK 2003; WEBER ET AL. 1991]. De acuerdo con estas teorías, la adsorción a las superficies de partículas está limitada por la difusión pelicular a través de la capa difusa, mientras que el reparto se gobierna por difusión intraparticular.

Modelos de “doble resistencia” incluyen estos dos procesos en forma de una serie de etapas de transferencia de materia, como por ejemplo la transferencia pelicular seguida por difusión intraparticular, y se han empleado exitosamente para la simulación de la sorción de contaminantes orgánicos en suelos [MILLER & WEBER 1986; WEBER ET AL. 1991; BRUSSEAU & RAO 1989; PIGNATELLO & XING 1996]. Enfoques más recientes incluyen la dinámica de sorción en modelos “doble sitio” con cinéticas de primer orden o de difusión [ALTFELDER ET AL. 2000; LARSBO & JARVIS 2003; ŠIMŮNEK ET AL. 2008].

4.3.5 Factores de influencia

Los coeficientes de distribución y velocidad, y los demás parámetros que definen la sorción en equilibrio y su dinámica no presentan valores absolutos, pero son funciones de las propiedades fisicoquímicas del sistema modelado. Los factores de mayor importancia son la presencia de sorbentes, la temperatura, el pH y la solubilidad.

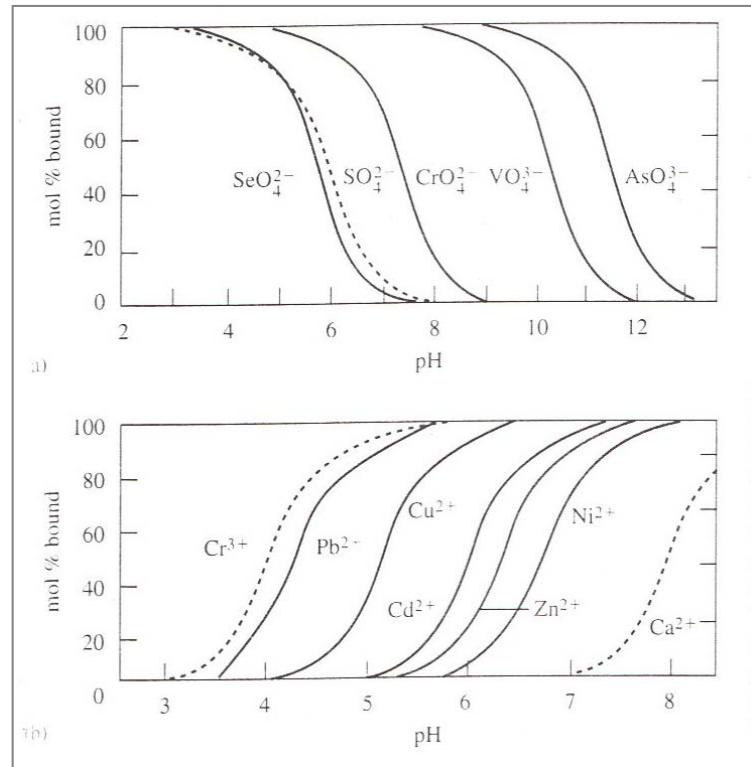
Valor pH

A través de su participación en posibles reacciones ácido-base del sorbato así como en las reacciones de protonación y deprotonación de grupos químicos funcionales de los sorbentes, el pH tiene efecto en los coeficientes de afinidad de sorción, sea que el mecanismo de sorción se basa en atracción electrostática o interacción molecular, y sea

el sorbente un mineral o un compuesto orgánico [ESSINGTON 2004; FRANCO ET AL. 2009; SPOSITO 2004].

Especialmente la adsorción de iones a superficies de óxidos de metales presenta una alta dependencia del pH. La Figura 4-5 muestra la dependencia de la fracción sorbida del pH en equilibrio para sistemas de suspensiones acuosas que se constituyen cada una de un tipo de sorbente y una cantidad definida de una especie de sorbato. Las curvas sugieren que, debido al cambio en la carga variable de superficie, las afinidades se cambian en un rango de pH angosto alrededor del punto de inflexión, pH_{50} , el que corresponde a una fracción sorbida de 0.5. El valor del pH_{50} a su vez es una medida de la selectividad del sorbente para el sorbato [SPOSITO 2004].

Figura 4-5: Adsorción de varios cationes y aniones a ferrihidrita en función del pH. Tomado de STUMM [1992].



Este tipo de dependencia de la sorción se puede modelar con la ecuación 4-52,

$$f_{ads} = \frac{1}{1 + e^{[b(pH - pH_{50})]}} \quad (4-52)$$

donde f_{ads} representa la fracción de moles adsorbidos de la cantidad total en el sistema. El parámetro b determina la pendiente de la curva. Cuando el valor de b es positivo, la curva representa la adsorción de aniones, y si es negativo la de cationes [SPOSITO 2004].

Para compuestos orgánicos, una relación entre el coeficiente de distribución y el pH fue propuesta por FRANCO ET AL. [2009], con base en la ecuación de *Henderson-Hasselbalch* (ecuación 4-53).

$$K_d^{eq} = \frac{K_{d,n}^{eq}}{1 + 10^{a(pH - pK_a)}} + \frac{K_{d,i}^{eq}}{1 + 10^{a(pK_a - pH)}} \quad (4-53)$$

Este modelo considera una distribución de equilibrio entre ácido y base correspondientes del compuesto, en dependencia del pH, y calcula la suma de las contribuciones de las fracciones de ambos a la sorción, de acuerdo con sus afinidades respectivas. En correspondencia, K_d^{eq} es el coeficiente de distribución en equilibrio, $K_{d,n}^{eq}$ y $K_{d,i}^{eq}$

representan los coeficientes respectivos para la especie neutra y para la molécula disociada o asociada, según el caso. El parámetro a toma el valor 1 para ácidos, y -1 para bases. Cada término de la suma, dividido por su respectivo coeficiente de distribución, puede deducirse directamente de la ecuación química de la reacción ácido-base, y da el valor de la fracción del ácido o de la base correspondiente. El punto de inflexión del modelo equivale al pK_a .

Solubilidad

Varios investigadores encontraron una correlación inversa entre coeficientes de distribución y la solubilidad del sorbato. Esta dependencia se describió para diferentes clases de sustratos orgánicos con ecuaciones empíricas en la forma general de

$$\log K_{co} = A - B \cdot \log c^{\max} \Rightarrow K_{co} = \frac{10^A}{(c^{\max})^B} = \frac{A'}{(c^{\max})^B} \quad (4-54)$$

En estos modelos, el efecto se emplea a través del coeficiente de distribución normalizado al contenido en carbono orgánico, K_{co} , el que representa la afinidad del sorbato para el sorbente [ESSINGTON 2004].

NORMALIZACIÓN POR LA SOLUBILIDAD

La ley de *Raoult*, igual que las aplicaciones de la teoría de *Polanyi* para solutos, implican que los coeficientes de distribución observados dependen de la concentración del sorbato normalizada a su solubilidad acuosa, c^{\max} [GRATHWOHL & RAHMAN 2002, INGLEZAKIS 2007]. Este concepto fue aplicado exitosamente a la isoterma de *Freundlich* por GRATHWOHL & RAHMAN [2002] y KLEINEIDAM ET AL. [2002]. El modelo resultante de *Freundlich*, normalizado a solubilidad, resulta en:

$$q^{eq} = K_F \cdot \left(\frac{c^{eq}}{c^{\max}} \right)^{n_F} \quad (4-55)$$

Temperatura

La temperatura tiene un doble efecto en la sorción. Por un lado la afinidad del sorbato para el sorbente depende de ella con una consecuencia correspondiente para la forma de la isoterma de equilibrio, por el otro tiene influencia en la velocidad de la sorción.

Dinámica. La cinética de cada reacción o proceso que se induce térmicamente depende positivamente de la temperatura. En la mayoría de los casos se puede describir esta dependencia con la ecuación de *Arrhenius*, como se presentó en la ecuación 4-8 para reacciones químicas, aplicada a la respectiva constante de velocidad. En el caso de que la sorción esté controlada por procesos de transporte molecular, se emplea esta ecuación en forma análoga a los respectivos coeficientes de difusión. Especialmente las difusividades de sólidos presentan una dependencia de la temperatura de este tipo.

Para fluidos, la relación entre la difusividad D y la temperatura, T [°K], está descrita a través de la ecuación de *Einstein-Stokes*:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \cdot R_0 \cdot \eta}, \quad (4-56)$$

donde k_B es la constante de *Boltzmann*, R_0 el radio de una molécula del medio de difusión y η su viscosidad. La viscosidad a su vez también depende de la temperatura, una relación que se puede aproximar sobre un rango de temperatura limitado con la ecuación de *Vogel*, la que tiene la forma general [GERTHSEN & VOGEL 1995]:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T + C}. \quad (4-57)$$

Los parámetros A , B y C tienen valores empíricos, y son específicos para una cierta combinación solvente-soluto. La combinación de las ecuaciones 4-56 y 4-57 resulta en

$$D(T) = A' \cdot T \cdot e^{-\frac{B}{T+C}} \quad \text{con} \quad A' = \frac{k_B}{6\pi \cdot R_0} \cdot e^{-A} \quad (4-58)$$

Equilibrio. La influencia de la temperatura en la afinidad entre sorbato y sorbente se emplea a través de la solubilidad acuosa cuya integración en isothermas de equilibrio se discutió en el capítulo 4.2.2. El efecto en la solubilidad corresponde a la entalpía de la reacción de disolución: Si el proceso de disolución es endotérmico, la solubilidad se correlaciona positivamente con la temperatura, si es exotérmico, ocurre lo contrario [REGER ET AL. 2009].

Según FOERSTER [2004], se puede deducir en forma directa de la termodinámica una relación entre la solubilidad acuosa de un compuesto y la temperatura que se puede representar con una ecuación del tipo *Arrhenius*,

$$c^{\max}(T) = A \cdot e^{-\frac{\Delta H_A}{RT}} \quad (4-59)$$

donde ΔH_A es la entalpía de solución diferencial.

La forma integrada de la *Ecuación de Clausius-Clapeyron* es un modelo para la dependencia termodinámica por temperatura de la solubilidad ideal. Se puede simplificar a la forma general de

$$\ln X = A \cdot \left(\frac{T_m - T}{T} \right) - B \cdot \ln \left(\frac{T_m}{T} \right) \quad (4-60)$$

donde X representa la fracción molar del soluto, y T_m el punto de fusión en [K] [CONNORS 2002; YALKOWSKY & WU 2009].

YALKOWSKY & VALVANI [1980] desarrollaron, también a partir de la *Ecuación de Clausius-Clapeyron*, una ecuación para la solubilidad en agua con la forma general

$$\log(c^{\max}) = A \cdot (T_m - T) - \log K_{ow} + B, \quad (4-61)$$

donde c^{\max} es la solubilidad molar.

Composición del suelo

Hay evidencia que demuestra, que la magnitud de la sorción, la dinámica y la forma de la isoterma pueden variar con la composición del suelo. Un ejemplo comparativo al respecto, presentado por ESSINGTON [2004], investiga el comportamiento de sorción de norflurazon, un compuesto orgánico no iónico y relativamente hidrofílico, a dos muestras de suelo del mismo sitio pero con textura diferente. Este herbicida presentó significativamente mayores coeficientes de distribución de equilibrio en muestras de suelo superficiales, con mayor contenido de materia orgánica, que en muestras de subsuelo con una baja fracción de materia orgánica. Además se presentaron isotermas lineales en el suelo superficial, mientras, en las muestras del subsuelo, las distribuciones siguieron isotermas de Langmuir.

Como se presentó en el capítulo 4.2.1, los componentes del suelo que funcionan principalmente como sorbentes, son la materia orgánica y los minerales, particularmente los filosilicatos y los óxidos de metales, los que constituyen la fracción de las arcillas.

CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA

La sorción de compuestos orgánicos, especialmente de especies neutras y poco polares e hidrófobas, exhibe una alta dependencia del contenido de materia orgánica del suelo, en forma de isotermas lineales, cuyos coeficientes asociados frecuentemente varían con el contenido de carbono orgánico del suelo.

Propiedades químicas. La materia orgánica de los suelos es considerada altamente variable en sus propiedades químicas y estructurales. Principalmente consiste en sustancias húmicas, y contiene cantidades menores de materiales liposolubles y fragmentos de proteínas y carbohidratos. Sustancias húmicas a su vez se componen de ácidos fúlvicos, solubles en solución acuosa, ácidos húmicos, que solamente son solubles a pH alcalino, y la humina, que es esencialmente insoluble en agua y constituye por lo general más de la mitad de la materia orgánica total en suelos naturales [PIGNATELLO 1998; SCHACHTSCHABEL ET AL. 1996]. La estructura química de las sustancias húmicas presenta moléculas altamente ramificadas con segmentos alifáticos y aromáticos que contienen una abundancia de grupos hidroxilos, etéreos, carbonilos, fenólicos, ésteres y ácidos carboxílicos. A valores típicos de pH en suelos naturales, las moléculas húmicas presentan características polianiónicas debido a la disociación ácida de estos grupos funcionales.

Forma de presencia en suelos. La materia orgánica, y especialmente las huminas, se encuentran en su mayor parte adheridas a partículas de minerales. Aunque nadie realmente ha determinado las dimensiones espaciales de la materia orgánica natural, se hipotetiza que la escala de esta asociación varía desde una película orgánica de

monocapa hasta una fase tridimensional discreta y ligada a una o más partículas minerales en algunos puntos [PIGNATELLO 1998].

Sorbente doble modo. Según indican evidencias, las sustancias húmicas forman una malla de polímeros que presenta regiones condensadas de estructura rígida y regiones expandidas que actúan como un líquido viscoso [PIGNATELLO & XING 1996; PIGNATELLO 1998]. De acuerdo con este concepto, la materia orgánica natural de suelo representa un sorbente doble-modo. Este modelo se basa en la teoría polímera y postula que la sorción a la materia orgánica procede con los concurrentes mecanismos de la disolución en fase sólida y del relleno de poros. La disolución predomina en las regiones expandidas y corresponde a un reparto. El relleno de poros ocurre con mayor probabilidad en las regiones condensadas ya que la rigidez de su estructura resulta en la creación de sitios de sorción longevos. Este mecanismo de sorción está limitado por sitios específicos de sorción en forma de grupos funcionales o por el volumen de los poros.

Para casos de contenidos altos de materia orgánica y de agua, existe abundante evidencia termodinámica que el reparto en materia orgánica es el mecanismo primario de sorción para compuestos orgánicos no-polares. Se mostró que los respectivos valores de los coeficientes de reparto, normalizados a la fracción del carbono orgánico, solamente varían por un factor alrededor de dos para una amplia selección de suelos y sedimentos. Esta variabilidad se pudo relacionar con la naturaleza de la materia orgánica y con la adsorción concurrente a minerales [GARBARINI & LION 1986; KARICKHOFF 1984; WEBER ET AL. 1991; WEBER 1993; SCHWARZENBACH & WESTALL 1981]. Por esta correlación cuasi lineal, se acostumbra expresar el reparto a través de un coeficiente de reparto normalizado a la fracción de la materia orgánica o la del carbono orgánico:

$$K_p = K_{mo} \cdot f_{mo} = K_{co} \cdot f_{co} \quad (4-62)$$

El coeficiente K_{co} de sustancias apolares está considerado como una propiedad específica para cada compuesto e independiente de la fase sólida [LOPEZ & PETRUZZELLI 1993; ESSINGTON 2004].

Materia orgánica disuelta. Según WEBER ET AL. [1991], se ha mostrado que la materia orgánica natural disuelta incrementa la solubilidad efectiva de compuestos orgánicos hidrofóbicos en solución acuosa. Este aumento de la solubilidad se atribuyó a dos posibles causas, una alteración de la estructura de la fase acuosa por el material orgánico, o un reparto del soluto a los polímeros orgánicos. A través de esta asociación, la magnitud de la sorción a fases sólidas puede ser disminuida, un efecto que es más marcado para sorbatos relativamente hidrofóbicos [CARTER & SUFFET 1983; CHIN & WEBER 1989; CHIN ET AL. 1990; CHIOU ET AL. 1986].

FRACCIÓN DE ARCILLA

Como se discutió en el capítulo 4.2.1, las cargas permanentes y variables representan las causas principales para una sorción a minerales. Cargas permanentes se generan por sustituciones isomórficas en la estructura cristalina de minerales, y se encuentran

principalmente en arcillas del tipo de capa 2:1 (illitas y esmectitas como vermiculitas) o como sitios vacantes en birnessitas (MnO_2) [SPOSITO 2004]. Cargas variables en materiales inorgánicos están asociadas a grupos funcionales hidroxilos que se ubican en las superficies de filosilicatos y en las de óxidos y hidróxidos (p. e. MnO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 y FeOOH) [ESSINGTON 2004; SPOSITO 2004].

La fracción de arcilla presenta el mayor contenido de estos minerales en suelos naturales por lo que está considerada como sorbente mineral principal [ESSINGTON 2004; SCHACHTSCHABEL ET AL. 1998; SPOSITO 2004]. Su importancia en este sentido también se debe a su mayor superficie específica [SCHACHTSCHABEL ET AL. 1998].

Otro modo en el que la fracción de arcillas afecta la sorción es a través de prestar superficies para la asociación de materia orgánica. Ésta entonces presenta una mayor superficie específica y correspondientemente más sitios de adsorción.

5. Modelo generalizado de transformaciones fisicoquímicas

El objetivo de este trabajo de investigación es la representación matemática de los procesos relevantes de sorción y degradación de ETU, en una forma que considera sus dinámicas, los factores de influencia y lo que sea aplicable, dentro de su alcance, a otros compuestos. Obviamente, no se pueden transferir las consideraciones sobre todos los procesos que son relevantes para el destino ambiental de ETU a otros compuestos, particularmente las reacciones de degradación que son específicas para ETU. En este caso, el procedimiento para el desarrollo del submodelo correspondiente sí se puede aplicar de una manera similar a otros compuestos.

El procedimiento para el desarrollo de un modelo de este tipo incluye varios pasos:

1. La identificación de los procesos y compartimientos relevantes y su representación esquemática a través de un modelo conceptual.
2. El análisis numérico de datos experimentales de los procesos que se quieran considerar, con el fin de confirmar o desarrollar relaciones matemáticas entre los diferentes parámetros y para las cinéticas.
3. Desarrollo de ecuaciones diferenciales que reflejen los mecanismos supuestos y sus dinámicas observadas.
4. Formulación de funciones para la representación matemática del efecto que tienen los factores de influencia.
5. Validación del modelo a través de su aplicación a datos experimentales.

5.1 Modelo conceptual

En el capítulo 3.2 se presentaron los procesos relevantes de transformación fisicoquímica de ETU. Con base en ellos y de acuerdo con el capítulo 4, se van a considerar con respecto a las transformaciones físicas los procesos reversibles de la sorción a través de los compartimientos que corresponden a los estados físicos de ETU, disuelto en fase acuosa y ad- o absorbido en fase sólida, y los flujos entre ellos (Figura 5-1). Los procesos de transformación química se incluyen a través de un compartimiento para EU, el metabolito principal en todas las reacciones de degradación (Figura 5-1). El desarrollo de los valores de estos compartimientos en el tiempo depende de los flujos entre ellos. Los flujos a su vez representan los diferentes procesos de adsorción, absorción, oxidación, fotodegradación y biodegradación, y dependen de la composición y de las propiedades edafológicas y fisicoquímicas del sistema.

Los dos procesos de sorción se combinaron en un submodelo, mientras los procesos de degradación se trataron como submodelos separados. Sin embargo, la aplicación del submodelo de la biodegradación no tiene caso sin la aplicación simultánea de los submodelos para la oxidación química y la sorción.

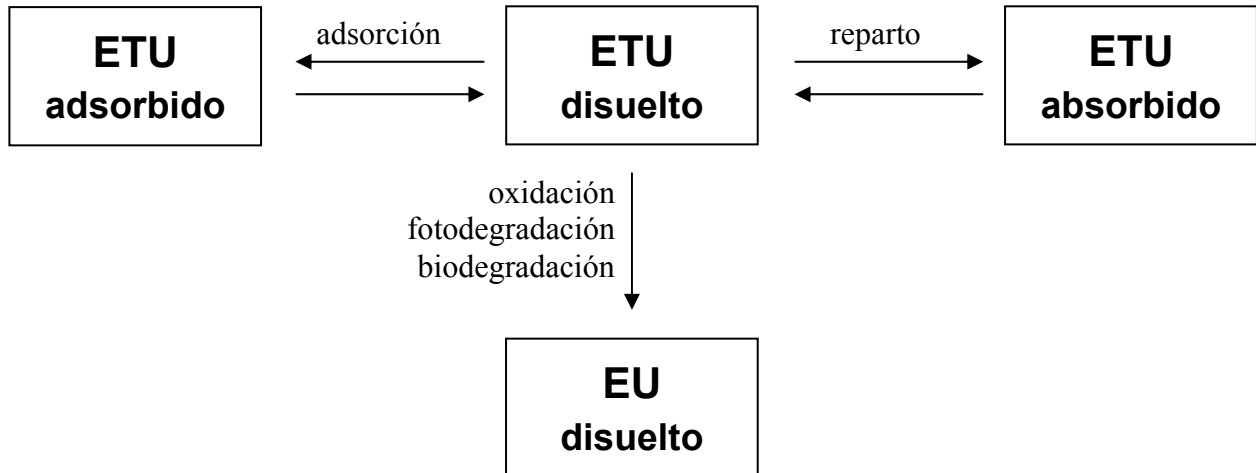


Figura 5-1: Modelo conceptual del destino ambiental de ETU en suelos y sedimentos, considerando los procesos de transformación fisicoquímica dominantes.

Procedimiento para el desarrollo de submodelos. Para cada uno de estos submodelos (procesos), se recopilaron datos del respectivo comportamiento fisicoquímico de ETU de diferentes publicaciones. Éstos se analizaron con respecto a las dinámicas de los respectivos procesos, y sus dependencias en diferentes parámetros. Con base en los resultados y del capítulo 4, se desarrollaron entonces las ecuaciones del submodelo.

Comentarios sobre el submodelo de sorción. En el submodelo de sorción presentado aquí se consideran dos principales procesos de sorción, la adsorción a superficies de los sólidos del suelo que presenten entrecaras con la solución de suelo, y el reparto (absorción) entre la solución y la materia orgánica. Con el fin de considerar los dos procesos separadamente, se diseñó el submodelo como modelo doble-sitio (Figura 5-1). Como se puede ver en la Figura 5-1, se consideró el reparto como si procediera directamente desde la solución de suelo. De acuerdo con el capítulo 4, sería más plausible modelarla como un proceso doble-modo con los dos subprocesos consecutivos de una adsorción a la superficie de la materia orgánica y de una difusión subsiguiente desde la superficie al interior de ella. La omisión del compartimento adicional se hizo como concesión a la simplicidad y aplicabilidad del modelo, ya que la escasez de datos experimentales reclama un número bajo de parámetros. Se justifica con base en la suposición de que la difusión dentro de la materia orgánica es el proceso limitante de los dos pasos y bajo la condición de que se incluye la cantidad sorbida a superficies de materia orgánica en el compartimento de ETU adsorbido. Sin embargo, se compararon ambas versiones durante el desarrollo del modelo, y se concluyó que el error que se hace con esta decisión no es significativo, ya que no afecta al comportamiento general del modelo.

Limitación por datos experimentales. Los datos experimentales que se utilizaron para el desarrollo de los submodelos devienen de varios estudios que investigan el

comportamiento ambiental y químico de ETU, bajo diferentes condiciones y con diferentes objetivos. Cada una de estas investigaciones revela algún aspecto del comportamiento de estos compuestos, pero ninguno cubre todos los aspectos y factores de influencia que se requerirían para una predicción confiable del destino ambiental para una región arbitraria. Entonces, la combinación de los resultados de diferentes investigaciones amplifica el rango de información sobre parámetros de influencia. Sin embargo, la información está distribuida heterogéneamente: Para algunos procesos, como la sorción de ETU, hay suficiente información de diferentes fuentes para construir un modelo con una confiabilidad satisfactoria, mientras que para otros, los datos publicados o los parámetros investigados son escasos. Un modelo con base en estos datos solamente representa un acercamiento a una descripción numérica completa del proceso correspondiente. Por lo tanto, los submodelos se desarrollarán con diferentes grados de detalle, dependiendo de la disponibilidad de información.

5.2 Submodelo de sorción

De acuerdo con el capítulo 4.3, se consideran como sorbentes principales las arcillas y la materia orgánica a través de sus fracciones respectivas, f_a y f_{mo} . Se suponen dos procesos dinámicos que avanzan simultáneamente hacia sus estados de equilibrio correspondientes, una adsorción rápida a superficies de arcillas y materia orgánica, y un reparto entre la solución acuosa y la materia orgánica como absorbente principal, que procede más lentamente. Como factores de influencia de relevancia se consideran, adicionalmente a los contenidos de sorbentes, la solubilidad acuosa, c^{\max} , la temperatura T y el valor de pH . La composición del sistema está representada a través de los parámetros de la concentración inicial de ETU, N_{ETU}^0 , del volumen acuoso, V_{aq} , y de la masa del suelo, M_s .

La cantidad del sustrato sorbido a través de un proceso particular en relación con la masa del suelo, tomado sobre su concentración en la solución del suelo a cualquier tiempo t , determina el respectivo coeficiente aparente de distribución parcial, en la presente aplicación para la absorción (ecuación 5-1) y para la adsorción (ecuación 5-2).

$$K_{abs}^t = \frac{q_{abs}^t}{c^t} \quad (5-1)$$

$$K_{ads}^t = \frac{q_{ads}^t}{c^t} \quad (5-2)$$

El coeficiente de distribución aparente de todo el sistema entonces resulta en

$$K_d^t = \frac{q_{ads}^t + q_{abs}^t}{c^t} = K_{ads}^t + K_{abs}^t \quad (5-3)$$

Anotaciones

ESTADO DE EQUILIBRIO

N_{ETU}^0	Cantidad absoluta de ETU inicial en el sistema observado [mol]	K_{abs}	Coefficiente parcial de distribución para la absorción [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]
V_{aq}	Volumen de la fase acuosa en el sistema observado [cm^3]	S_{ads}	Cantidad absoluta del ETU adsorbido en el sistema observado [mol]
c	Concentración de ETU en la fase acuosa del suelo [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$]	q_{ads}	Contenido de ETU adsorbido normalizado a la masa de la fase sólida [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$]
M_s	Masa de suelo en el sistema observado [g]	K_{ads}	Coefficiente parcial de distribución para la adsorción [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]
K_d	Coefficiente de distribución [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	q_{ads}^{\max}	Capacidad de adsorción del suelo para ETU [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$]
S_{abs}	Cantidad absoluta de ETU absorbido en el sistema observado [mol]	K_L	Coefficiente de afinidad de <i>Langmuir</i> para ETU [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]
q_{abs}	Contenido de ETU absorbido normalizado a la masa de la fase sólida [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$]	p, q	Coefficientes de una ecuación cuadrática

CINÉTICA

k_{ads}	Coefficiente de velocidad de la adsorción de ETU [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$]	Δq_{abs}	Diferencia entre los contenidos potencial y actual de ETU absorbido, normalizados a la masa de la fase sólida [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$]
v_{DL}^{\max}	Velocidad máxima de absorción de ETU [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$]		
K_{DL}	Coefficiente de difusión limitada en materia orgánica [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$]		

FACTORES DE INFLUENCIA

f_a	Fracción de arcilla [-]	K_{mo}^*	Coefficiente de afinidad para la absorción normalizado al contenido en materia orgánica y a la solubilidad [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$]
f_{mo}	Fracción de materia orgánica [-]	c^{\max}	Solubilidad acuosa de ETU [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$]
F_{mo}	Factor de ponderación para la contribución de la materia orgánica en la adsorción [-]	ΔH_A	Entalpía de solución diferencial [J]
q_{ads}^*	Capacidad de adsorción del suelo para ETU, normalizada a los contenidos en arcilla y materia orgánica [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$]	A_{aq}	Constante de integración de <i>Arrhenius</i> para la solubilidad acuosa de ETU
K_{mo}	Coefficiente de afinidad para la absorción normalizado al contenido en materia orgánica [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	B_{aq}	Factor empírico para la solubilidad acuosa de ETU

K_L^*	Coeficiente de afinidad de <i>Langmuir</i> , normalizado a la solubilidad [-]	f_i	Fracción de la especie ácido-base i en solución [-]
A_{ads}	Constante de integración de <i>Arrhenius</i> para la adsorción [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$]	f_{si}	Fracción de los grupos funcionales que adsorben la especie química i [-]
E_{ads}	Energía de activación para la difusión en solución acuosa de ETU [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]	a, b	Coeficientes de signo y pendiente
A_{abs}	Constante de integración de <i>Arrhenius</i> para la absorción [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$]	$K_{tot,i}$	Coeficiente total de afinidad sortiva para todas las especies ácido-base i de un compuesto
E_{abs}	Energía de activación para la difusión intraparticular de ETU [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]	F_{pH}	Cociente entre los coeficientes parciales de afinidad de la especie neutra y la desprotonada de ETU
K_i	Coeficiente parcial de afinidad sortiva para la especie ácido-base i		

5.2.1 Datos experimentales utilizados y su análisis

El coeficiente de distribución aparente es una función de la composición del sistema, de las condiciones físicas y del tiempo. Para el desarrollo y la validación de este submodelo se utilizaron los datos de dos publicaciones, cuyos autores determinaron el coeficiente de distribución aparente de ETU para diferentes suelos, y bajo diferentes condiciones:

- MILES & DOERGE [1991], quienes investigaron la sorción de ETU a tres diferentes suelos a la temperatura ambiental de Hawaii y con un tiempo de equilibración de dos horas.
- FOMSGAARD [1997], quien determinó los coeficientes de distribución de ETU en seis suelos daneses a 10 °C y después de 16 horas.

Las características, condiciones y resultados de los experimentos están enlistados en la Tabla 5-1.

A pesar de que los contenidos promedio de los sorbentes principales, arcillas y materia orgánica, de los suelos daneses, son significativamente inferiores a los del experimento hawaiano (fracción de arcillas: 3.1% vs. 31.0%, de materia orgánica: 1.2% vs. 5.0%), y aunque las velocidades de reacción y difusión se pueden suponer que son mayores en los ensayos hawaianos debido a la temperatura mayor, el coeficiente aparente de distribución promedio resulta, con 0.11 ml/g, mayor que el de los suelos hawaianos (0.08 ml/g). Esta contradicción se podría explicar con el impacto de la temperatura en la distribución de equilibrio a través de su efecto en la solubilidad, llevando a una solubilidad de 0.107 moles por litro en el experimento danés, versus aproximadamente 0.151 moles por litro en el hawaiano (ver capítulo 5.2.4). Debido a la correlación inversa de la solubilidad con los coeficientes de afinidad de sorción [ESSINGTON 2004], eso tiene un efecto hacia una mayor sorción equilibrada a menores temperaturas. Como se puede ver en Figura 5-4, el valor pH promedio del experimento de FOMSGAARD [1997] es ligeramente mayor que el otro (6.2 vs. 6.1) y por lo tanto tendría un efecto en la misma

dirección. Sin embargo, resulta poco imaginable que estos dos efectos superen el efecto opuesto de un contenido de sorbente menor por un factor entre cinco y diez. Eso lleva a la suposición de no-equilibrio, por lo menos para el experimento de MILES & DOERGE [1991] debido a su corto tiempo de equilibración de solamente dos horas. Como no se puede encontrar una solución satisfactoria con respecto a esta problemática únicamente con base en el análisis de datos, se consideraron todos los mecanismos posibles durante el desarrollo del modelo.

Tabla 5-1: Datos experimentales de la sorción de ETU, como fueron utilizados para la modelación: Coeficientes aparentes de distribución, propiedades edáficas y condiciones experimentales. A = arena, L = limo, R = arcilla, V_{aq} = volumen acuoso, M_s = masa de suelo, N = ETU añadido. Datos tomados de MILES & DOERGE [1991] y FOMSGAARD [1997].

Fuente especificaciones experimentales	No	A [%]	L [%]	R [%]	MO [%]	pH	K_d^t [cm ³ /g]
Miles & Doerge [1991] t = 2 h T = 23 °C M_s = 0.1 g V_{aq} = 1 ml N = 0.979 nmol	I	92.7	4.9	0.9 ^a	1.6 ^{a,b}	6.2	0.03
	II	18.3	36.6	42.4	2.6 ^b	6.2	0.09
	III	10.7	29.5	49.1	10.7 ^b	6.0	0.12
Fomsgaard [1997] t = 16 h T = 10 °C M_s = 5.0 g V_{aq} = 25 ml N = 0.979 nmol	I	90.8	2.8	3.6	2.8	6.9	0.17
	II	95.7	1.4	2.5	0.3	6.3	0.13
	III	96.3	1.4	2.1	0.1	6.4	0.06
	IV	90.3	2.9	4.0	2.8	6.7	0.20
	V	93.1	2.4	3.5	0.9	5.6	0.04
	VI	95.2	1.4	3.0	0.3	5.5	0.08

^a valor actual reportado a <1.0 % C_{org} ; ^b datos publicados en términos de % C_{org} , se estimó la MO por multiplicación con el factor 1.73; ^c temperatura reportada como la del ambiente en Hawaii, sin valor específico.

Correlación binaria. Los datos experimentales se analizaron cuantitativamente a través de correlaciones binarias con respecto al impacto que tienen las varias propiedades edáficas y condiciones experimentales en los coeficientes aparentes de distribución. El respectivo gráfico resultante se discutió bajo consideración de las teorías presentadas en el capítulo 4.

Efecto del contenido de arcilla

Los coeficientes de distribución determinados para los diferentes suelos, y su dependencia del contenido de arcilla, se presentan en la Figura 5-2. Por las diferencias

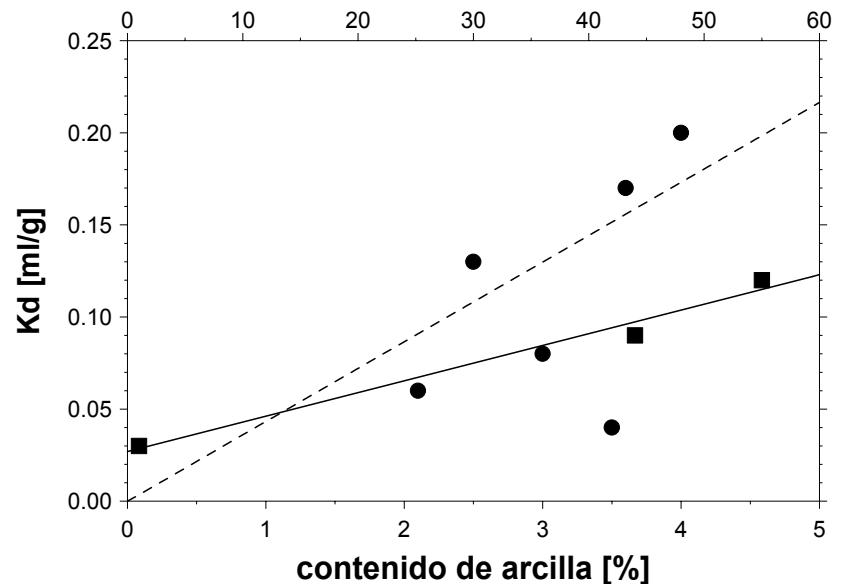
en el rango del contenido de arcillas en las dos publicaciones, se graficaron los dos conjuntos de datos sobre diferentes ejes x.

El análisis de regresión presentado en la Figura 5-2, indica una dependencia lineal del coeficiente aparente de distribución de la fracción de arcillas. Esta correlación es especialmente visible para los suelos hawaianos, a los que se ajustó la línea de regresión lineal (Figura 5-2: línea continua) con un coeficiente de determinación de $R^2 = 0.98$ (ecuación 5-4).

$$K_d^t = 0.16 \cdot f_a + 0.27 \quad (5-4)$$

Aunque esta regresión se base solamente en tres datos, se considera aquí como resultado válido debido al amplio rango de contenido de arcilla que se cubre con estos tres suelos. Además una dependencia lineal de la fracción arcillosa coincide con conceptos existentes sobre la adsorción [HADERLEIN ET AL. 1996], y con los experimentos realizados por REBHUN ET AL. [1992] investigando la adsorción de varios compuestos orgánicos a mezclas arena-arcilla.

Figura 5-2: Coeficiente de distribución aparente de ETU en dependencia del contenido de arcillas. Datos de MILES & DOERGE [1991] (■, eje X superior), y de FOMSGAARD [1997] (●, eje X inferior).



MILES & DOERGE [1991] determinaron los coeficientes de distribución de ETU para diferentes minerales arcillosos después de dos horas de equilibración. Con la excepción de bentonita ($K_d^t = 0.11$ ml/g), todos los materiales presentaron coeficientes en el rango de 0.01 – 0.03 ml/g. REBHUN ET AL. [1992] mostraron que en composiciones puras de minerales, la sorción total es proporcional a la fracción de arcillas. Tomando eso en consideración, es considerablemente mayor la magnitud de sorción para los suelos hawaianos que lo que una adsorción basada en la fracción de arcillas sugeriría, aun si la bentonita fuera su componente principal. Eso lleva a la suposición de que en realidad la materia orgánica es el sorbente principal, mientras que la función de las arcillas como sorbente directo está bloqueada a una amplia extensión por recubrimientos con materia orgánica, como lo sugieren REBHUN ET AL. [1992]. Sin embargo, la fracción de arcillas podría tener una influencia indirecta en la adsorción a través de suministrar las

superficies para el recubrimiento orgánico, y así aumentar la superficie específica de la materia orgánica que se encuentra en contacto directo con la solución acuosa de suelo, lo cual afectaría la sorción rápida en un modo lineal. El segundo punto de los datos hawaianos se integra bien en esta hipótesis por yacer ligeramente abajo de la línea de regresión, ya que su razón entre materia orgánica y contenido de arcilla es significativamente menor que el de los demás suelos, posiblemente resultando en una menor extensión del recubrimiento orgánico en las superficies arcillosas.

Los datos de FOMSGAARD [1997] no presentan esta relación lineal obvia, y el coeficiente de determinación de la regresión lineal solamente alcanza $R^2 = 0.29$. Una explicación para esta discrepancia puede encontrarse en el tiempo del experimento: MILES & DOERGE [1991] determinaron el coeficiente de distribución después de dos horas de equilibración, FOMSGAARD [1997] después de 16 horas. Como la adsorción a arcillas ocurre en las superficies, es un proceso más rápido que la absorción en la materia orgánica. Por lo tanto es el mecanismo de sorción dominante después de cortos tiempos de equilibración, mientras con tiempos continuos otros procesos de sorción se vuelven prominentes. Sin embargo, cuando se elimina el valor $\{f_a = 0.035; K_d = 0.04\}$, la regresión resulta en un coeficiente de determinación de $R^2 = 0.65$ (Figura 5-2: línea discontinua), con la ecuación:

$$K_d^t = 0.0433 \cdot f_a \quad (5-5)$$

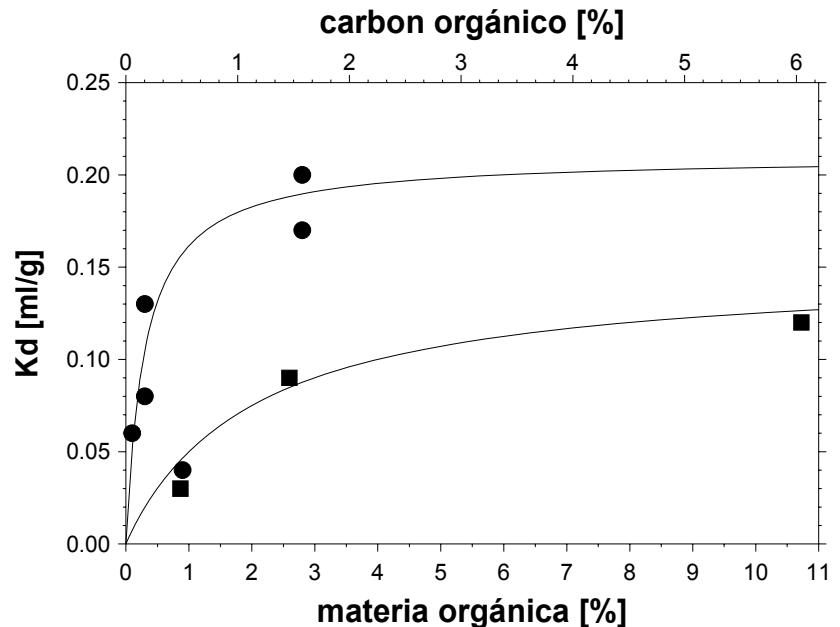
Efecto del contenido de materia orgánica

Los coeficientes de distribución determinados para los diferentes suelos, y su dependencia del contenido de materia orgánica, se presentan en la Figura 5-3. Los contenidos orgánicos de los suelos se reportaron por FOMSGAARD [1997] en términos del porcentaje de la materia orgánica, y a través del contenido de carbón orgánico por MILES & DOERGE [1991], por lo que se graficaron sobre diferentes ejes x. Sin embargo, los rangos de los dos ejes x, como se presentan en la Figura 5-3, son aproximadamente equivalentes.

Como se presenta en el diagrama, pueden ajustarse los datos de MILES & DOERGE [1991] empíricamente con una curva asintótica, lo que indica que a partir de un cierto punto, un aumento de la fracción de materia orgánica no resulta en un aumento correspondiente del coeficiente de distribución. Los datos de FOMSGAARD [1997] parecen seguir una curva del mismo tipo, bajo la condición de que se omita el valor de $K_d = 0.04$. Este fenómeno de una dependencia bifásica de la sorción del contenido de materia orgánica contradice la noción de una relación lineal del reparto con respecto al contenido de materia orgánica [ESSINGTON 2004; REBHUN ET AL. 1992]. No obstante se podría explicar esta discrepancia con la suposición de no-equilibrio: Postulando que la difusión intraparticular es el proceso controlador del reparto y, además, que el radio promedio de las acumulaciones de materia orgánica (partículas y recubrimientos) está positivamente correlacionado con su fracción en el suelo, el avance máximo de la difusión en la materia orgánica al tiempo t limitará el reparto a sólo una parte de ella.

La suposición de que algunas regiones de la materia orgánica quedan sin afectación por la absorción a no-equilibrio y por lo tanto no contribuyen a la sorción, contradice la aplicación de ecuaciones de difusión basadas en la ley de *Fick*, la cual implica una extensión de la curva de concentración hasta el infinito a cualquier tiempo $t > 0$ y con eso una velocidad de propagación potencialmente infinita, como es comentado por RICHTER ET AL. [1996]. WEBER ET AL. [1991] a su vez constan que una difusión de *Knudsen* podría aplicar cuando la difusión molecular no es al azar pero constreñida por las fronteras del medio, como por paredes de canales o poros. Siendo independiente de la concentración, este tipo de difusión restringiría la velocidad de la propagación de difusión y podría explicar la relación observada entre la sorción y la fracción de la materia orgánica.

Figura 5-3: Coeficiente de distribución aparente de ETU en dependencia del contenido de materia orgánica. Datos de MILES & DOERGE [1991] (■), y de FOMSGAARD [1997] (●).



Efecto del pH

La sorción de ETU también presenta una dependencia del pH (Figura 5-4). Para la línea de tendencia se utilizó empíricamente la ecuación 4-53 de la forma

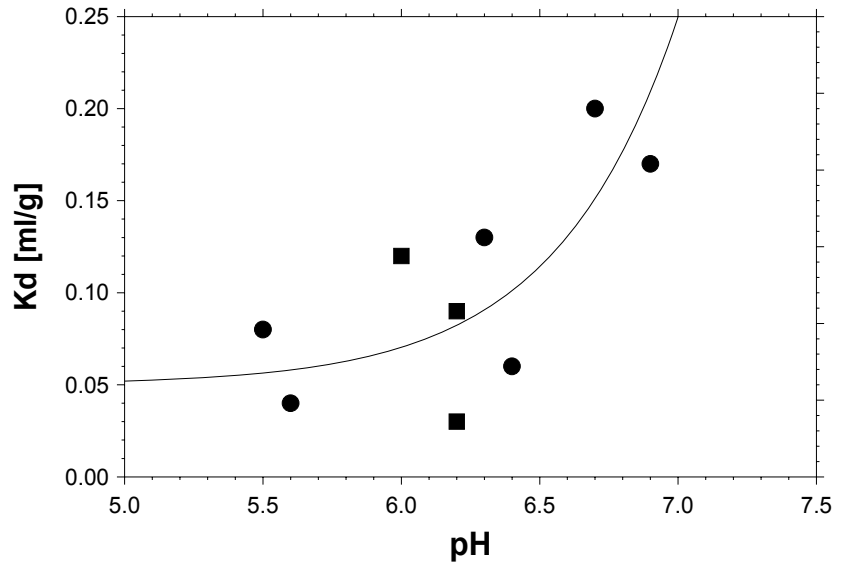
$$K_d = \frac{0.05}{1 + 10^{(pH-7.1)}} + \frac{0.41}{1 + 10^{(7.1-pH)}}, \quad (5-6)$$

la que se aplicó al conjunto de todos los datos. Este modelo, propuesto por FRANCO ET AL. [2009] para el efecto del pH en la sorción de compuestos orgánicos, considera la distribución en equilibrio entre ácido y base correspondiente del sorbato en dependencia del pH, y suma la contribución de cada uno a la sorción de acuerdo con su afinidad individual.

El mayor efecto del pH en la sorción se realiza en los procesos de sorción física y electrostática por su influencia en la distribución de cargas y en las reacciones específicas de sorción por cambiar los grupos reactivos en las superficies sorbentes. También es imaginable un mecanismo donde un cambio del pH hacia una cierta dirección mejore la “solubilidad” de un compuesto en la materia orgánica con relación a aquella en solución acuosa, resultando en un coeficiente de reparto mayor.

Por ser una molécula pequeña y polar, el mecanismo de sorción obvio para ETU sería el de la adsorción física. En este caso, el pH realizaría su efecto a través de la protonación y deprotonación de los grupos funcionales de las superficies sorbentes. Como el “polo” positivo de ETU en realidad representa una cadena carbohidratada, la etilena, la contribución mayor a la sorción sería la del polo negativo, resultando en una correlación negativa entre el coeficiente de distribución y el pH, una hipótesis que se contradice claramente en la Figura 5-4.

Figura 5-4: Coeficiente de distribución aparente de ETU en dependencia del pH. Datos tomados de MILES & DOERGE [1991] (■), y de FOMSGAARD [1997] (●).



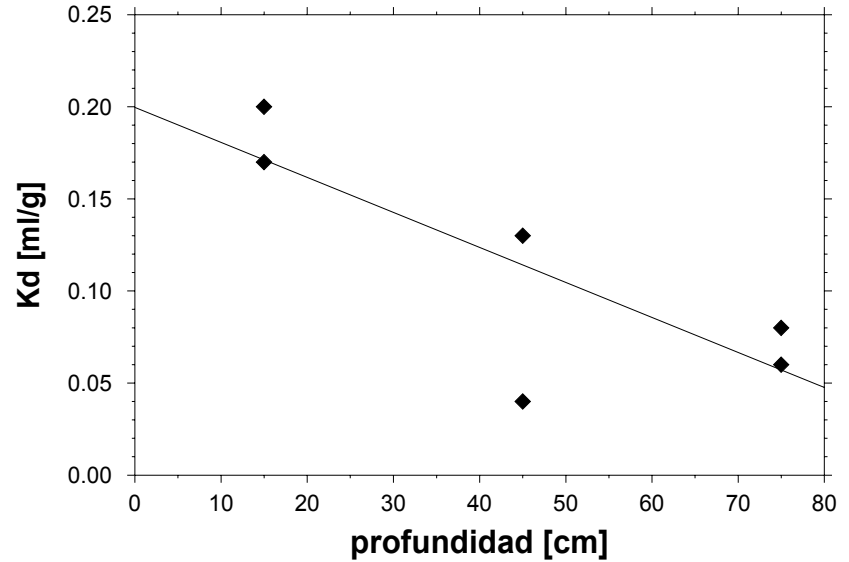
No obstante, la correlación positiva del coeficiente de distribución con el pH coincide con la reacción ácida de ETU mencionada en el capítulo 3.2.1, la que se calcula, considerando un pK_{a1} de 2.7, a un pK_{a2} de 7.1. Además puede ser un indicador para un mecanismo de sorción por enlaces de puentes de hidrógeno. Sin embargo, por la superposición de la protonación mayor de ETU y la de los grupos funcionales de superficies sorbentes en ambientes ácidos, se supone que la contribución de este mecanismo a la sorción total no es significativa en el rango de pH representado por los datos. Por lo tanto se hipotetiza como proceso dominante en este rango de pH una adsorción electrostática debido a una desprotonación de ETU con $pK_a = 7.1$, la que excede el efecto por desprotonación de los grupos funcionales de las superficies sorbentes hacia valores de pH mayores. Esta hipótesis está representada por la ecuación 5-6 y apoyada por su aplicación en la Figura 5-4.

Efecto de la profundidad

Los datos de FOMSGAARD [1997] sugieren una dependencia de la profundidad (Figura 5-5). Esta dependencia puede ser un resultado combinado de las dependencias de arcilla, materia orgánica y pH, los que por lo general manifiestan gradientes con la profundidad, o de algún gradiente en la calidad de arcilla y materia orgánica [SCHACHTSCHABEL ET AL. 1998]. Se desconoce la amplitud de este efecto. Sin embargo, en la Figura 5-5 se puede observar que destaca un valor como atípico, el de $K_d = 0.04$. Es el mismo dato experimental que desvía de las pautas en las Figuras 5-2 y 5-3. Como no hay forma de estimar, si esta desviación resulta de una heterogeneidad natural o si

corresponde a una desviación accidental en la realización de los experimentos, se despreció este valor en la validación del modelo.

Figura 5-5: Coeficiente de distribución aparente de ETU en dependencia de la profundidad. Datos de FOMSGAARD [1997].



5.2.2 Sistema en equilibrio

Cuando el sistema haya alcanzado equilibrio ($t \geq t_{eq}$), el coeficiente de distribución llega a un valor estable, K_d^{eq} . Suponiendo que las pérdidas por degradación sean despreciables, la concentración del sustrato en la solución acuosa del suelo equivale a la diferencia entre la cantidad del sustrato introducido al sistema y la suma de las respectivas cantidades adsorbidas y absorbidas, en equilibrio S_{ads}^{eq} y S_{abs}^{eq} , tomadas sobre el volumen de la solución acuosa.

$$c^{eq} = \frac{N_{ETU}^0 - (S_{ads}^{eq} + S_{abs}^{eq})}{V_{aq}} = \frac{N_{ETU}^0 - M_s \cdot (q_{ads}^{eq} + q_{abs}^{eq})}{V_{aq}} \quad (5-7)$$

Con respecto a la dependencia de q^{eq} en c^{eq} , se asumió una capacidad limitada para la adsorción y un comportamiento aproximadamente lineal en el caso de la absorción.

ISOTERMA PARCIAL DE ABSORCIÓN

Si se postula el reparto como proceso dominante de la absorción, se puede tratarlo como un proceso de distribución entre dos solventes, en este caso los sólidos, particularmente la materia orgánica, y la solución de suelo, llevando, en equilibrio, a la ecuación 5-8 para la isoterma parcial de la absorción.

$$q_{abs}^{eq} = K_{abs} \cdot c^{eq}, \quad (5-8)$$

La cantidad del compuesto que está absorbido en todo el sistema entonces resulta en

$$S_{abs}^{eq} = q_{abs}^{eq} \cdot M_s = K_{abs} \cdot c^{eq} \cdot M_s, \quad (5-9)$$

y en combinación con la ecuación 5-7 se derivan las ecuaciones

$$S_{abs}^{eq} = \frac{(N_{ETU}^0 - S_{ads}^{eq}) \cdot M_s K_{abs}^{eq}}{V_{aq} + M_s K_{abs}^{eq}} \quad (5-10)$$

y

$$c^{eq} = \frac{N_{ETU}^0 - S_{ads}^{eq}}{V_{aq} + M_s \cdot K_{abs}^{eq}} \quad (5-11)$$

ISOTERMA PARCIAL DE ADSORCIÓN

Entre los modelos con amplia aplicación y presentados en el capítulo 4.3.3, las isotermas de *Langmuir* y aquellas basadas en la teoría de *Polanyi* consideran una capacidad de sorción limitada. Isotermas basadas en *Polanyi* aplican en sentido estricto a la adsorción de compuestos no-polares y requieren un término de corrección para especies químicas que desvíen de esta condición. Aunque se hayan desarrollado y publicado adaptaciones para la simulación de la adsorción de iones, no se ha encontrado una corrección para compuestos orgánicos polares, como ETU. Como además no se reveló ventaja en estudios comparativos de esta clase de modelos sobre la isoterma de *Langmuir*, se escogió la última a pesar de que la otra tenga mejor base termodinámica [ERDEM ET AL. 2004; GRATHWOHL & RAHMAN 2002; INGLEZAKIS 2007]. La isoterma parcial de la adsorción entonces es

$$q_{ads}^{eq} = \frac{q_{ads}^{max} \cdot K_L \cdot c^{eq}}{1 + K_L \cdot c^{eq}}, \quad (5-12)$$

donde q_{ads}^{max} y q_{ads}^{eq} representan la cantidad máxima posible y la de equilibrio del sustrato adsorbido a superficies de sólidos de suelo, y K_L el coeficiente de afinidad de *Langmuir*. El correspondiente coeficiente parcial de distribución para la adsorción en equilibrio resulta en

$$K_{ads}^{eq} = \frac{q_{ads}^{eq}}{c^{eq}} = \frac{q_{ads}^{max}}{K_L^{-1} + c^{eq}}. \quad (5-13)$$

A partir de la combinación de las ecuaciones 5-7, 5-9 y 5-12 se puede derivar la cantidad adsorbida en todo el sistema en forma de la ecuación cuadrada de

$$S_{ads}^{eq}{}^2 + p \cdot S_{ads}^{eq} + q = 0 \quad (5-14)$$

$$\text{con} \quad p = -\left[N_{ETU}^0 + K_L^{-1} (V_{aq} + M_s \cdot K_{abs}^{eq}) + M_s \cdot q_{ads}^{max} \right], \quad (5-15)$$

$$q = q_{ads}^{max} \cdot M_s \cdot N_{ETU}^0 \quad (5-16)$$

y la solución

$$S_{ads}^{eq} = -\frac{p}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{p^2 - 4 \cdot q} \quad (5-17)$$

La aplicación experimental de la ecuación 5-17 en el modelo demuestra que solamente la forma con el signo menos da resultados realistas.

5.2.3 Cinéticas

Como se discutió en el capítulo 4.3.4, posibles procesos cinéticos que determinen la dinámica de la sorción en un sistema cero dimensional son:

- El movimiento del sorbato a través de la solución del suelo hacia los sitios de sorción.
- El movimiento del sorbato a través de la película formada por la capa difusa hacia los sitios de sorción.
- El movimiento del sorbato dentro de la materia orgánica.
- La velocidad de reacción con grupos funcionales de sitios de sorción.

Comúnmente se modela el flujo de un sustrato desde la fase disuelta hacia la fase sorbida como producto entre

- un coeficiente de velocidad k , o un término, que represente la penetrabilidad del sistema para el sustrato en dependencia de sus propiedades fisicoquímicas de ambos, y
- un gradiente que representa la fuerza motriz de la sorción y el cual se determina por la diferencia entre la cantidad potencialmente sorbida del sustrato con base en su concentración actual en la solución del suelo y su cantidad ya sorbida [RICHTER ET AL. 1996].

ADSORCIÓN

Para la adsorción se supuso una cinética que depende en forma lineal del gradiente entre la adsorción potencial, la que resulta de la aplicación de la ecuación 5-12 a la actual concentración en solución acuosa, y la cantidad ya adsorbida. El modelo correspondiente es

$$\frac{dq_{ads}}{dt} = k_{ads} \cdot \left(\frac{q_{ads}^{max} \cdot K_L \cdot c^t}{1 + K_L \cdot c^t} - q_{ads}^t \right), \quad (5-18)$$

donde k_{ads} es la constante de velocidad del proceso de la adsorción. Para la cantidad del sustrato adsorbida en todo el sistema resulta

$$\frac{dS_{ads}}{dt} = k_{ads} \cdot \left(M_s \frac{q_{ads}^{max} \cdot K_L \cdot c^t}{1 + K_L \cdot c^t} - S_{ads}^t \right) \quad (5-19)$$

La ecuación 5-19 tiene una forma similar a las cinéticas propuestas por ALTFELDER ET AL. [2000], LARSBO & JARVIS [2003] y WEBER ET AL. [1991], bajo la postulación de una difusión pelicular como proceso limitador para la dinámica de la adsorción.

Cabe mencionar que esta relación desprecia diferencias de alcanzabilidad entre los sitios de sorción, por ejemplo por su posición con respecto al radio de agregados o a su

distancia de vías preferidas de lixiviación. La inclusión de una expresión estocástica que depende de la agregación del suelo podría mejorar este inconveniente. Aquí se desprecia este aspecto, asumiendo una alcanzabilidad promedio efectiva, para mantener una cierta simplicidad del modelo. De todos modos, por los métodos que se utilizan para experimentos de sorción de laboratorio, es menos pronunciado este efecto.

ABSORCIÓN

Como se discutió en el capítulo 4.3.4, el reparto se supone que es controlado por difusión intraparticular. Además se supone, con base en la discusión descrita en la sección del análisis de datos con respecto a la Figura 5-3, que las interacciones entre las moléculas del soluto están limitadas debido a restricciones espaciales por la estructura de la materia orgánica, resultando en un cambio de la difusión molecular de tipo *Fick* a la de *Knudsen* a gradientes de absorción mayores [WEBER ET AL. 1991]. Con objeto de reflejar esta mezcla de mecanismos de difusión, se empleó una dinámica de difusión molecular que está limitada por una velocidad máxima, v_{DL}^{\max} , análogamente a las cinéticas de *Monod* o *Michaelis-Menten*. Sin embargo, la densidad del frente de propagación molecular se postula en dependencia directa de la concentración del sustrato en el suelo, resultando en el siguiente modelo:

$$\frac{dq_{abs}}{dt} = c^t \cdot \frac{v_{DL}^{\max} \cdot (K_{abs}^{eq} \cdot c^t - \frac{S_{abs}^t}{M_s})}{K_{DL} + (K_{abs}^{eq} \cdot c^t - \frac{S_{abs}^t}{M_s})} = \frac{v_{DL}^{\max} \cdot c^t \cdot \Delta q_{abs}}{K_{DL} + \Delta q_{abs}}, \quad (5-20)$$

$$\frac{dS_{abs}}{dt} = \frac{v_{DL}^{\max} \cdot M_s \cdot c^t \cdot (K_{abs}^{eq} \cdot c^t - \frac{S_{abs}^t}{M_s})}{K_{DL} + (K_{abs}^{eq} \cdot c^t - \frac{S_{abs}^t}{M_s})} = \frac{v_{DL}^{\max} \cdot M_s \cdot c^t \cdot \Delta q_{abs}}{K_{DL} + \Delta q_{abs}}, \quad (5-21)$$

No linealidad de la dinámica del reparto. Cuando se implementa la ecuación 5-20, incluyendo una relación lineal para la dependencia del K_{abs}^{eq} de la fracción orgánica, y se permite que la modelación avance hasta diferentes puntos de tiempo, resultan las curvas correspondientes para la dependencia del coeficiente aparente de distribución del contenido de materia orgánica, como se presentan en la Figura 5-6. La suavidad de la curva en el punto de inflexión depende de los parámetros de K_{DL} y v_{DL}^{\max} .

Como se puede ver, a $t = 15$, se ha alcanzado el equilibrio para todos los contenidos de materia orgánica. Sin embargo, tiempos de equilibración más cortos solamente permiten el alcance de equilibrio hasta un correspondiente contenido de materia orgánica, y a fracciones mayores, se acerca la curva a un máximo del coeficiente aparente de distribución. Este tipo de curvas refleja el fenómeno observado en los datos experimentales, y se ve como confirmación de su interpretación (ve discusión con respecto a la Figura 5-3) y de la dinámica postulada para la absorción.

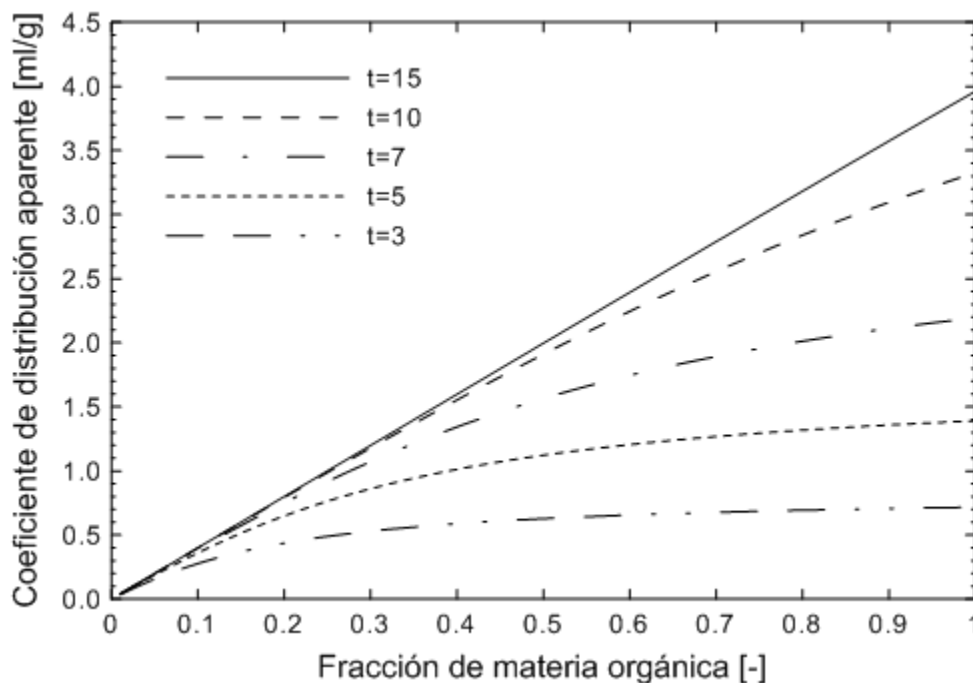


Figura 5-6: Esquema de la dependencia del coeficiente aparente de distribución del contenido de materia orgánica para diferentes puntos de tiempo.

5.2.4 Factores de influencia

Adicionalmente a los componentes del sistema, N_{ETU}^0 , M_s y V_{aq} , se consideraron los efectos de las fracciones de arcillas y de la materia orgánica, de la solubilidad, de la temperatura y del valor pH.

Fracciones de sorbentes

Como ya se discutió en los capítulos 4.3 y 5.2.1, se consideraron como los sorbentes principales la materia orgánica para la absorción y las arcillas junto con recubrimientos o partículas de la materia orgánica para la adsorción.

ABSORCIÓN

De acuerdo con el capítulo 4.3.5, se normalizó el coeficiente de distribución de la absorción en equilibrio, K_{abs}^{eq} , por la fracción de la materia orgánica, llevando a la ecuación 5-22,

$$K_{abs}^{eq} = \frac{q_{abs}^{eq}}{c^{eq}} = K_{mo} \cdot f_{mo}, \quad (5-22)$$

donde K_{mo} denomina al coeficiente de distribución, normalizado al contenido en materia orgánica, y representa una propiedad del compuesto modelado. La cantidad del compuesto que está absorbido en todo el sistema entonces resulta, en combinación con la ecuación 5-7, en la ecuación 5-23.

$$\begin{aligned}
S_{abs}^{eq} &= q_{abs}^{eq} \cdot M_s = K_{abs} \cdot c^{eq} \cdot M_s = K_{mo} \cdot f_{mo} \cdot c^{eq} \cdot M_s \\
&= \frac{(N_{ETU}^0 - S_{ads}^{eq}) \cdot M_s K_{abs}^{eq}}{V_{aq} + M_s K_{abs}^{eq}} = \frac{(N_{ETU}^0 - S_{ads}^{eq}) \cdot M_s K_{mo} f_{mo}}{V_{aq} + M_s K_{mo} f_{mo}}
\end{aligned} \quad (5-23)$$

Por razones prácticas se desprecia el efecto de la calidad de la materia orgánica.

ADSORCIÓN

Siguiendo la argumentación en la sección del análisis de datos experimentales con respecto a la Figura 5-2, se modeló la capacidad máxima de sorción como función lineal de la fracción de arcilla. Con el fin de integrar también la contribución de la materia orgánica, en forma de recubrimientos de arcilla o partículas sólidas, se incluyó su contenido con un factor de ponderación, F_{mo} ,

$$q_{ads}^{max} = q_{ads}^* \cdot (f_a + F_{mo} \cdot f_{mo}) \quad (5-24)$$

Solubilidad

Como ya se discutió en el capítulo 4.3.5, se ha observado una correlación de la sorción con la solubilidad del sorbato, la que se puede aplicar a través de una normalización al respectivo coeficiente de afinidad.

ABSORCIÓN

El coeficiente de reparto se determina cuantitativamente a través del cociente entre las afinidades, o solubilidades, respectivas para la materia orgánica y la solución de suelo. En este sentido, el coeficiente de distribución es inversamente proporcional a la solubilidad acuosa [ESSINGTON 2004; GRATHWOHL & RAHMAN 2002], llevando, en extensión a las ecuaciones 5-22 y 5-23, a

$$K_{abs}^{eq} = \frac{q_{abs}^{eq}}{c^{eq}} = K_{mo} \cdot f_{mo} = K_{mo}^* \cdot \frac{f_{mo}}{c^{max}}, \quad (5-25)$$

donde K_{mo}^* denomina al coeficiente de distribución, normalizado al contenido en materia orgánica y a la solubilidad, y a

$$\begin{aligned}
S_{abs}^{eq} &= K_{mo} \cdot f_{mo} \cdot c^{eq} \cdot M_s = K_{mo}^* \cdot f_{mo} \cdot \frac{c^{eq}}{c^{max}} \cdot M_s \\
&= \frac{(N_{ETU}^0 - S_{ads}^{eq}) \cdot M_s K_{abs}^{eq}}{V_{aq} + M_s K_{abs}^{eq}} = \frac{(N_{ETU}^0 - S_{ads}^{eq}) \cdot M_s K_{mo}^* f_{mo}}{V_{aq} c^{max} + M_s K_{mo}^* f_{mo}}.
\end{aligned} \quad (5-26)$$

ADSORCIÓN

Como se presentó en el capítulo 4.3.5, se estableció una implicación o indicación de una normalización del coeficiente de afinidad para la ley de *Raoult*, la teoría del potencial de

Polanyi para solutos y la isoterma de *Freundlich* [GRATHWOHL & RAHMAN 2002; INGLEZAKIS 2007; KLEINEIDAM ET AL. 2002], pero no se ha encontrado una aplicación correspondiente de este concepto a la isoterma de *Langmuir*. Sin embargo, como todos estos modelos, incluyendo la isoterma de *Langmuir*, se pueden transformar el uno en el otro bajo ciertas restricciones, una adaptación del modelo de *Langmuir* con una normalización por solubilidad pareció apropiada, resultando en

$$q_{ads}^{eq} = \frac{q_{ads}^{max} \cdot K_L \cdot c^{eq}}{1 + K_L \cdot c^{eq}} = \frac{q_{ads}^{max} \cdot K_L^* \cdot \frac{c^{eq}}{c^{max}}}{1 + K_L^* \cdot \frac{c^{eq}}{c^{max}}} = \frac{q_{ads}^{max} \cdot c^{eq}}{c^{max} (K_L^*)^{-1} + c^{eq}}, \quad (5-27)$$

donde K_L^* representa al coeficiente de afinidad de *Langmuir* normalizado a la solubilidad. El coeficiente de afinidad de *Langmuir*, K_L , se relaciona con aquel normalizado a la solubilidad, con la ecuación

$$K_L = \frac{K_L^*}{c^{max}}. \quad (5-28)$$

El correspondiente coeficiente parcial de distribución para la adsorción en equilibrio entonces es

$$K_{ads}^{eq} = \frac{q_{ads}^{eq}}{c^{eq}} = \frac{q_{ads}^{max}}{c^{max} (K_L^*)^{-1} + c^{eq}}. \quad (5-29)$$

Temperatura

La temperatura tiene un doble efecto en procesos de sorción: Por un lado los coeficientes de velocidad dependen de ella, por otro lado la solubilidad del sustrato depende de la temperatura, con un correspondiente efecto en el coeficiente de distribución.

COEFICIENTES DE VELOCIDAD

De acuerdo con la discusión en el capítulo 4.3.5 y postulando que la materia orgánica presenta más las propiedades de un medio sólido que de uno líquido con respecto a la difusión, se aplica la ecuación de *Arrhenius* (ecuación 4-8, capítulo 4.2.1) a la velocidad máxima de la difusión molecular a través de la materia orgánica, v_{DL}^{max} [RICHTER ET AL. 1996], en la forma:

$$v_{DL}^{max} = A_{abs} \cdot e^{-\frac{E_{abs}}{RT}}, \quad (5-30)$$

utilizando E_{abs} como energía de activación para la difusión intraparticular de ETU.

Para la difusión a través de la solución acuosa del suelo y en los pequeños rangos de temperatura que se pueden esperar en suelos, se aproxima la ecuación 4-58 de la forma presentada en ecuación 5-31, aplicandola al coeficiente de velocidad de la adsorción.

$$k_{ads} = A_{ads} \cdot T \cdot e^{-\frac{E_{ads}}{RT}}. \quad (5-31)$$

Los pares de parámetros empíricos de estos modelos, A_{abs}/E_{abs} y A_{ads}/E_{ads} son específicos para la difusión de ETU a través de la materia orgánica y a través de la solución del suelo o de la capa difusa, respectivamente. Cabe apuntar que solamente dos parámetros de estos cuatro son variables independientes del modelo.

SOLUBILIDAD

Con el objetivo de describir numéricamente la relación entre la solubilidad acuosa de ETU y la temperatura, se ajustaron en la Figura 5-7 los modelos correspondientes que se presentaron en el capítulo 4.3.5 (ecuaciones 4-59 a 4-61), a datos que se obtuvieron de la literatura, 20,000 mg/l (30°C), 90,000 mg/l (60°C) y 440,000 mg/l (90°C) [IUPAC 1977], y 18,966 ppm (20°C) [IFA 2010].

La aplicación de estos modelos termodinámicos a los datos de IUPAC [1977] resulta en coeficientes de determinación de $R^2 = 0.99973$ para el modelo *Arrhenius* (ecuación 4-59), $R^2 = 0.99955$ para el modelo *Clausius-Clapeyron I* (ecuación 4-60), y $R^2 = 0.99998$ para el modelo *Clausius-Clapeyron II* (ecuación 4-61). A pesar del buen ajuste que sugieren los coeficientes de determinación, estos modelos tienen la inconveniencia de subestimar las solubilidades, y tener una alta divergencia, a temperaturas bajas (ver Figura 5-7b), especialmente cuando se incluye el valor de IFA [2010].

Un mejor ajuste ($R^2 = 1.00000$) se obtiene cuando se emplea un modelo empírico, que representa una versión adaptada del modelo *Arrhenius* e incluye un término de corrección lineal, de la forma

$$c^{\max}(T) = A_{aq} \cdot e^{-\frac{\Delta H_A}{RT}} + B_{aq} \cdot T, \quad (5-32)$$

c^{\max} denotando la solubilidad acuosa en unidades de [moles/litro], y T la temperatura en [K].

Los cuatro modelos se presentan en la Figura 5-7. A simple vista las curvas parecen similares para todo el rango de temperatura (Figura 5-7 a)). Sin embargo, en el rango de temperatura que prevalece en los suelos, los cuatro modelos presentan diferencias significativas (Figura 5-7 b)). Además, con solamente cuatro puntos de datos, el conjunto de datos experimentales no es lo suficientemente grande para una confirmación de cualquiera de los modelos como superior a los demás. Por lo tanto se escogió como mejor aproximación el modelo con el mejor ajuste, aunque tenga la peor base teórica. El modelo resultante entonces es:

$$c^{\max}[\text{mol/l}] = 5.47973 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{6786.36}{T}} + 3.03 \cdot 10^{-4} \cdot T. \quad (5-33)$$

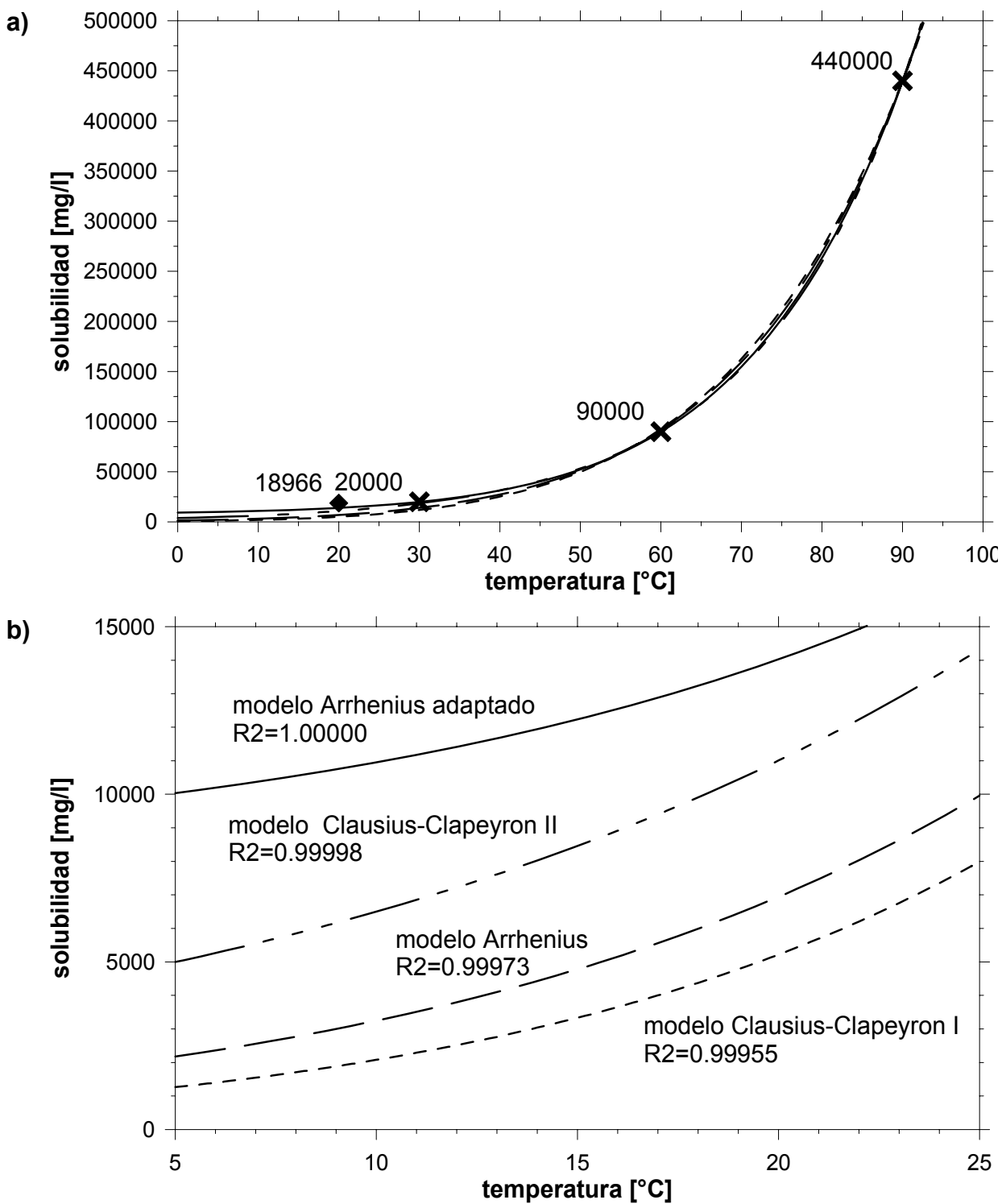


Figura 5-7: Comparación de cuatro modelos (tres basados en la termodinámica y uno empírico) de la solubilidad en dependencia de la temperatura, aplicados a datos de ETU. a) para el rango de temperatura de 0 a 100 °C. b) para el rango de temperatura de 5 a 25°C. Datos tomados de IUPAC [1977] (×) y de IFA [2010] (◆). Modelos: Ecuaciones 4-59 a 4-61 y 5-32.

Efecto del pH

El pH determina las reacciones ácido-base del sorbato y de los grupos funcionales del sorbente. Por lo tanto tiene siempre un efecto en los coeficientes de afinidad, ya sea que el mecanismo correspondiente se base en atracción electrostática o interacción molecular, o ya sea que el sorbente sea mineral u orgánico [SPOSITO 2004; FRANCO ET AL. 2009].

MODELO GENERAL

Como ya se mencionó en la discusión con respecto a la Figura 5-4, el modelo presentado en la ecuación 5-6 considera el efecto del pH en la distribución entre correspondientes especies químicas del sorbato. Sin embargo, el pH también influye en la protonación y desprotonación de los grupos funcionales del sorbente con afinidad para una especie del sorbato [ESSINGTON 2004]. Por lo tanto, es concistente proponer como modelo para la sorción de una especie química i de un soluto en dependencia del pH, la multiplicación de su fracción f_i que representa una función del pH, con la fracción de los grupos funcionales que adsorben i a un pH dado, f_{si} , y con el coeficiente potencial de afinidad promedio entre las dos, K_i^{\max} , que se alcanzaría para $f_i = f_{si} = 1$. Entonces el coeficiente de afinidad parcial para i es

$$K_i = f_i \cdot f_{si} \cdot K_i^{\max} . \quad (5-34)$$

Para especies, que alcancen mayor estabilidad hacia un extremo del rango de pH, se puede expresar su fracción a través de la ecuación

$$f_i = \frac{1}{(1 + 10^{a(pH - pK_a)})} , \quad (5-35)$$

donde a toma el valor de unidad para un ácido y el de -1 para una base. Si la especie solamente es estable por un cierto rango de pH y pierde estabilidad hacia valores mayores y menores, la ecuación correspondiente sería

$$f_i = \frac{1}{1 + 10^{(pK_{a1} - pH)}} \cdot \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_{a2})}} , \quad (5-36)$$

Las expresiones para especies de los grupos funcionales sorbentes que contribuyen a f_{si} son equivalentes, pero utilizan una pendiente b diferente a la unidad (reemplazando a) con el fin de considerar una distribución de pK_a 's. Con esta adaptación, la ecuación 5-37 es equivalente a un modelo presentado por SPOSITO [2004], para la dependencia de la sorción de electrolitos a superficies de minerales del pH.

$$f_{si} = \frac{1}{(1 + 10^{b(pH - pK_a)})} , \quad (5-37)$$

Entre más bajo es b , más ampliamente está distribuida la correspondiente fracción de grupos funcionales, y menos pronunciada es su dependencia del pH. Como un ácido correspondiente de un soluto es atraído por la correspondiente base de un grupo

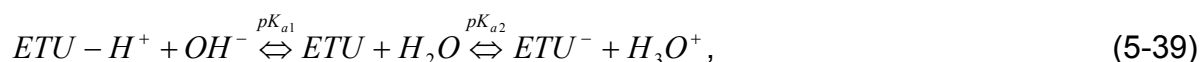
funcional y viceversa, b tiene el signo opuesto a a , en las funciones f_i y f_{si} correspondientes. Mientras más se superpongan las curvas de distribución sobre el pH de una especie de sorbato individual y de sus grupos funcionales correspondientes, mayor será su contribución a la sorción del soluto. El modelo completo para un coeficiente de afinidad de la sorción de una sustancia en dependencia del pH, $K_{tot,i}$, constituye la suma de todos los K_i 's de sus especies ácido-base,

$$K_{tot,i} = \sum_i K_i = \sum_i f_i \cdot f_{si} \cdot K_i^{\max} . \quad (5-38)$$

Una aplicación de este modelo requiere la identificación de todas las especies del sorbato que contribuyen a la sorción, y la estimación de las fracciones correspondientes de grupos funcionales sorbentes en dependencia del pH. La ecuación resultante puede ser demasiado compleja para una aplicación en la práctica. En este caso, una aproximación podría arrojar una solución suficientemente exacta.

APLICACIÓN A ETU

La información presentada en el capítulo 3.2.1 sugiere para la disociación de ETU un pK_{a1} de 2.7 y un pK_{a2} de 7.1. La reacción química correspondiente se hipotetiza en



El pK_{a2} se calculó a partir del pK_{a1} y el pH que se reportaron por WALTER ET AL. [1956] y BG CHEMIE [1995] (ver capítulo 3.2.1). La molécula de ETU está compuesta por etileno, aminas secundarias y tiona, todos los que son componentes alcalinos que exhiben pK_a 's abajo de 7. Sin embargo, debido a efectos mesómeros, aminas en compuestos aromáticos tienden a reaccionar ácidas con pK_a 's > 7 .

Los datos presentados en la Figura 5-4 solamente muestran la dependencia de la sorción de ETU en el pH sobre un rango de pH de 5.5 - 7. En este rango sugieren una reacción del tipo presentado en el lado derecho de la ecuación 5-39, con un pK_a de 7.1 (ecuación 5-6).

Los argumentos presentados en los dos párrafos anteriores se toman como confirmación del pK_{a2} calculado. Como especies sorbatos con respecto al mecanismo de sorción se consideraron entonces el polo negativo, la forma protonada y la etilena neutra. Con respecto a la última, se espera que presente baja afinidad para grupos funcionales cargados y que correspondientemente sea independiente del pH ella misma. Sin embargo, podría presentar un máximo de sorción a pH neutro, especialmente con la materia orgánica como sorbente.

La mayoría de los escenarios para la suma de las curvas correspondientes a estos tres mecanismos, y particularmente los de mayor probabilidad con valores de parámetros menos extremos, resultan en una curva con un máximo en la vecindad del pK_a postulado, con un número variable de puntos de inflexión y máximos locales, y con oblicuidad variable. Una curva de esta forma se puede aproximar a

$$K = \frac{K_i^{\max}}{\left(1 + 10^{b_1(pH - pH_{50_1})}\right) \cdot \left(1 + 10^{b_2(pH - pH_{50_2})}\right)} + K_n, \quad (5-40)$$

donde K_i^{\max} y K_n representan los coeficientes de afinidad respectivos para el polo que depende del pH, y aquel neutro e independiente del pH de la molécula. Aunque este modelo sea adecuado, los parámetros que determinan la pendiente del lado alcalino no se pueden ajustar, ya que los datos experimentales solamente cubren ambientes ácidos a neutros. Como la ecuación 5-6 representa los datos en este rango de pH suficientemente bien (Figura 5-4), se le utilizó como aproximación en el modelo, solamente válida para un rango de pH de 5 - 7. Como los datos disponibles no permiten separar el efecto que tiene el pH en la adsorción del que tiene en la absorción, pero el modelo trata estos tipos de sorción por separado, se aplicó la ecuación 5-6 a la cantidad adsorbida máxima posible, a través del parámetro q_{ads}^* , y al coeficiente de afinidad de la absorción, a través de K_{abs}^* , asumiendo diferentes valores de los coeficientes parciales según las ecuaciones 5-41 y 5-42.

$$q_{ads}^* = \frac{q_{ads,n}^*}{1 + 10^{(pH-7.1)}} + \frac{q_{ads,i}^*}{1 + 10^{(7.1-pH)}} \quad (5-41)$$

$$K_{mo}^* = \frac{K_{mo,n}^*}{1 + 10^{(pH-7.1)}} + \frac{K_{mo,i}^*}{1 + 10^{(7.1-pH)}}, \quad (5-42)$$

Sin embargo, con el fin de bajar el número de parámetros, se supuso para la aplicación a ETU un cociente fijo entre los coeficientes parciales para la especie ionizada y la neutra, el que equivale al cociente entre los coeficientes de distribución para estas especies que se obtuvieron con el ajuste de la ecuación 4-53 a los datos experimentales y que se presentaron en ecuación 5-6 (ecuación 5-43). Esta decisión está apoyada por los datos experimentales ya que su varianza del modelo aplicado (Figura 5-4) no presenta correlación con el tiempo de equilibración ni con los contenidos relativos de sorbentes. Por lo tanto se concluye que las afinidades de la especie ionizada son similares en relación con las del compuesto neutro para los diferentes sorbentes y procesos de sorción, y que el error que se hace con esta simplificación no es significativo.

$$F_{pH} = \frac{K_{mo,i}^*}{K_{mo,n}^*} = \frac{q_{ads,i}^*}{q_{ads,n}^*} = \frac{0.41}{0.05} = 8.2, \quad (5-43)$$

5.2.5 Aplicación

El modelo presentado en lo anterior fue ingresado a Berkeley Madonna y aplicado a los datos experimentales presentados en la Tabla 5-1. Como las rutinas numéricas implementadas en el programa solamente permiten un ajuste automatizado con respecto al tiempo, los parámetros del modelo se ajustaron a mano por falta de datos dinámicos, así que no se pudieron determinar sus valores óptimos sino una aproximación a ellos.

IMPLEMENTACIÓN

El modelo utiliza tres compartimentos que representan las cantidades de ETU en [mmol], en fase disuelta, adsorbida a superficies, y absorbida. La comunicación entre estas fases está representada por flujos que obedecen las ecuaciones 5-19 y 5-21. Los coeficientes de velocidad y los demás parámetros están determinados por las ecuaciones presentadas en los capítulos 5.2.2, 5.2.3 y 5.2.4, y dependen de las fracciones de arcillas y materia orgánica, de la temperatura, del pH (Figura 5-8), de la composición del sistema, es decir el volumen de agua, la masa de suelo, y la cantidad inicial de ETU, y además de los parámetros empíricos específicos para el compuesto (Tabla 5-2). Un esquema de la realización de este concepto se presenta en la Figura 5-8. El modelo completo, como fue implementado en Berkeley Madonna, se encuentra en el Anexo A.

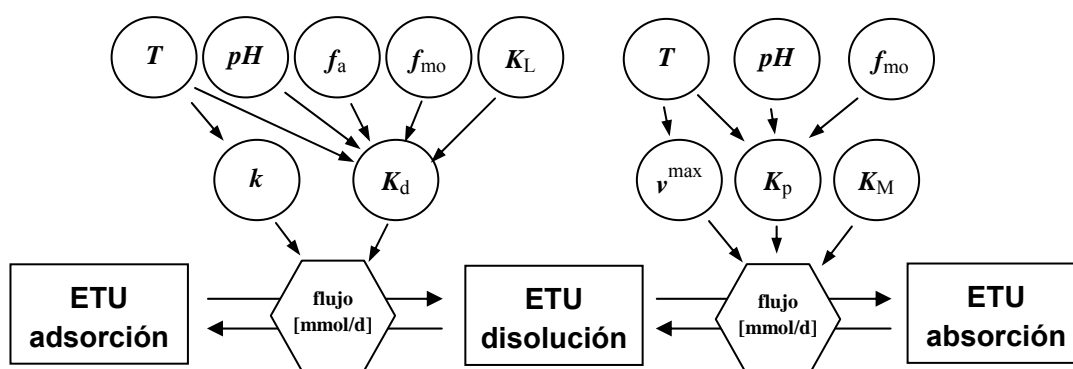


Figura 5-8: Esquema del submodelo de sorción.

PROCEDIMIENTO DE AJUSTE

En un primer paso se utilizaron los datos de MILES & DOERGE [1991] para un ajuste preliminar de los parámetros que determinan las dinámicas y la contribución de las arcillas y de la materia orgánica a los procesos de sorción, despreciando los efectos de la temperatura y del pH. Por el corto tiempo de equilibración (2 h), se estima que la adsorción es el proceso con mayor contribución en la sorción para estos datos, por su mayor velocidad de proceso, resultando en una insensitividad relativa a los parámetros de absorción. Aunque solamente se trata de tres valores, se prestan para esta determinación, ya que se midieron en suelos con amplia distribución de las fracciones de sorbentes, lo que facilita el ajuste de los parámetros que determinan su contribución respectiva. Para el ajuste de los parámetros que determinan la velocidad, se consideró además la observación de MILES & DOERGE [1991] con base en el análisis de la dinámica de sorción en un suelo (no se reportaron las especificaciones), que el proceso de sorción esté terminado después de dos horas, con respecto a la posición del punto de inflexión entre la fase rápida y aquella lenta de la sorción a la temperatura experimental correspondiente.

El modelo luego se aplicó con estos parámetros a los datos de FOMSGAARD [1997] para un mejor ajuste de los parámetros que determinan la velocidad de absorción. Con este modelo básico, se alcanzó un coeficiente de determinación de $R^2 = 0.83$.

El siguiente desarrollo del modelo procedió paso a paso en un proceso iterativo, sucesivamente incluyendo la dependencia de la temperatura y del pH. Para cada iteración se utilizaron aplicaciones a prueba y adaptaciones de parámetros, en la manera descrita anteriormente, hasta que ya no se pudo mejorar el coeficiente de determinación.

RESULTADOS

Bajo omisión del valor atípico, identificado en el análisis de los datos de la literatura (capítulo 5.2.1), el modelo representa los datos experimentales con un coeficiente de determinación de $R^2 = 0.97$. La Figura 5-9 presenta el diagrama de correlación entre los coeficientes aparentes experimentales y modelados. Los valores de los parámetros ajustados, se presentan en la Tabla 5-2.

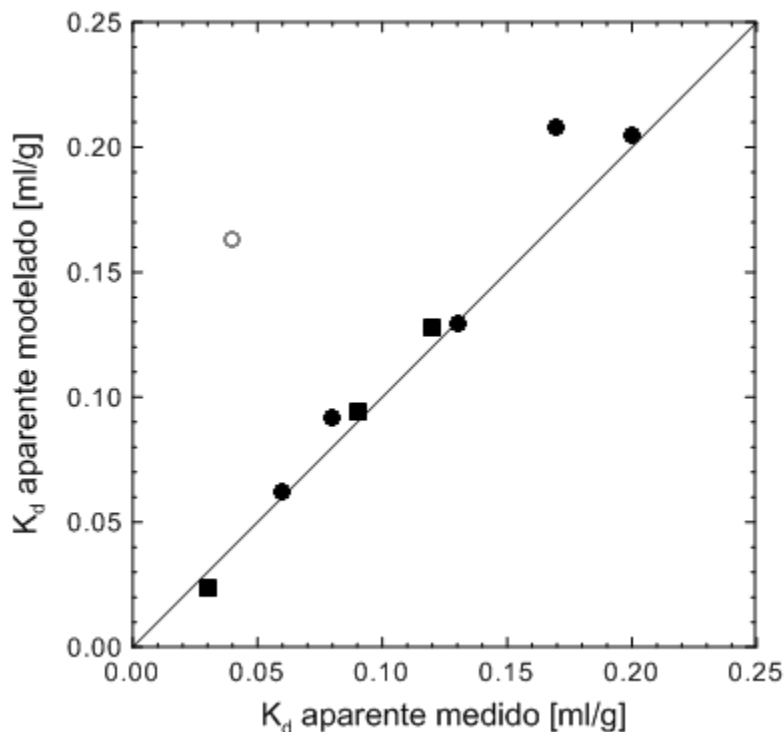
Tabla 5-2: Parámetros de modelo específicos para el sorbato y valores ajustados para ETU.

parámetro	valor	unidad	descripción
F_{mo}	1.818	-	Factor de ponderación para la influencia de la materia orgánica en la adsorción
$(K_L^*)^{-1}$	$5.70e^{-6}$	-	Coefficiente inverso de <i>Langmuir</i> , normalizado a la solubilidad
$K_{mo,n}^*$	3.355	mmol/g	Coefficiente de reparto normalizado a la solubilidad y al contenido en materia orgánica, para el polo negativo
$q_{ads,n}^*$	$1.56e^{-7}$	mmol/g	Capacidad específica de adsorción para el polo negativo
K_{DL}	$6.12e^{-7}$	mmol/g	Coefficiente de <i>Monod</i> para la dinámica de absorción
E_{ads}	1.000	kJ/mol	Energía de activación para la difusión a través de la capa difusa
A_{ads}	0.216	$ml\ g^{-1}d^{-1}$	Parámetro de <i>Arrhenius</i> para la velocidad de adsorción, dependiente de la temperatura
E_{abs}	18.621	kJ/mol	Energía de activación para la difusión a través de materia orgánica
A_{abs}	768.0	1/d	Parámetro de <i>Arrhenius</i> para la velocidad máxima de la difusión en materia orgánica, dependiente de la temperatura

Como se puede ver, se requieren nueve parámetros específicos para la descripción de la sorción de ETU, lo que resultaría en 1 grado de libertad considerando el conjunto de solamente ocho datos experimentales, y un coeficiente de determinación de unidad garantizado, si todos los parámetros fueran independientes. Como solamente siete de estos parámetros son independientes, el ajuste de los parámetros queda una aproximación válida. Sin embargo, la sensibilidad del modelo no es la misma para cada parámetro. Correspondientemente, el rango de error varía de parámetro a parámetro y

puede ser significativo en algunos casos. Para obtener valores fiables para todos los parámetros hace falta incluir más datos experimentales

Figura 5-9: Coeficientes aparentes de distribución obtenidos de experimentos y de modelación. Representación de datos: ■ MILES & DOERGE [1991], ● FOMSGAARD [1997], ○ valor atípico.



5.3 Fotodegradación

Como se presentó en el capítulo 3.2.4, el proceso degradativo fotoinducido dominante que aplica a ETU, es la oxidación catalizada por fotosensibilizadores. Para el desarrollo y la validación del submodelo correspondiente se utilizaron los datos dinámicos experimentales de dos publicaciones,

- CRUICKSHANK & JARROW [1973], quienes investigaron la fotodegradación de ETU en agua a diferentes pH y temperaturas, y adsorbido a gel de sílice, con y sin fotosensibilizador, y
- ROSS & CROSBY [1973], quienes investigaron la fotodegradación de ETU en agua, con y sin fotosensibilizadores.

Anotaciones

c_{ETU}^t	Concentración de ETU en el momento t	a	Parámetro estequiométrico
c_{FSA}^t	Concentración de un fotosensibilizador en su forma activada, en t	I	Intensidad de radiación electromagnética [$J \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]
c_{FSI}^t	Concentración de un fotosensibilizador en su forma inactiva, en t	f_λ	Fracción de longitudes de onda que puede absorber un fotosensibilizador [-]
c_{FST}	Concentración total de un fotosensibilizador	k_I	Constante de velocidad de la activación de un sensibilizador por irradiación electromagnética [$\text{min} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]
k_f	Constante de velocidad de la fotooxidación [h^{-1}]		

5.3.1 Análisis de datos experimentales

Para los experimentos de CRUICKSHANK & JARROW [1973], se aplicó ETU a placas con gel de sílice a una densidad de aproximadamente $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, y se expuso a una irradiación con una intensidad de $300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ durante 96 horas. El fotosensibilizador 1-acetonaftona se aplicó a la misma densidad, según el caso. Los puntos de datos están graficados en la Figura 5-11. ROSS & CROSBY [1973] monitorearon la concentración de ETU en solución acuosa a una concentración de 0.64 ppm (6.3×10^{-4} mM), y en presencia de 0.11 M 1N acetona (5 ml/l) como fotosensibilizador, durante 26 horas (ver Figura 5-10).

A pesar de sus orígenes diferentes, las tres curvas presentan cinéticas bifásicas parecidas, con una descomposición inicial rápida, seguida por un proceso (o una reacción) más lento. Esta apariencia llevó a la postulación de dos procesos simultáneos o secuenciales de primer orden y con diferentes velocidades de reacción. Para validar esta hipótesis, se aplicó a los datos el modelo bifásico general de primer orden, presentado en la ecuación 5-44, con un buen ajuste en los tres casos.

$$c_{ETU}^t = A \cdot e^{-k_1 \cdot t} + B \cdot e^{-k_2 \cdot t}, \quad (5-44)$$

5.3.2 Modelación

De acuerdo con este resultado, se hipotetiza una presencia inicial de la forma activada de un fotosensibilizador, FSA , la que se consume en el proceso rápido y limitado por la velocidad de oxidación de ETU, como se presenta en las ecuaciones 5-45 a 5-47.



$$\frac{dc_{ETU}}{dt} = -k_f \cdot c_{ETU}^t \cdot c_{FSA}^t{}^a \quad (5-46)$$

$$\frac{dc_{FSA}}{dt} = -a \cdot k_f \cdot c_{ETU}^t \cdot c_{FSA}^t{}^a \quad (5-47)$$

FSI entonces representa el fotosensibilizador inactivado o consumido, y c^t la concentración de ETU o del sensibilizador en dependencia del tiempo. k_f es la constante de velocidad de la fotooxidación a través de la reacción de ETU con el FSA utilizado.

El fotosensibilizador no cambia su estructura molecular en la reacción, pero pierde su habilidad de transferir energía de irradiación, hasta que se active otra vez a través de la absorción de un fotón. Si este proceso de reactivación es más lento que la fotodegradación de ETU, constituye el proceso limitante después del desgaste de la cantidad de sensibilizador activado que estaba presente en el inicio. La velocidad de la "recarga" del sensibilizador inactivo depende de su concentración, de la intensidad de radiación, I , y de la fracción de longitudes de onda que puede absorber el fotosensibilizador, f_λ . La ecuación 5-47 entonces cambia a

$$\frac{dc_{FSA}}{dt} = k_I \cdot f_\lambda \cdot I \cdot c_{FSI}^t - a \cdot k_f \cdot c_{ETU}^t \cdot c_{FSA}^t, \quad (5-48)$$

con la constante de velocidad de la activación por irradiación electromagnética del sensibilizador, k_I . Si la concentración total del fotosensibilizador, sea activado o no, c_{FST} , es constante y conocida, entonces se puede calcular c_{FSI}^t para cualquier momento en el tiempo a través de la relación

$$c_{FSI}^t = c_{FST} - c_{FSA}^t. \quad (5-49)$$

Como la fotodegradación de ETU en gel de sílice sin sensibilizador también es bifásica, se supone en este caso un efecto catalizador por la adsorción de ETU a la superficie, por ejemplo a través de cambios en la distribución de los electrones que faciliten una absorción de radiación directa con una cinética que es similar a la presentada en la ecuación 5-48. En este caso la sustancia que se activa es el mismo ETU, ETU_{act} , formandose desde la fracción que no se presenta en este estado “activado”, ETU_{inact} .

FACTORES DE INFLUENCIA

Adicionalmente a la intensidad de radiación se supone un efecto de la temperatura en las constantes de velocidad que se puede representar con la ecuación de *Arrhenius* (ecuación 4-8). Además es razonable asumir que en sistemas naturales, un fotosensibilizador también se consume en otras reacciones, con una dinámica que más bien es función del pH y del pe. Sin embargo, por falta de datos experimentales que reflejen estas dependencias, no se pueden considerar en el modelo.

5.3.3 Aplicación

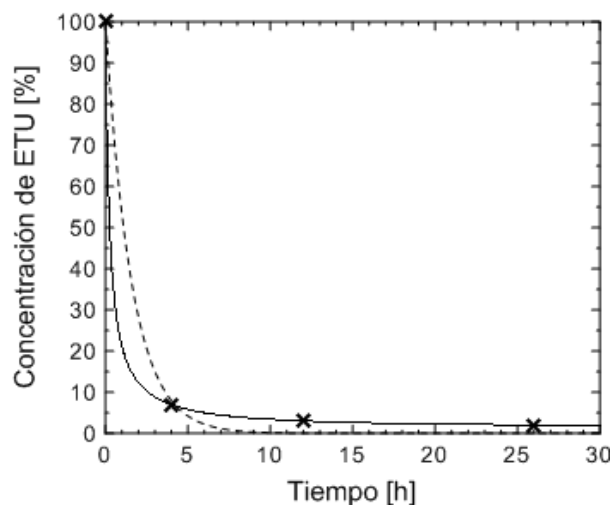
El modelo se aplicó a los datos experimentales. Como se puede ver en los gráficos resultantes, en la Figura 5-10 y en la Figura 5-11, el modelo refleja suficientemente bien las dinámicas observadas.

En solución acuosa. Las ecuaciones 5-46, 5-48 y 5-49 se ajustaron a los datos experimentales de la fotodegradación de ETU en solución acuosa y en la presencia de acetona como fotosensibilizador, obtenidos de ROSS & CROSBY [1973], con un R^2 de 1.0 (Figura 5-10). Sin embargo, las primeras horas de este experimento están insuficientemente documentadas con datos para un ajuste confiable. El modelo completo, como fue implementado en Berkeley Madonna, se encuentra en el Anexo B.1.

En gel de sílice. De acuerdo con la discusión en el capítulo anterior, se aplicó el modelo en una forma similar a la fotodegradación de ETU en gel de sílice sin sensibilizador. Para la fotodegradación en gel y en la presencia de un fotosensibilizador, por lo tanto hay que suponer estos dos procesos, y una reacción catalizada adicional que obedece a la ecuación 5-48. Con estas suposiciones se pudo ajustar el modelo a los datos con un $R^2 = 0.999$ en el primer caso (Figura 5-11, curva superior), y $R^2 = 0.994$ en el segundo, utilizando los valores de los parámetros del primero (Figura 5-11, curva inferior). El

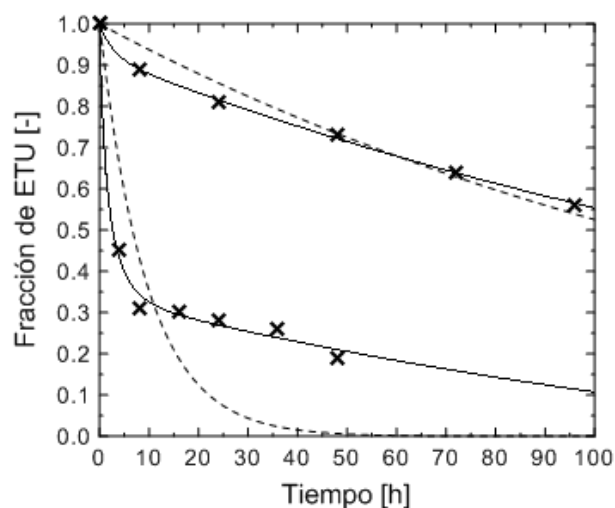
modelo completo, como fue implementado en Berkeley Madonna, se encuentra en el Anexo B.2.

Figura 5-10: Fotodescomposición de ETU en solución acuosa con acetona como fotosensibilizador. La intensidad de radiación no se reportó. Datos tomados de ROSS & CROSBY [1973]. Modelos: La línea continua representa las ecuaciones 5-46, 5-48 y 5-49., la discontinua el mejor ajuste de la cinética de primer orden.



Como cada fotosensibilizador tiene una velocidad de reacción diferente, la aplicación del modelo a ambientes naturales presenta el reto de que se desconoce el número y la identidad de los sensibilizadores presentes. Sin embargo, con base en datos de análisis de aguas naturales y dinámicas de la fotodescomposición de ETU en presencia de diferentes compuestos se puede aproximar el impacto que tiene la luz solar en la degradación de ETU en campo.

Figura 5-11: Fotodescomposición de ETU en gel de sílice ($100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Intensidad de irradiación $300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Curva superior sin, la inferior con sensibilizador. Datos tomados de CRUICKSHANK & JARROW [1973]. Modelos: Las líneas continuas representan las ecuaciones 5-46, 5-48 y 5-49, las discontinuas el mejor ajuste de la cinética de primer orden.



El resultado del ensayo sobre la fotodegradación en gel de sílice sin sensibilizador indica, que ETU está sujeto a fotodegradación aún en ausencia de agua y de sensibilizadores, cuando está adsorbido a partículas de minerales en la superficie de suelos, expuesto a la luz solar.

5.4 Oxidación abiótica

Como se presentó en el capítulo 3.2.4, ETU se descompone en suelos también bajo condiciones abióticas vía procesos oxidativos y con EU como producto final. Por escasez de datos experimentales que reflejen la dinámica de la oxidación abiótica de ETU en

suelos, se desarrolló el submodelo correspondiente a partir de consideraciones teóricas sobre los mecanismos y dinámicas basándose en los trabajos y resultados de

- MILES & DOERGE [1991], quienes investigaron la degradación de ETU en suelos que se habían esterilizado con diferentes métodos y en soluciones acuosas con diferentes aditivos.
- JAMES ET AL. [1995], quienes investigaron la cinética de la oxidación de ETU en agua con peróxido de hidrógeno a diferentes valores de pH.
- SALTMIRAS & LEMLEY [2000], quienes investigaron la cinética de la oxidación de ETU en agua a través de un proceso tipo *Fenton*.

Los resultados de estos trabajos que se consideraron como relevantes para el objetivo presente se presentaron en el capítulo 3.2.4.

Para la validación de su cinética, se aplicó el modelo a los datos experimentales de

- JACOBSEN & BOSSI [1997], quienes monitorearon durante 50 días la degradación dinámica de ETU en suelo arenoso de Dinamarca, bajo condiciones abióticas, óxicas y anóxicas, a 20°C.

Anotaciones

c_{ETU}^t	Concentración acuosa de ETU en el momento t	k_{OH}	Constante de velocidad para la formación de radicales hidroxilos a partir de Fe(II) y oxígeno [h^{-1}]
c_{OH}^t	Concentración acuosa de radicales hidroxilos en t	k_{O_2}	Constante de velocidad para el desgaste de oxígeno en un sistema cerrado [h^{-1}]
c_{FeII}^t	Concentración acuosa de hierro ferroso en t	k_{Fe}	Velocidad máxima para la formación de Fe(II) a partir de Fe(III) con capacidad limitada [h^{-1}]
c_{FeIII}^t	Concentración acuosa de hierro férrico en t	K_{Fe}	Coeficiente de <i>Michaelis-Menten</i> para la formación de Fe(II) a partir de Fe(III) con capacidad limitada [$mol \cdot l^{-1}$]
$c_{O_2}^t$	Concentración acuosa de oxígeno en t	k_{OH}^*	Velocidad máxima para la formación de radicales hidroxilos con capacidad limitada [h^{-1}]
$c_{O_2}^0$	Concentración acuosa inicial de oxígeno en un sistema cerrado	k_{OH}^{**}	Constante de velocidad para la formación de radicales hidroxilos limitada por la concentración de oxígeno [$h^{-1} \cdot (mol \cdot l^{-1})^{0.5}$]
a	Parámetro estequiométrico		
k_{ox}	Constante de velocidad de la oxidación abiótica de ETU por radicales hidroxilos [h^{-1}]		
k_{ox2}	Constante de velocidad del consumo de radicales hidroxilos por otros reactivos que ETU [h^{-1}]		

5.4.1 Modelación

Experimentos en solución acuosa y suelos sugieren una reacción de (pseudo-) primer orden para la oxidación química de ETU, la que consume radicales hidroxilos en

estequiometría desconocida [JAMES ET AL. 1995; MILES & DOERGE 1991]. El término sumidero correspondiente para ETU se presenta en la ecuación 5-50, con k_{ox} como coeficiente de velocidad de la reacción.

$$\frac{dc_{ETU}}{dt} = -k_{ox} \cdot c_{ETU}^t \cdot (c_{OH}^t)^a \quad (5-50)$$

El radical hidroxilo además se consume en otras reacciones de oxidación, las que se modelan aquí, por razones de simplicidad, también con una cinética de primer orden (segundo término sumidero de la ecuación 5-51). El coeficiente de velocidad correspondiente, k_{ox2} , no solamente representa la constante de velocidad de la cinética de primer orden, sino también la concentración de las especies oxidables. Por lo tanto depende del potencial redox, y también de la densidad del suelo, del contenido de materia orgánica y del pH. Como el potencial redox no es un parámetro edáfico estandarizado en el sentido de que las mediciones de localidades diferentes no se pueden comparar cuantitativamente, k_{ox2} se trata como una propiedad específica del suelo. Se supone que la formación del radical sigue la ecuación 3-1, y está representada en el término fuente de la ecuación 5-51, con la constante de velocidad k_{OH} .

$$\frac{dc_{OH}}{dt} = k_{OH} \cdot c_{FeII}^t \cdot (c_{O_2}^t)^{0.5} - a \cdot k_{ox} \cdot c_{ETU}^t (c_{OH}^t)^a - k_{ox2} \cdot c_{OH}^t \quad (5-51)$$

La concentración de oxígeno en la solución de suelo al punto de tiempo t , $c_{O_2}^t$, depende de la presión parcial del oxígeno p_{O_2} . Ella, a su vez, depende, bajo condiciones *in situ* de campo, de la profundidad en el perfil del suelo, y puede tomarse como constante en un punto espacial solamente cuando es válido suponer un estado de cuasi-equilibrio. En el caso de un experimento de laboratorio, el diseño experimental tiene que tomarse en consideración. Algunos experimentos utilizan una corriente de oxígeno, que puede pasar encima o a través de la muestra. Otros usan contenedores sellados sin intercambio de gases o purgan con nitrógeno o argón para simular condiciones anóxicas [JACOBSEN & BOSSI 1997; MILES & DOERGE 1991]. En estas condiciones, el oxígeno que esté presente inicialmente, se consume con el tiempo y puede reemplazarse con la ecuación 5-52. En el caso de una purga con oxígeno a través de la muestra, se asumió una concentración constante. Sin embargo, el coeficiente de velocidad pseudo-primer orden obtenido en un experimento de este tipo siempre va a sobreestimar la velocidad de la degradación abiótica en suelos naturales.

$$c_{O_2}^t = c_{O_2}^0 \cdot e^{-k_{O_2} \cdot t} \quad (5-52)$$

De acuerdo con MILES & DOERGE [1991], el proceso limitante para la reducción del hierro férrico incluye su adsorción a superficies de sólidos de suelo. Por la limitación de sitios correspondientes de adsorción, eso es un proceso limitado por capacidad, el que se puede modelar con una cinética de *Michaelis-Menten* (primer término en ecuación 5-53).

$$\frac{dc_{FeII}}{dt} = \frac{k_{Fe} \cdot c_{FeIII}^t}{K_{Fe} + c_{FeIII}^t} - k_{OH} \cdot c_{FeII}^t \cdot (c_{O_2}^t)^{0.5} \quad (5-53)$$

Si la reacción en la ecuación 3-1 no está limitada por falta de oxígeno y es rápida en comparación con la producción de Fe(II), la última representa el proceso limitante. Entonces, la producción de los radicales está limitada por la misma capacidad, y la ecuación 5-51 se cambia a

$$\frac{dc_{OH}}{dt} = \frac{k_{OH}^* \cdot c_{FeIII}^t}{K_{Fe} + c_{FeIII}^t} - a \cdot k_{ox} \cdot c_{ETU}^t (c_{OH}^t)^a - k_{ox2} \cdot c_{OH}^t \quad (5-54)$$

donde k_{OH}^* representa la velocidad máxima de la formación de hierro(II) multiplicada con un factor de rendimiento. Como el hierro(III) forma compuestos que generalmente son insolubles en agua, el parámetro c_{FeIII}^t en las ecuaciones 5-53 y 5-54 es más bien una medida para la fuerza motriz de la reacción que la real concentración de hierro(III). Una solución podría ser reemplazarlo con un término para la diferencia entre la concentración de hierro(II) máxima y la real en el sistema.

Sin embargo, por lo general no hay escasez de hierro en suelos y su distribución entre estado férrico y ferroso depende principalmente de la oxigenación del suelo ya que la oxidación del hierro ferroso por oxígeno es una reacción espontánea mientras en ausencia de oxígeno, microorganismos utilizan al hierro férrico como aceptor de electrones adicionalmente a la reducción por raíces y la abiótica, catalizada por sólidos de suelo [SCHACHTSCHABEL ET AL. 1998; MILES & DOERGE 1991]. Para suelos bien aireados se postula entonces, que la abundancia y alcanzabilidad de sitios de superficie capaces de catalizar la reducción de hierro es el factor limitador para la producción de radicales hidroxilo. En este caso, el término fuente de la ecuación 5-54 se puede reemplazar con un simple coeficiente de velocidad cuyo valor es una propiedad del suelo.

Bajo condiciones anóxicas, la presencia del oxígeno representa el factor limitante para la formación de radicales hidroxilos. Suponiendo cuasi-equilibrio para el ciclo de hierro, se puede tomar la concentración del hierro ferroso aproximadamente como constante, y la ecuación 5-51 se cambia a

$$\frac{dc_{OH}}{dt} = k_{OH}^{**} \cdot (c_{O_2}^t)^{0.5} - a \cdot k_{ox} \cdot c_{ETU}^t (c_{OH}^t)^a - k_{ox2} \cdot c_{OH}^t \quad (5-55)$$

FACTORES DE INFLUENCIA

Como se discutió en lo anterior, la oxidación abiótica de ETU en suelos incluye varias reacciones. Correspondientemente, los factores de influencia no solamente son aquellos con efecto directo en la misma oxidación de ETU, sino también factores que limitan esta reacción a través de su efecto en reacciones precursoras.

Temperatura. La dinámica de la oxidación depende de la temperatura a través su efecto en los coeficientes de velocidad, el que obedece la ley de *Arrhenius* (ecuación 4-8).

Potencial redox. La capacidad química general del suelo de oxidar está reflejado en el potencial redox. Un p_e mayor correspondientemente resultaría en una oxidación de ETU más rápida y con mayor magnitud. Sin embargo, como ya se mencionó, no se ha establecido un método estandar para la determinación de valores absolutos y independientes de p_e que se podrán comparar entre sí. Por lo tanto, incluyendolo en un modelo numérico inevitablemente resultaría en un error. Las concentraciones de oxígeno y del radical hidroxilo, como ya se incluyeron en las ecuaciones del modelo, podrían reemplazar el potencial redox como factor de influencia, ya que se pueden determinar con menor error. Además son más específicas para la oxidación de ETU. Sin embargo, también el desgaste del radical hidroxilo y del oxígeno en otras reacciones, las que se consideraron en el modelo a través del último término de las ecuaciones 5-51, 5-54 y 5-55, depende del potencial redox del suelo.

Valor pH. El trabajo de JAMES ET AL. [1995] sugiere velocidades de oxidación que dependen del pH. En sus experimentos, la descomposición de ETU presentó velocidades similares a pH 5 y 9, pero era retardada a pH 7. Además, a pH 5 y 7, queda incompleta la oxidación de ETU, aparentemente por un agotamiento más rápido del oxidante. El peróxido de hidrógeno que se utilizó como oxidante, pierde estabilidad a valores de pH arriba de 5, así que el comportamiento descrito arriba se debe a una superposición de dos dependencias del pH, la de la reacción de oxidación y la de la estabilidad del oxidante. Como se agotó aparentemente el oxidante a pH bajo, a pesar de que es más estable en ambientes ácidos, se hipotetiza que la velocidad y la estequiometría de la oxidación de ETU son diferentes para la especie protonada y aquella no protonada, en el sentido de que la oxidación de la primera, es decir a pH abajo del pK_a , procede más despacio y gasta mayores cantidades del oxidante que la segunda. A pH 7 entonces se favorece todavía la oxidación lenta, pero ya se desestabiliza el oxidante, resultando en una oxidación lenta e incompleta. Sin embargo, el modelo correspondiente no se pudo aplicar con buen ajuste, así que queda sin validación esta hipótesis.

Sólidos de suelo. Como se presentó en el capítulo 3.2.4, los sólidos de suelo tienen efecto realzante en la oxidación de ETU a través de su influencia en el ciclo redox del hierro [MILES & DOERGE 1991]. Se hipotetiza que este efecto se emplea a través de sitios reactivos en las superficies de arcillas. Sin embargo, sin más estudios al respecto queda sin validación esta hipótesis.

5.4.2 Aplicación

Las ecuaciones del modelo se ajustaron a los datos experimentales de JACOBSEN & BOSSI [1997], de acuerdo con las condiciones de oxigenación que se aplicaron al experimento respectivo.

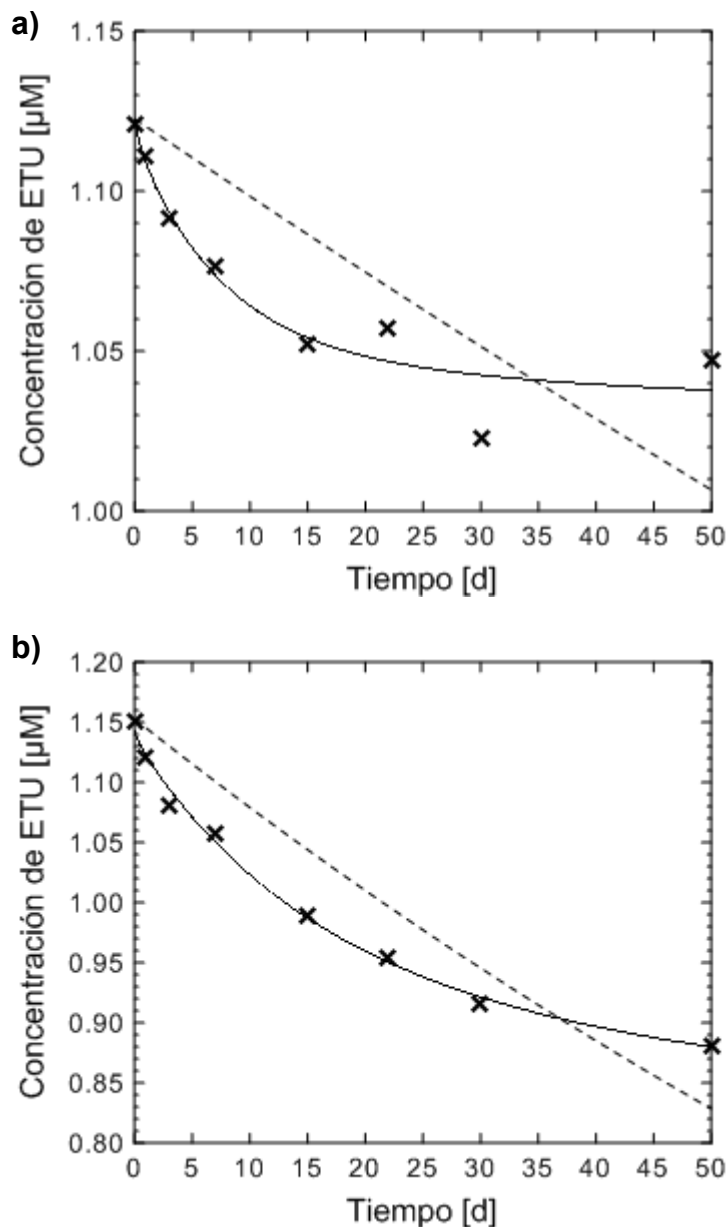
Condiciones anóxicas. En el caso de la oxidación bajo condiciones anóxicas, se purgaron las muestras con argón [JACOBSEN & BOSSI 1997], así que se puede suponer

una concentración de oxígeno despreciable desde el inicio. Correspondientemente, no se consideró una formación de radicales hidroxilos, y se aplicaron como modelo las ecuaciones 5-50 y 5-55, la última sin término fuente, junto con el modelo de sorción que se presentó en el capítulo 5.2, con un coeficiente de determinación de $R^2 = 0.923$.

Condiciones óxicas. Las condiciones óxicas del experimento se establecieron a través de purgar las muestras con aire en intervalos de 30 minutos. Para estos experimentos se supuso un cuasi-equilibrio para la concentración de oxígeno, resultando en una velocidad constante de la formación de radicales hidroxilo. Entonces se aplicaron como modelo también las ecuaciones 5-50 y 5-55, incluyendo la concentración de oxígeno en el parámetro k_{OH}^{**} de la última. Con los mismos parámetros para la velocidad y estequiometría de la oxidación de ETU que se utilizaron para modelar la oxidación bajo condiciones anóxicas, se alcanzó un coeficiente de determinación de $R^2 = 0.995$.

La Figura 5-12 presenta los datos y los ajustes del modelo (ver Anexo C) para ambos casos en comparación con el mejor ajuste de la cinética de primer orden.

Figura 5-12: Descomposición abiótica de ETU (125 $\mu\text{g/l}$) en suelo arenoso del subsuelo, a) bajo condiciones anóxicas, b) bajo condiciones óxicas. Datos experimentales: JACOBSEN & BOSSI [1997]. Modelos: Las líneas continuas representan el modelo propuesto, las discontinuas el mejor ajuste de la cinética de primer orden.



Como se puede ver, el modelo propuesto es capaz de representar bien a la dinámica de la degradación abiótica de ETU, lo que es especialmente evidente en comparación con el comúnmente aplicado modelo de primer orden. Sin embargo, por la escasez de datos no se puede hacer una selección de modelo con una justificación sólida. Además la influencia de los diferentes factores ambientales, como la temperatura, no es

suficientemente reflejada en los datos experimentales para un análisis al respecto. Se puede asumir, que el parámetro edáfico más importante para la oxidación es el potencial redox. Este valor no se puede determinar con gran exactitud absoluta, aparte de que no se encontraron datos para la validación del modelo. Otra causa de incertidumbre presenta el método de esterilización con azida de sodio, utilizado por JACOBSEN & BOSSI [1997], que inhibe la actividad encimática, pero cambia la reactividad química del suelo, especialmente con respecto al pH y al manganeso extraíble [SKIPPER & WESTERMANN 1973], los cuales tienen efecto en la dinámica de la oxidación química, según MILES & DOERGE [1991] y JAMES ET AL. [1995].

Por lo tanto, se considera la modelación de la oxidación abiótica como buena aproximación. Una comparación de los datos de degradación de JACOBSEN Y BOSSI [1997] revela que la degradación abiótica alcanza un 30 - 40 % de la degradación biótica después de 10 días. En los datos de MILES & DOERGE [1991] la constante de velocidad basada en una cinética de primer orden para suelos tratados con azida de sodio varía entre 3 y 20% del valor correspondiente a condiciones bióticas (tiempo de observación: 5 días).

5.5 Degradación biótica

El proceso dominante para la descomposición de ETU en suelos naturales es el de la biodegradación, la que puede efectuarse por vía metabólica o cometabólica. Su velocidad depende del número y de la actividad de microorganismos que producen enzimas capaces de degradar ETU. Este número y la actividad a su vez pueden ser afectados por el mismo ETU, a través de una inhibición por un efecto tóxico o, en el caso de una degradación metabólica, por un crecimiento de la población microbiana en ETU como sustrato (ver capítulos 3.2.4 y 4.2.3).

Para el desarrollo y la validación del modelo de la biodegradación se utilizaron datos experimentales de diferentes publicaciones, cuyos autores investigaron la cinética de la degradación o mineralización de ETU para diferentes suelos y bajo diferentes condiciones:

- MILES & DOERGE [1991]: Degradación de ETU y formación subsecuente de EU y sulfato en suelos bajo las condiciones de Hawaii
- JACOBSEN & BOSSI [1997]: Degradación de ETU en suelo arenoso bajo condiciones abióticas y bióticas, aerobias y anaerobias.
- FOMSGAARD [1997]: Mineralización de ETU (formación de $^{14}\text{CO}_2$) en suelos y bajo condiciones de Dinamarca.
- FOMSGAARD & KRISTENSEN [1999]: Cinética de la mineralización de ETU (formación de $^{14}\text{CO}_2$) en suelos y bajo condiciones variables de temperatura, materia orgánica y concentración inicial de ETU.

Anotaciones

C_{org}	Contenido edáfico de carbono orgánico [g]	K_{mo}	Constante de Monod para el crecimiento microbiano en la materia orgánica como sustrato
C_{micr}	Contenido edáfico de carbono en biomasa microbiana [g]	d_m	Velocidad de la mortalidad microbiana
N	Contenido edáfico total de nitrógeno [g]	β_m	Desviación de la velocidad de la mortalidad de la linealidad
K_i	Constante de afinidad entre dos parámetros	μ_{ETU}	Velocidad del crecimiento microbiano en ETU como sustrato [d^{-1}]
n, b	Exponentes empíricos	K_{ETU}	Constante de Monod para el crecimiento microbiano en ETU como sustrato
α	Factor de ponderación	γ_{ETU}	Factor inverso de beneficio para la producción de biomasa a partir de ETU
m	Densidad de la población microbiana		
μ_{mo}	Velocidad del crecimiento microbiano en la materia orgánica como sustrato [d^{-1}]		

5.5.1 Análisis de datos experimentales

Los trabajos de FOMSGAARD [1997] y JACOBSEN & BOSSI [1997] sugieren una contribución de la dinámica de población microbiana a la cinética de la biodegradación de ETU en sistemas edáficos. FOMSGAARD [1997] comparó varios modelos con respecto a su aplicabilidad a la mineralización de ETU. Según sus resultados, en muestras de suelo superficiales, la dinámica de mineralización refleja una biodegradación cometabólica como proceso dominante, mientras que en muestras de profundidades mayores refleja procesos metabólicos con crecimiento de microorganismos en ETU como sustrato como proceso dominante. Eso lo atribuye la autora a diferencias en el contenido de materia orgánica y en el número de especies microbianas, que se encuentran entre diferentes horizontes de suelo. Como las curvas de producción de $^{14}CO_2$ resultan de la degradación combinada de ETU y sus metabolitos, no permiten una conclusión con respecto a cuáles de estas sustancias inducen el crecimiento microbiano.

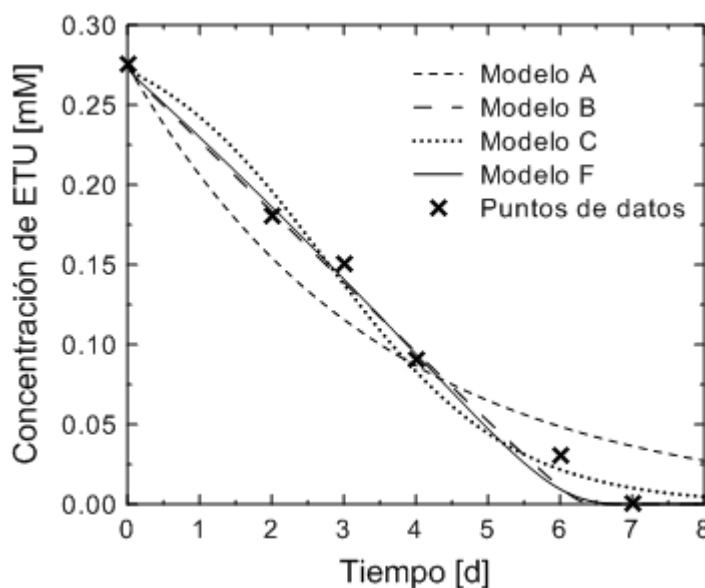
Con el fin de verificar estos resultados y analizar el tipo de dinámica de la biodegradación de ETU, se aplicaron entonces diferentes modelos cinéticos, en combinación con un modelo sencillo para la adsorción, a los datos presentados por MILES & DOERGE [1991]. Para eso se utilizaron varios de los modelos presentados en el capítulo 4.2.3, que representan diferentes combinaciones de cinéticas de biodegradación con aquellas del crecimiento microbiano. Como se puede suponer una contribución de la oxidación abiótica a la degradación total, se incluyeron en el análisis combinaciones de un modelo biótico con uno de primer orden, considerados como procesos de degradación que proceden simultáneamente. Los resultados se enlistan en la Tabla 5-3.

Tabla 5-3: Coeficientes de determinación para la aplicación de varios modelos a la degradación bajo condiciones bióticas. Datos tomados de MILES & DOERGE [1991].

modelo	descripción	ecuación	R ²
A	Degradación con cinética de primer orden	4-7	0.933
B	Biodegradación limitada por capacidad microbiana con cinética de <i>Michaelis-Menten</i>	4-19	0.998
C	Biodegradación con cinética de primer orden y crecimiento microbiano logístico	4-21	0.990
D	Biodegradación con cinética de <i>Michaelis-Menten</i> y inhibición de la actividad microbiana	4-20	0.998
E	Degradación con cinética de primer orden y crecimiento microbiano exponencial	4-22	0.996
F	Combinación de los modelos A y D	4-7 + 4-20	0.999
G	Combinación de los modelos A y B	4-7 + 4-19	0.998

Las curvas de cuatro modelos ejemplares (Modelos A-C y F), ajustadas a los puntos de datos, se presentan en la Figura 5-13. Los demás modelos presentan trayectorias similares a las de los modelos B y F. Todos los modelos tienen un buen ajuste calculado con coeficientes de determinación de $R^2 > 0.9$.

Figura 5-13: Aplicación comparativa de cuatro modelos ejemplares a datos experimentales de biodegradación. Datos tomados de MILES & DOERGE [1991].



Sin embargo, la Figura 5-13 revela que las curvas de los modelos A y C no reflejan la dinámica de los datos experimentales como los modelos D y F, los que sugieren una inhibición de la actividad microbiana por ETU, en combinación con algún proceso de degradación química. Esto coincide con VONK [1991], BEELEN & DOELMAN [1997] y LASHEN & STARKEY [1970], pero contradice a FOMSGAARD [1997] y JACOBSEN & BOSSI [1997] (ver capítulo 3.2.4).

No obstante, como se desconoce el desarrollo de la población microbiana en el transcurso del experimento [MILES & DOERGE 1991], una distinción numérica entre procesos adaptativos de la población microbiana por inhibición o por crecimiento es arbitraria, si no se considera la población microbiana como compartimiento adicional a través de su biomasa o actividad.

Factores de influencia

Como se presentó en el capítulo 4.2.3, la población microbiana del suelo, su composición, biomasa y actividad, dependen de varios factores, como las propiedades del suelo, el clima, la accesibilidad de nutrientes y la historia del uso de suelo. Se han hecho algunos estudios sobre la dependencia de la masa o actividad microbiana de diferentes factores de influencia.

ACTIVIDAD MICROBIANA

ANDERSON & DOMSCH [1989] publicaron los valores de pH y los contenidos de C_{org} , N , y C_{micr} , y sus correlaciones, en muestras de suelo, tomadas en 133 sitios en 26 localidades distribuidos por Europa Central (Dinamarca, Polonia, Inglaterra, Alemania, Países Bajos). Las gráficas de $N(C_{org})$, $C_{micr}(C_{org})$, y $C_{micr}(N)$ revelan dependencias sigmoides, la de $C_{micr}(pH)$ no demuestra una relación obvia (Figura 5-14).

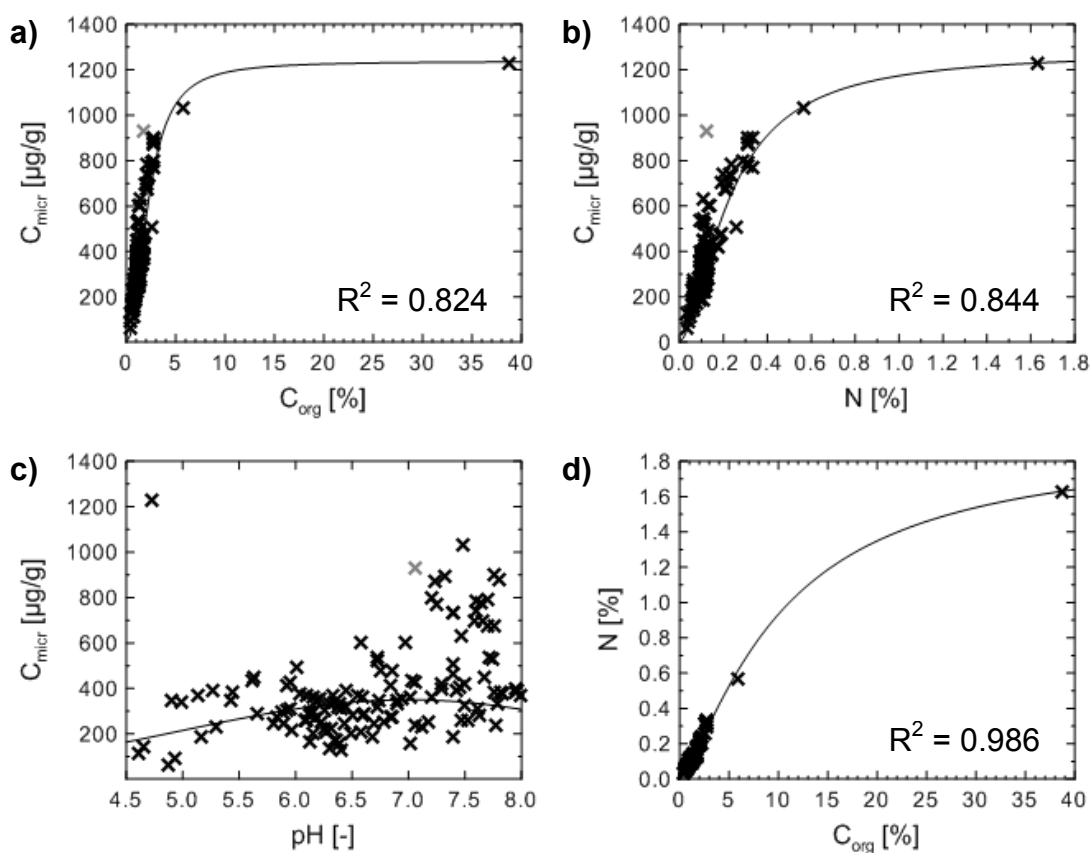


Figura 5-14: Relaciones entre parámetros relevantes para la actividad microbiana, con modelos y coeficientes de determinación. Datos: ANDERSON & DOMSCH [1989]. Modelos a,b,d: Ecuación 5-56, c: Ecuación 4-29.

Para las curvas sigmoides se consiguió un ajuste razonable (en comparación con una función logística) con una relación que se deriva de la isoterma generalizada de *Freundlich* [SPOSITO 1994] y que tiene la forma de

$$Y(X) = \frac{Y^{\max} \cdot X^n}{K + X^n}, \quad (5-56)$$

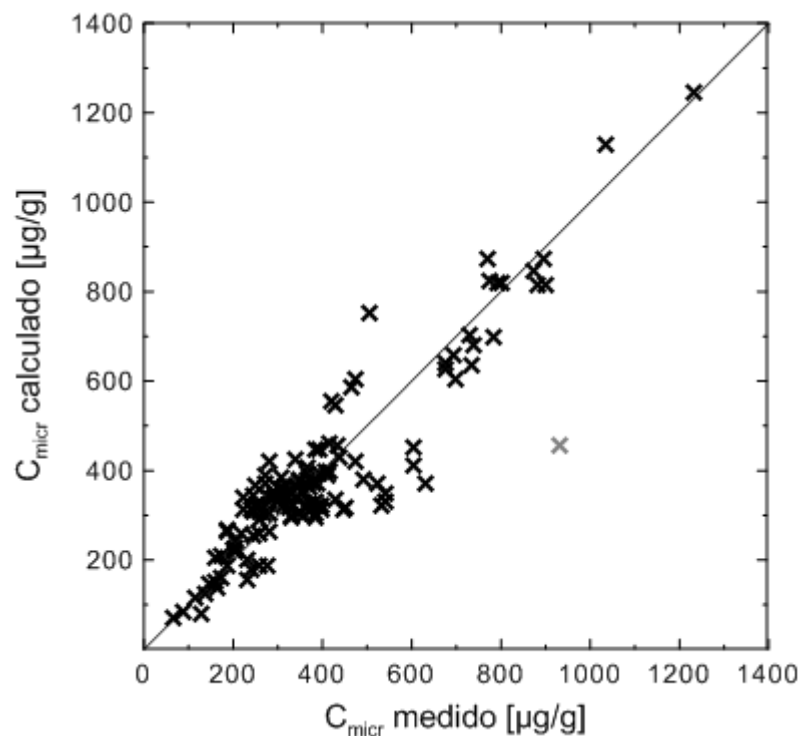
donde Y y X corresponden a los valores de C_{org} , N , y C_{micr} , según el eje correspondiente de coordenadas. K es una constante que representa alguna especie de "afinidad" inversa entre Y y X , n es un exponente. Los mejores ajustes de la ecuación 5-56 a los datos y sus coeficientes de determinación se muestran en la Figura 5-14 a-c.

Basado en el ajuste de la ecuación 5-56 a los datos de ANDERSON & DOMSCH [1989] para la dependencia de C_{micr} de C_{org} y N (Figura 5-14 a/b), y la ecuación 4-29, se calcularon los valores de C_{micr} con la relación

$$C_{micr} = C_{micr}^{\max} \cdot \left[\frac{C_{org}^{n_1}}{K_1 + C_{org}^{n_1}} \right]^{\alpha} \cdot \left[\frac{N^{n_2}}{K_2 + N^{n_2}} \right]^{1-\alpha} \cdot \left[\frac{pH}{pH_{opt}} \right]^b \cdot \exp \left[1 - \left(\frac{pH}{pH_{opt}} \right)^b \right], \quad (5-57)$$

donde α es un factor de ponderación para el grado de influencia de C_{org} versus N . El coeficiente de determinación para la ecuación 5-57 es 0.86 (Figura 5-15). Sin embargo, se quedan sin consideración varios factores relevantes como el tipo de cultivo y estiércol [ANDERSON & DOMSCH 1989], las condiciones climáticas, especialmente la precipitación, temperatura y evaporación [INSAM ET AL. 1989], y otras propiedades edáficas, como la textura.

Figura 5-15: Fracción de carbono microbiano [$\mu\text{g/g}$] en diferentes suelos, medido y calculado a partir de C_{org} , N , y pH . Modelo: Ecuación 5-57. Datos tomados de ANDERSON & DOMSCH [1989].



5.5.2 Modelación

Con el fin de simular el efecto de la concentración de ETU en la dinámica poblacional y viceversa, se modeló la densidad de la población microbiana por separado de acuerdo con las ecuaciones 4-23 y 4-24, presentadas en el capítulo 4.2.3. Para eso, se consideró

el crecimiento microbiano en dos sustratos principales, la materia orgánica y ETU, lo que refleja la observación de FOMSGAARD [1997] de una variación del efecto de ETU en la dinámica de población con la abundancia de fuentes alternativas de energía, representada por el contenido de materia orgánica. Como se presenta en la ecuación 5-58, la velocidad del crecimiento microbiano equivale la suma del crecimiento metabólico en la materia orgánica, cuantificada a través de su fracción f_{mo} , y en la concentración de ETU, expresada a través de funciones de respuesta del tipo *Michaelis-Menten*.

$$\frac{dm}{dt} = m^t \cdot \left(\frac{\mu_{mo} \cdot f_{mo}}{K_{mo} + f_{mo}} + \frac{\mu_{ETU} \cdot c_{ETU}^t}{K_{ETU} + c_{ETU}^t} \right) - m^t \cdot d_m \cdot (1 + m^t \cdot \beta_m), \quad (5-58)$$

La cinética de la degradación metabólica de ETU entonces se expresa a través de la ecuación 5-59, con γ_{ETU} como el factor inverso de rendimiento para la producción de biomasa.

$$\frac{dc_{ETU}}{dt} = -m^t \cdot \gamma_{ETU} \frac{\mu_{ETU} \cdot c_{ETU}^t}{K_{ETU} + c_{ETU}^t} \quad (5-59)$$

Este modelo se base en la suposición de que el contenido de materia orgánica se mantenga aproximadamente constante en el tiempo. Si además se postula cuasi-equilibrio para el sistema *población microbiana – materia orgánica* de la muestra de suelo antes de la aplicación de ETU, se puede calcular el valor inicial de la densidad microbiana, m^0 , con la ecuación

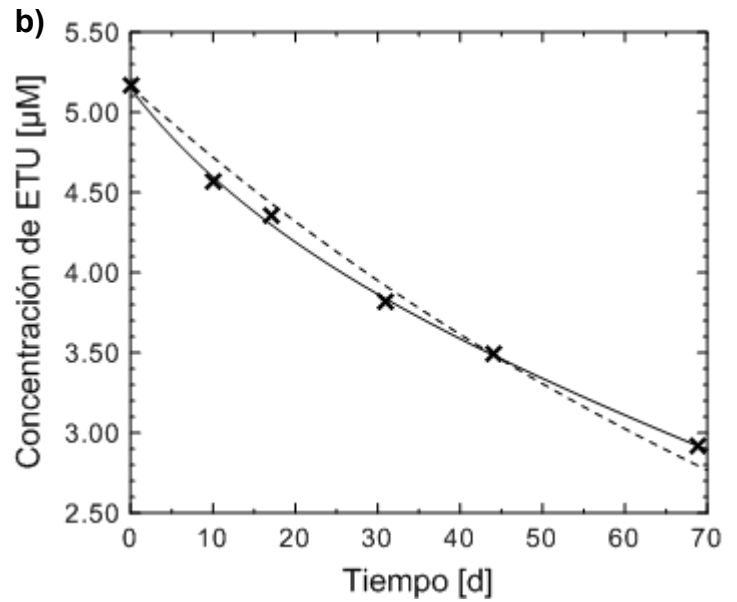
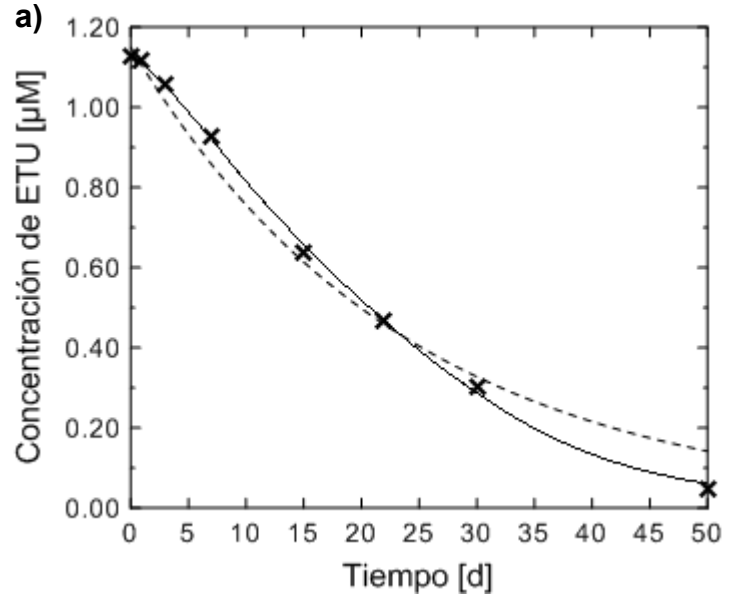
$$m^0 = \frac{1}{\beta_m} \left[\frac{\mu_{mo}}{d_m} \cdot \frac{f_{mo}}{K_{mo} + f_{mo}} - 1 \right] \quad (5-60)$$

5.5.3 Aplicación

Las ecuaciones 5-58 a 5-60 se aplicaron en combinación con el submodelo de sorción y el de la oxidación abiótica a los datos de dos experimentos de degradación realizados por JACOBSEN & BOSSI [1997], con un coeficiente de determinación de $R^2 = 0.999$ en ambos casos. Las curvas se presentan en la Figura 5-16 en comparación con los ajustes del modelo de primer orden. La implementación del modelo en Berkeley Madonna se encuentra en el Anexo D.

Aunque las diferencias entre el modelo propuesto y el de primer orden no son tan evidentes en esta aplicación como en los ejemplos de la degradación abiótica, se puede observar que el modelo es capaz de simular correctamente el crecimiento microbiano que resulta en curvas sigmoides igual que curvas que presentan un decrecimiento continuo de la velocidad de degradación (Figura 5-16 b).

Figura 5-16: Descomposición biótica de ETU en dos muestras de subsuelo arenoso, a) 125 $\mu\text{g/l}$ con 600 g de suelo, b) 500 $\mu\text{g/l}$ con 350 g. Datos experimentales de Jacobsen & Bossi [1997]. Modelos: Las líneas continuas representan el modelo propuesto, aquellas discontinuas el mejor ajuste de la cinética de primer orden.



6. Evaluación

El objetivo de este trabajo fue desarrollar modelos cero-dimensionales a partir de información publicada sobre etilentiourea que pueden simular los procesos cinéticos de sorción y degradación de compuestos orgánicos en suelos bajo consideración de los factores de influencia ambientales de relevancia, dejando solamente parámetros ajustables que son específicos para el compuesto de interés.

Para su aplicabilidad, estos modelos deben presentar en el caso ideal las siguientes características: (1) ser simples, pero razonablemente exactos en su simulación, (2) reflejar las dinámicas de los procesos limitantes y sus mecanismos, (3) incluir parámetros que sean exclusivamente específicos para el compuesto de interés y (4) depender solamente de propiedades edáficas y condiciones ambientales como datos de entrada, para entonces poder aplicarse a ambientes edáficos arbitrarios.

6.1 Discusión

Estas metas no se cumplieron para todos los submodelos al mismo grado, por lo que se van a discutir la sorción y la degradación por separado.

6.1.1 Submodelo de sorción

En el caso de la sorción, las metas se cumplieron aunque queda la incertidumbre por escasez de datos, con solamente ocho puntos versus siete parámetros independientes, nueve en total. Cuando se considera la aplicación del modelo a ocho experimentos como un sistema de ocho ecuaciones con siete variables, se puede tratar la solución como cierta, ya que no tiene grado de libertad. Sin embargo, aunque este grado de certidumbre aplica para el modelo numérico, no es veraz para el sistema simulado por su naturaleza heterogénea que se manifiesta en distribuciones geoestadísticas de todas sus propiedades. Posibles causas de incertidumbre en este contexto son (1) la heterogeneidad de las propiedades edáficas, como (a) la variabilidad en la composición de la materia orgánica y en sus propiedades químicas y (b) la variabilidad en la composición de la fracción arcillosa, respecto a los minerales constituyentes, a las superficies específicas y a la distribución del tamaño de partículas, además (2) la posibilidad de que se han despreciado factores de influencia, sea de alta o baja relevancia, (3) la propagación de errores que surge de cada procedimiento experimental y cada medición incluida y (4) la falta de datos que representan la dinámica.

A pesar de eso no se encontró variabilidad o grados de libertad durante la modelación con la excepción de los dos pares de parámetros que determinan la dependencia de los coeficientes de velocidad de la temperatura, lo que quedó sin impacto en la determinación de los demás parámetros. Se atribuye esta observación a la amplia distribución de los parámetros que sirvieron como datos de entrada, particularmente de las fracciones de materia orgánica y arcilla. De acuerdo con eso, se postula, respecto a

la sorción rápida, una certidumbre tolerable para los demás parámetros, pero no se consideran igual de confiables los parámetros que determinan la dinámica de la fase lenta de sorción. Por lo tanto, se sugiere como seguimiento una aplicación adicional a datos de sorción de otro compuesto para confirmar las ecuaciones del modelo y aplicarlas a datos dinámicos de sorción para una mejor determinación de los parámetros específicos de ETU. Además se proponen algunas extensiones del modelo que no se pudieron incluir debido a la escasez de datos experimentales.

Aplicabilidad del modelo para la simulación a condiciones de campo

El modelo fue desarrollado a partir de datos de experimentos *batch*. Este tipo de experimento típicamente incluye contenidos de agua mayores a los que se encuentran en sistemas naturales, y un agitar de las muestras, resultando (a) en tamaños de agregados menores a los que se encuentran en suelos naturales, (b) en un contacto directo con la solución de una mayor fracción de superficies sorbentes y (c) en una mayor homogeneidad respecto a la distribución espacial de las propiedades del sistema observado. Para una aplicación de un modelo desarrollado a partir de experimentos tipo *batch* a condiciones *in situ*, por lo tanto, hay que considerar adicionalmente que solamente una parte de los sólidos de suelo entra en contacto con el agua de percolación que carga el contaminante de interés. Este contacto ocurre principalmente a lo largo de macroporos que permiten flujo preferencial, limitado en su radio por la dispersión horizontal y procesos de difusión adicionales a aquellos considerados en el modelo.

Seguimiento para el desarrollo del modelo

Durante el desarrollo del submodelo de sorción, se hicieron algunas decisiones con el propósito de limitar el número de parámetros y mantener un cierto grado de simplicidad, como concesión a la escasez de datos experimentales ya mencionada. Correspondientemente, el submodelo de sorción que se presentó en el capítulo 5.2 se entiende como una versión actual. Como sugerencias para un desarrollo subsiguiente, se discuten en lo siguiente algunas modificaciones que podrían mejorar su certidumbre, dado que haya disponible un conjunto de datos experimentales que permite el ajuste de los parámetros adicionales.

ISOTERMA PARA LA ADSORCIÓN EN EQUILIBRIO

El modelo utiliza la fracción de arcillas y la de la materia orgánica ponderada con un factor lineal para el potencial de sorción del suelo. Sin embargo, REBHUN ET AL. [1992] hipotetizan que la parte de las superficies arcillosas con recubrimiento por materia orgánica está bloqueada para la adsorción y que la magnitud de esta fracción aumenta con el contenido de materia orgánica hasta un valor máximo. Como representación numérica de esta relación, proponen los autores un modelo del tipo Langmuir para calcular la fracción de superficie arcillosa bloqueada por materia orgánica, f_{bloc} , en dependencia del contenido orgánico,

$$f_{bloc}(f_{om}) = \frac{f_{bloc}^{\max} \cdot f_{om}}{b + f_{om}}, \quad (6-1)$$

y una ecuación para el coeficiente total de adsorción de

$$K_{tot}^{eq} = (1 - f_{bloc}) \cdot K_m + f_{bloc} \cdot K_{mo} \cdot f_{mo}, \quad (6-2)$$

donde K_m y K_{mo} son los coeficientes de afinidad correspondientes, para la fase mineral y orgánica respectivamente. No solamente parece plausible el concepto, REBHUN ET AL. [1992] también validaron este modelo con una simulación exitosa de datos experimentales de adsorción en dependencia del contenido de materia orgánica. Sin embargo, las ecuaciones 6-1 y 6-2 se desarrollaron a partir de experimentos con una fracción arcillosa fija de 10% y contenidos variables de ácido húmico hasta 2% [REBHUN ET AL. 1992]. En casos donde el contenido de la materia orgánica aumenta con relación a la fracción de arcilla, una parte puede presentarse en la forma de partículas, adicionalmente a los recubrimientos. Por lo tanto, el modelo presentado por REBHUN ET AL. [1992] tiene la desventaja de despreciar la dependencia de f_{bloc} y K_m de la fracción de arcillas y la contribución de las superficies de partículas orgánicas a la adsorción. En la ecuación 6-1, este problema puede corregirse a través de reemplazar f_{mo} con el cociente entre las fracciones de materia orgánica y de arcilla, f_{mo}/f_a , ya que el factor de influencia para el grado de recubrimiento no es el valor absoluto del contenido orgánico, sino su magnitud relativa a la fracción arcillosa. Para la integración de la ecuación 6-2 en el modelo cinético de sorción presentado en el capítulo 5.2, se propone la ecuación 6-3, que incluye varias adaptaciones.

$$q_{ads}^{\max} = (1 - f_{bloc}) \cdot q_a^{\max} \cdot f_a + f_{bloc} \cdot q_{mo/a}^{\max} \cdot f_a + (f_{mo} - F \cdot f_{bloc} \cdot f_a) \cdot q_{mo}^{\max}, \quad (6-3)$$

Dado que en el presente trabajo se considera a la adsorción como limitada por capacidad (ecuación 5-12), se reemplazaron los coeficientes de adsorción lineales por las cantidades máximas, sorbidas por unidad de masa de suelo. A pesar de que los parámetros K y q^{\max} no son equivalentes, ambos representan coeficientes de afinidad, así que se mantiene válida la ecuación. La adsorción a las superficies arcillosas, bloqueadas o no, depende además de la fracción respectiva del contenido de arcilla, por lo que se eliminó f_{mo} de los primeros dos términos, y se agregó el factor f_a . Finalmente, se agregó un término para la adsorción a las superficies de partículas de la materia orgánica, donde el factor F determina la fracción de la materia orgánica que se presenta en forma de recubrimientos.

ISOTERMA PARA LA ABSORCIÓN EN EQUILIBRIO

La isoterma lineal de absorción presentada en ecuación 5-8 coincide con el concepto popular de que la materia orgánica actúa como medio de disolución para moléculas orgánicas expulsadas de la solución acuosa, lo que sugiere que el reparto representa la única contribución a la absorción total. Sin embargo, varios autores supusieron que en la materia orgánica también ocurren otros mecanismos de absorción que son limitados por

capacidad, como interacciones específicas entre moléculas de sorbato y sorbente o relleno de poros. Para la representación numérica de esta superposición del reparto lineal con procesos limitados, la isoterma de *Freundlich* entonces es más adecuada [ALLEN-KING ET AL. 2002; GRATHWOHL & RAHMAN 2002; KLEINEIDAM ET AL. 2002; PIGNATELLO & XING 1996; XING & PIGNATELLO 1997]. En este caso, la isoterma de *Freundlich* normalizada a la solubilidad, propuesta por GRATHWOHL & RAHMAN [2002] y presentada en la ecuación 4-55, reemplazaría la ecuación 5-8.

COMPARTIMIENTOS ADICIONALES

Para una mejor representación de los procesos de sorción, se podrían incluir compartimientos adicionales para una posible absorción irreversible y para la adsorción a superficies de partículas de materia orgánica, intercalándolos entre la solución de suelo y la absorción. Estas extensiones del modelo solamente tienen sentido cuando se encuentran disponibles datos cinéticos de sorción.

Sorción irreversible. En la forma actual del submodelo de sorción, la posibilidad de una fracción que queda irreversiblemente sorbida quedó sin consideración. Esta fracción se puede incluir con un compartimiento adicional que se alimenta a partir de aquel de absorción, a través de un flujo que representa la formación de enlaces permanentes con la materia orgánica. Este proceso es lento en comparación con los demás, pero puede, a largo plazo, alcanzar cantidades significativas [PIGNATELLO & XING 1996; PIGNATELLO 1998; RICHTER ET AL. 1996]. El flujo depende linealmente del coeficiente de velocidad y de la concentración del sustrato absorbido en la materia orgánica (ecuación 6-4).

$$\frac{dS_{irr}}{dt} = k \cdot \frac{S_{mo}^t}{f_{mo}} \quad (6-4)$$

Adsorción intercalada entre fase disuelta y absorbida. En teoría, la difusión intraparticular procede a partir de la fracción adsorbida a la superficie de la partícula. Cuando se considera como medio absorbente solamente la materia orgánica, se puede definir un compartimiento que intercala entre el de la fracción disuelta del sorbato y el de la fracción absorbida. Su capacidad entonces se define por el último sumando de la ecuación 6-3. Sin embargo, una implementación tentativa resultó en una inestabilidad significativa del modelo.

OTROS FACTORES DE INFLUENCIA

Dependencia del pH. Como la argumentación en el capítulo 5.2.4 ya sugiere, la dependencia con el pH se debe modelar individualmente para cada compuesto o clase de compuestos y por lo tanto no representa un modelo general. Particularmente respecto a una implementación en un modelo de transporte, eso no es viable. Sin embargo, se estima que el análisis de datos experimentales sobre la sorción en dependencia del pH de una gran variedad de compuestos podría llevar a un conjunto limitado de modelos que suministra aproximaciones suficientemente exactas para un rango limitado de pH.

Consideración de las arcillas para la sorción lenta. En el presente modelo se consideró para la absorción limitada por difusión intraparticular solamente la fracción de la materia orgánica. Según Pignatello & Xing [1996], eso no concuerda con la observación de sorción lenta a materiales con una fracción de materia orgánica muy baja o de cero que se hizo en tres estudios.

6.1.2 Submodelos de degradación

Entre los datos experimentales disponibles sobre la degradación de ETU, se encuentran solamente dos a tres curvas para cada proceso que representan directamente la disminución de la concentración de ETU en el tiempo. La variabilidad en las condiciones experimentales para cada proceso por lo tanto no era lo suficientemente amplia, ni documentada, para un análisis cuantitativo del efecto de los factores de influencia o su consideración en los modelos respectivos. Por lo tanto, esta parte del presente trabajo se concentró en una representación adecuada de las dinámicas de los procesos de degradación. Correspondientemente, los modelos constituyen una versión básica y no cumplen con los requerimientos mencionados en el inicio de este capítulo.

Validación de las dinámicas

Un buen ajuste a datos experimentales representa una validación importante de un modelo dinámico. Sin embargo, también tiene que comprobarse que es superior a otros modelos que se puedan utilizar para simular el proceso de interés, particularmente a la cinética de primer orden.

El modelo de primer orden simula la dinámica de reacciones químicas simples. Por eso está considerado como modelo estándar para procesos químicos, y se aplica con frecuencia indistintamente a datos experimentales de degradación, sin consideración de los procesos individuales. Esta práctica fue criticada por BEULKE & BROWN [2001] que mostraron que los mecanismos subyacentes del proceso modelado pueden seguir otras cinéticas. Los parámetros obtenidos en un ajuste específico de este tipo, particularmente la semivida y el coeficiente de velocidad, entonces no cumplen con el propósito deseado, el de representar el comportamiento observado y predecir concentraciones para puntos de tiempo arbitrarios, pero más bien suministran información desorientadora.

Sin embargo, mientras el modelo de primer orden puede ser inadecuado para la simulación de un cierto proceso de interés, cualquier modelo alternativo solamente se puede considerar como preferible, cuando su representación numérica de los mecanismos del proceso sea mejor, y si es capaz de simular la dinámica del proceso y sus mecanismos dominantes correctamente. La Figura 5-12 y la Figura 5-16 presentan una comparación de la cinética de primer orden con los modelos de oxidación y biodegradación. La insuficiencia del modelo de primer orden para simular procesos de degradación de ETU es especialmente evidente en el caso de la oxidación abiótica presentada en la Figura 5-12, donde su gráfico obviamente se desvía de las dinámicas

observadas. Por otro lado, el ajuste de primer orden en la Figura 5-16 resulta relativamente bueno. Sin embargo, los datos experimentales de la descomposición de ETU bajo condiciones bióticas, presentados en este gráfico, reflejan los procesos de sorción, oxidación abiótica y biodegradación. Se ha demostrado anteriormente que los dos primeros de estos procesos no presentan una dinámica de primer orden, lo que lleva a la noción de que el ajuste bueno de primer orden se consiguió meramente por casualidad. ETU se sorbe débilmente a suelos y la degradación abiótica contribuye menos del 5% a la degradación total bajo condiciones bióticas [JACOBSEN & BOSSI 1997]. Por lo tanto, la biodegradación es el proceso dominante y determinante para la forma gráfica de la disminución observada en la concentración de ETU. Si la biodegradación sigue una cinética de primer orden, su aplicación al proceso combinado resultaría en una buena aproximación y sería adecuada. Sin embargo, los datos presentados en la Figura 5-16 exhiben una desviación característica de la cinética de primer orden en forma de una ligera sigmoidalidad. FOMSGAARD [1997] mostró que esta sigmoidalidad se presenta con mayor prominencia con contenidos de materia orgánica menores de aquellos utilizados en la Figura 5-16, y que el modelo de primer orden por lo tanto sería menos adecuado en estos casos. Eso indica, de acuerdo con BEULKE & BROWN [2001], que a pesar del buen ajuste en el caso de la Figura 5-16, el modelo de primer orden no refleja los mecanismos del proceso y por lo tanto no permite una predicción válida de la concentración de ETU para momentos de tiempo arbitrarios.

Por otro lado, los submodelos de degradación que se propusieron en este trabajo, no solamente permiten un ajuste bueno, sino también reflejan correctamente las dinámicas observadas y, en el caso de la biodegradación, la sigmoidalidad en dependencia del contenido de la materia orgánica.

Aplicabilidad a otros compuestos

Los modelos propuestos se desarrollaron a partir de consideraciones generales sobre los mecanismos de los correspondientes procesos de degradación. Eso permite su adaptación y aplicación a la degradación de otros compuestos en suelos, si se trata de un proceso equivalente, y una validación adicional del modelo con los datos experimentales correspondientes. Sin embargo, las dependencias de algunos factores de influencia, particularmente del pH, pueden resultar específicas para el compuesto.

Seguimiento para el desarrollo del modelo

El seguimiento incluye la incorporación del efecto de factores ambientales, particularmente el de la temperatura, del valor de pH, del contenido de agua y de otras propiedades edáficas, como ya se realizó para el submodelo de sorción. Para comprobar la robustez de los submodelos de degradación y para identificar e incluir las dependencias de los factores de influencia, se sugiere hacer una validación adicional con datos experimentales para diferentes suelos y condiciones experimentales. Para poder utilizar, con este fin, datos experimentales sobre la mineralización de ETU, como fueron

presentados en FOMSGAARD [1997] y FOMSGAARD & KRISTENSEN [1999], se requiere una extensión correspondiente del modelo de biodegradación que representa la descomposición de los metabolitos de ETU y la formación subsecuente de dióxido de carbono.

6.2 Conclusión

En el capítulo 5, se propusieron modelos dinámicos para procesos de sorción y degradación de ETU en ambientes naturales. El desarrollo de los modelos se basó en suposiciones sobre los mecanismos respectivos. Estos se validaron con datos experimentales que se obtuvieron de diferentes fuentes, alcanzando coeficientes de determinación de $R^2 = 0.97$ para la sorción, $R^2 = 1.0$ para la fotodegradación, $R^2 = 0.929 - 0.995$ para la oxidación abiótica y $R^2 = 0.999$ para la biodegradación.

CUMPLIMIENTO CON OBJETIVOS

Sorción. En el caso de la sorción, los objetivos que se formularon en el capítulo 2.2 se cumplieron en los cinco puntos. Sin embargo, los valores de los parámetros del modelo que se presentaron en el capítulo 5.2.5, se obtuvieron por ajuste manual y correspondientemente no representan el mejor ajuste posible. Para una optimización válida, se requieren por lo tanto más datos experimentales, de preferencia dinámicos. Aún así, la simulación exitosa de datos de sorción a ocho suelos y de dos diseños experimentales diferentes con solamente un conjunto de parámetros demuestra que a pesar de su simplicidad, el modelo es capaz de predecir eficazmente la sorción de ETU a suelos con composición arbitraria. Sin embargo, queda la duda de que el ajuste exitoso del modelo a los datos se debe a grados de libertad y no a suposiciones correctas. Para excluir esta posibilidad y comprobar la robustez del modelo, se recomienda una validación adicional con datos dinámicos de sorción para diferentes suelos, sorbatos y condiciones experimentales.

Degradación. En el caso de los submodelos de degradación no se cumplió el objetivo específico número cuatro (ver capítulo 2.2) debido a la escasez de datos experimentales que reflejen la dependencia de la degradación de factores ambientales. Sin embargo, la simulación exitosa de datos dinámicos sobre la degradación de ETU en una variedad de suelos y bajo diferentes condiciones experimentales demuestra que, a pesar de su simplicidad, estos modelos son capaces de modelar eficazmente las dinámicas de procesos de transformación química de ETU, lo que indica que las suposiciones sobre los mecanismos subyacentes fueron adecuadas.

CUMPLIMIENTO CON HIPÓTESIS

Los modelos presentados en este trabajo se desarrollaron exclusivamente sobre la base de consideraciones teóricas y un análisis numérico detallado de datos experimentales. El hecho de que son capaces de representar cualitativamente las dinámicas de los procesos modelados y, en el caso de la sorción, también cuantitativamente incluyendo

los efectos de los factores de influencia, constituye una confirmación de la postulación formulada en la hipótesis, de que este tipo de procedimiento que combina un análisis numérico con consideraciones teóricas rinde conocimiento adicional sobre los mecanismos de los procesos investigados de esta manera. La justificación de esta conclusión se basa en la superioridad de los modelos cinéticos sobre la cinética de primer orden lo que se toma como una medida para su eficiencia. Sin embargo, también tienen que comprobarse en contra de otros modelos que parecieran adecuados.

En el capítulo 2.3 se planteó también la hipótesis de que una diferenciación numérica entre parámetros que son específicos exclusivamente para el compuesto simulado y el efecto que tienen factores ambientales en el proceso modelado lleve a la posibilidad de aplicar el mismo modelo, con los mismos parámetros y una certidumbre aceptable, a datos experimentales obtenidos bajo diferentes condiciones, por ejemplo con respecto a la composición del sistema edáfico, al tiempo de equilibrio o al rango de concentraciones, siempre cuando estas condiciones estén lo suficientemente documentadas y su efecto se consideró correctamente en el modelo. Esta hipótesis se validó con el submodelo de sorción. Sin embargo, para llegar a una afirmación al respecto hace falta realizar más aplicaciones a conjuntos de datos que representen mejor la dinámica y el efecto de factores ambientales, también de otros compuestos.

LIMITACIONES

Las limitaciones de los modelos como se presentaron en este trabajo ya se discutieron a detalle junto a la descripción de su desarrollo y en el capítulo 6.1. Un punto importante en este contexto es que están consideradas las heterogeneidades de las propiedades ambientales. Por lo tanto solamente aplican para ambientes, donde el promedio de estas propiedades se halla dentro de un cierto rango. Casos de ambientes que manifiestan propiedades extremas, como una constitución monomineral de la fracción de arcilla, no se van a poder simular con igual certidumbre sin incluir consideraciones adicionales en las ecuaciones del modelo, como por ejemplo una expresión que represente la distribución de la superficie específica de minerales de arcilla.

Otro problema presenta la imposibilidad de cuantificar la capacidad oxidativa y reductiva de suelos de manera absoluta. La modelación de la degradación por procesos redox que sea independiente de un muestreo en el sistema modelado por lo tanto presenta un reto. El análisis de datos sobre la actividad y abundancia microbiana en dependencia de diferentes factores ambientales se desarrolló con resultados positivos con respecto a la predictabilidad de la capacidad degradativa de suelos bioactivos. Sin embargo, la complejidad de la bioquímica que se presenta en estos sistemas bioactivos y la falta de entendimiento que la acompaña todavía en muchos aspectos, siempre va a llevar a una incertidumbre de modelo mayor que para procesos abióticos.

Además, se limita la eficiencia del modelo con el procedimiento experimental que produjo los datos en los que se basa su desarrollo. En el transcurso de este trabajo se manifestó una variabilidad significativa en el planteamiento de investigaciones experimentales. El

control y la variación de posibles factores de influencia igual que una documentación detallada al respecto y una representación de la dinámica del proceso facilitarían su análisis cuantitativo y el desarrollo de su representación numérica.

Finalmente, no se ha comprobado que una implementación de las ecuaciones tal cual en un modelo de transporte con el fin de emplearlas en campo, en la evaluación de riesgo ambiental, resulta en una certidumbre comparable a la que se consigue en su aplicación a experimentos del tipo batch. En este contexto se limita la eficacia del modelo a las adaptaciones numéricas que se hacen para compensar para este deficit.

RECOMENDACIONES

En conclusión, se demostró en este trabajo de investigación el potencial que tiene el tipo de modelo que se presentó aquí y la manera de su desarrollo. Adicionalmente a las propuestas para un seguimiento del desarrollo de los submodelos específicos para ETU, que se presentaron en el capítulo anterior, se sugiere entonces la aplicación del mismo procedimiento a otros compuestos que sean de interés, utilizando los submodelos ya existentes para procesos correspondientes y desarrollando submodelos adicionales para procesos que todavía no se han considerado, y contribuir a generar paulatinamente una base de datos con ecuaciones y parámetros compuesto-específicos que se podría implementar en modelos de transporte. Además, se recomienda establecer procedimientos para la planteación de experimentos sobre procesos de transformación fisicoquímica para que permitan el análisis cuantitativo del efecto que tienen factores ambientales en la dinámica y magnitud del proceso investigado.

7. Referencias

- Aguirre-Gómez, A. (2007): Química de suelos de inundación temporal y perenne.- 273 p., DGAPA-UNAM, México D.F.
- Aldridge, W.N.; Magos, L. (1978): Carbamates, Thiocarbamates, Dithiocarbamates.- 108 p., Report No. V/F/1/78/75 EN, Commission of the European Communities, Luxembourg.
- Altfelder, S.; Streck, T.; Richter, J. (2000): Nonsingular sorption of organic compounds in soil: the role of slow kinetics.- EN: *J. Environ. Quality* **29**: pp. 917–925.
- Allen-King, R.M.; Grathwohl, P.; Ball, W.P. (2002): New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks.- EN: *Advances in Water Resources* **25**: pp. 985–1016.
- Allen-King, R.M.; Groenevelt, H.; Warren, C.J.; Mackay, D.M. (1996): Non-linear chlorinated-solvent sorption in four aquitards.- EN: *J. Contam. Hydr.* **22**: pp 203–221.
- Anderson, T.-H.; Domsch, K.H. (1986): Carbon assimilation and microbial activity in soil.- EN: *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* **149**: pp. 457–468.
- Anderson, T.-H.; Domsch, K.H. (1989): Ratios of microbial biomass carbon to total organic carbon in arable soils.- EN: *Soil. Biol. Biochem.* **21** (4): pp. 471–479.
- Anderson, T.H.; Domsch, K.H. (1990): Application of ecophysiological quotients (qCO₂ and qD) on microbial biomasses from soils of different cropping histories.- EN: *Soil Biol. Biochem.* **22**: pp. 251–255.
- ARS (1999): Mancozeb.- EN: ARS Pesticide Properties Database, Agricultural Research Servis, USDA. URL: <http://www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=6433> (CONSULTADO 10/2006).
- Atkinson, K.; Weimin, H.; Stewart, D.E. (2009): Numerical Solution of Ordinary Differential Equations.- 252 p., John Wiley & Sons, New Jersey.
- Auken, S. (1993): Council Directive 93/58/EEC.- The Council of the European Communities, Luxembourg. URL: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31993L0058:EN:html> (CONSULTADO 04/2007).
- Ball, W.P.; Roberts, P.V. (1991): Long-Term Sorption of Halogenated Organic Chemicals by Aquifer Material, 2. Intraparticle Diffusion.- EN: *Environ. Sci. Technol.* **25** (7): pp. 1237–1249.
- Beelen, P. van; Doelman, P. (1997): Significance and Application of Microbial Toxicity Tests in Assessing Ecotoxicological Risks of Contaminants in Soil and Sediment.- EN: *Chemosphere* **34** (3): pp. 455–499.

- Bembnowska, A.; Pelech, R.; Milchert, E. (2003): Adsorption from Aqueous Solutions of Chlorinated Organic Compounds onto Activated Carbons.- EN: *J. Colloid Interface Sci.* **265**: pp. 276–282.
- BfR (2002): Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe: ADI-Werte und gesundheitliche Trinkwasser-Leitwerte. Hinweise und Bemerkungen.- 9 p., Bundesinstitut für Risikobewertung, Berlin. URL: http://www.bfr.bund.de/cm/218/pflanzenschutzmittel_wirkstoffe.pdf (CONSULTADO 04/2007)
- BfR (2003): Relevante Metaboliten von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser.- 3 p., Bundesinstitut für Risikobewertung, Berlin. URL: http://www.bfr.bund.de/cm/218/relevante_metaboliten_von_pflanzenschutzmitteln.pdf (CONSULTADO 04/2007).
- Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N. (2002): Transport phenomena.- 2^a Ed., 912 p., Wiley, New York.
- Blazquez, C.H. (1973): Residue Determination of Ethylenethiourea (2-imidazolidinethione) from Tomato Foliage, Soil, and Water.- EN: *J. Agric. Food Chem.* **21** (3): pp. 330–332.
- BLW (2004): Pflanzenschutzmittel 2004 - Liste 1 der Höchstkonzentrationen von Wirkstoffen.- Bundesamt für Landwirtschaft, Bern. URL: http://www.blw.admin.ch/pflanzenschutzverz/pb_vzfiv_d.html#BucD (CONSULTADO 04/2007).
- Bontoyan, W.R.; Looker, J.G. (1973): Degradation of Commercial Ethylene Bisdithiocarbamate Formulations to Ethylenethiourea under Elevated Temperature and Humidity.- EN: *J. Agric. Food Chem.* **21** (3): pp. 338–342.
- Borisover, M.D.; Graber, E.R. (1997): Specific Interactions of Organic Compounds with Soil Organic Carbon.- EN: *Chemosphere* **34** (8): 1761–1776.
- Briceño, G.; Palma, G.; Durán, N. (2007): Influence of Organic Amendment on the Biodegradation and Movement of Pesticides.- EN: *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **37** (3): pp. 233–271.
- Brusseau, M.L.; Rao, P.S.C. (1989): The Influence of Sorbate-Organic Matter Interactions on Sorption Nonequilibrium.- EN: *Chemosphere* **18** (9/10): pp. 1691–1706.
- Büchel, K.H. (1983): Chemistry of Pesticides.- 532 p., Wiley & Sons, New York.
- Bucheli, T.D.; Gustafsson, Ö. (2001): Ubiquitous Observations of Enhanced Solid Affinities for Aromatic Organochlorines in Field Situations: Are *in situ* Dissolved Exposures Overestimated by Existing Partitioning Models?.- EN: *Environ. Toxicol. Chem.* **20** (7): pp. 1450–1456.
- Butt, H.-J.; Graf, K.; Kappl, M. (2003): Physics and Chemistry of Interfaces.- 373 p., John Wiley & Sons, Weinheim.
- Calumpang S., M.F.; Medina M., J.B.; Roxas, N.P.; Magallona, E.D. (1993): Movement and Degradation of Mancozeb Fungicide and its Metabolites, Ethylenethiourea and

- Ethyleneurea in Silty Clay Loam Soil.- EN: *Intern. J. Pest Management* **39** (2): pp. 161–166.
- Carter, C.W.; Suffet, I.H. (1983): Interactions between Dissolved Humic and Fulvic Acids and Pollutants in Aquatic Environments.- EN: Swann, R.L.; Eschenroeder, A. (Eds.): *Fate of Chemicals in the Environment: Compartmental and Multimedia Models for Predictions*.- 320 p., ACS Symposium Series **225**, American Chemical Society, Washington, D.C.: pp. 215–229.
- Caulkins, P. (2005): Mancozeb Reregistration Eligibility Decision.- U.S. Environmental Protection Agency. URL: <http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/2005/December/Day-28/p24465.htm> (CONSULTADO 04/2007).
- CBS (2009): Gebruik van chemische Bestrijdingsmiddelen in de Landbouw.- Centraal Bureau voor de Statistiek, Den Haag/Heerlen. URL: <http://statline.cbs.nl/StatWeb/dome/default.aspx> (consultado 06/2009).
- CGIAR (2003): Report of the First External Review of the Systemwide Program on Integrated Pest Management (SP-IPM).- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Consultative Group on International Agricultural Research (CGIAR). URL: <http://www.fao.org/WAIRDOCS/TAC/Y4847E/y4847e00.htm#Contents> (CONSULTADO 01/2012).
- Connaughton, D.F.; Stedinger, J.R.; Lion, L.W.; Shuler, M.L. (1993): Description of Time-Varying Desorption Kinetics: Release of Naphthalene from Contaminated Soils.- EN: *Environ. Sci. Technol.* **27** (12): pp. 2397–2403.
- Connors, K.A. (2002): Thermodynamics of Pharmaceutical Systems.- 358 p., Wiley-Interscience, Hoboken (NJ).
- Cruickshank, Ph.A.; Jarrow, H.C. (1973): Ethylenethiourea Degradation.- EN: *J. Agric. Food Chem.* **21** (3): pp. 333–335.
- Chin, Y.P.; Weber, W.J. Jr. (1989): Estimating the Effects of Dispersed Organic Polymers on the Sorption of Contaminants by Natural Solids I: A Predictive Thermodynamic Humic Substance-Organic Solute Interaction Model.- EN: *Environ. Sci. Technol.* **23**: pp. 978–984.
- Chin, Y.P.; Weber, W.J. Jr.; Eadie, B.J. (1990): Estimating the Effects of Dispersed Organic Polymers on the Sorption of Contaminants by Natural Solids II: Sorption in the Presence of Humic and other Natural Macromolecules. EN: *Environ. Sci. Technol.* **24**: pp. 837–842.
- Chiou, C.T.; Kile, D.E. (1998): Deviations from Sorption Linearity on Soils of Polar and Nonpolar Organic Compounds at Low Relative Concentrations.- EN: *Environ. Sci. Technol.* **32**: pp. 338–343.

- Chiou, C.T.; Malcolm, R.L.; Brinton, T.I.; Kile, D.E. (1986): Water Solubility Enhancement of some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic Acids.- EN: *Environ. Sci. Technol.* **20**: pp. 1231-1234.
- Dabrowska, D.; Kot-Wasik, A.; Namieoienik, J. (2004): The Importance of Degradation in the Fate of Selected Organic Compounds in the Environment. Part II: Photodegradation and Biodegradation.- EN: *Pol. J. Environ. Stud.* **13**: pp. 617–626.,
- Doneche, B.; Seguin, G.; Ribereau-Gayon, P. (1983): Mancozeb Effect on Soil Microorganisms and its Degradation in Soils.- EN: *Soil. Sci.* **135** (6): pp. 361–366.
- Downing, E. (2000): Environmental Fate of Maneb.- 11 p., Environmental Monitoring & Pest Management, Department of Pesticide Regulation, Sacramento. URL: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/empm/pubs/fatememo/maneb.pdf> (CONSULTADO 10/2006).
- Eagleson, M. (ED., 1994): Concise Encyclopedia Chemistry.- 1201 p., De Gruyter, Berlin Boston (MA).
- Edwards, I.R.; Ferry, D.H.; Temple, W.A. (1991): Fungicides and Related Compounds.- EN: Hayes, W.J. Jr.; Laws, E.R. Jr. (EDS.): *Handbook of Pesticide Toxicology. Volume 3: Classes of Pesticides*.- 1576 p., Academic Press, San Diego: pp. 1409–1469.
- Engst, R.; Schnaak, W. (1974): Residues of Dithiocarbamate Fungicides and their Metabolites on Plant Foods.- EN: *Residue Rev.* **52**: pp. 45–47.
- EPA (2006): Index for Mancozeb (Pc Code 014504).- U.S. Environmental Protection Agency. URL: <http://www.epa.gov/pesticides/foia/reviews/014504.htm> (CONSULTADO 04/2007).
- Erdem, E.; Karapinar, N.; Donat, R. (2004). The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites.- EN: *J. Colloid Interface Sci.* **280**: pp. 309–314.
- Essington, M.E. (2004): Soil and Water Chemistry. An Integrative Approach.- 534 p., CRC Press, Boca Raton (FL).
- EUC (2005a). Review Report for the Active Substance Mancozeb. Final.- 63 p., Health & Consumer Protection Directorate, European Commission. URL: http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list_mancozeb.pdf (CONSULTADO 03/2007).
- EUC (2005b). Review Report for the Active Substance Maneb. Final.- 65 p., Health & Consumer Protection Directorate, European Commission. URL: http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list_maneb.pdf (CONSULTADO 03/2007).
- Ferguson, G. (2006): Effects of Mancozeb on Biocontrol Agents.- Ministry of Agriculture, Food & Rural Affairs, Ontario. URL: <http://www.omafra.gov.on.ca/english/crops/hort/news/grower/2006/01gn06a1.htm> (CONSULTADO 02/2009).
- Flury, M.; Flühler, H. (1994): Susceptibility of Soils to Preferential Flow of Water: A Field Study. EN: *Water Resources Research* **30** (7): pp. 1945–1954.

- Foerster, S. (2004): Thermodynamik. Löslichkeit und Lösungsenthalpie.- 8 p., Skript zum Grundpraktikum Physikalische Chemie, TU Berlin.
- Fomsgaard, I.S. (1997): Modelling the Mineralization Kinetics for Low Concentrations of Pesticides in Surface and Subsurface Soil.- EN: *Ecol. Modell.* **102**: pp. 175–208.
- Fomsgaard, I.S.; Kristensen, K. (1999): ETU Mineralization in Soil under Influence of Organic Carbon Content, Temperature, Concentration and Depth.- EN: *Tox. Environ. Chem.* **70**: pp. 195–220.
- Ford, A. (1999): Modeling the environment. An introduction to system dynamics.- 1^a Ed., 401 p., Island Press, Washington.
- Frakes, R.A. (1988): Drinking Water Guidelines for Ethylene Thiourea, a Metabolite of Ethylene Bisdithiocarbamate Fungicides.- EN: *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **8**: pp. 207–218.
- Franco, A.; Fu, W.; Trapp, S. (2009): Influence of Soil pH on the Sorption of Ionizable Chemicals: Modelling advances.- EN: *Environ. Tox. Chem.* **28** (3): pp. 458–464.
- Frey, S.D. (2007): Chapter 11 Spatial Distribution of Soil Organisms.- EN: Paul, E.A. (Ed.): *Soil Microbiology, Ecology, and Biochemistry.*- 3^a Ed., 532 p., Elsevier, Amsterdam: pp. 283–300.
- Garbarini, D.R.; Lion, L.W. (1986): Influence of the Nature of Soil Organics on the Sorption of Toluene and Trichloroethylene.- EN: *Environ. Sci. Technol.* **20** (12): pp. 1263–1269.
- Garrity, G.; Brenner, D.J.; Krieg, N.R.; Staley, J.R. (Eds., 2005): Bergey's Manual of Systematic Bacteriology, Volume 2: The Proteobacteria, Part B: The Gammaproteobacteria.- 2^a Ed., 1108 p., Springer, Heidelberg.
- Gauhl, F. (1989): Untersuchungen zur Epidemiologie und Ökologie der Schwarzen Sigatoka-Krankheit (Mycosphaerella fijiensis MORELET) an Kochbananen (Musa sp.) in Costa Rica.- 128 p., Dissertation. EN: *Göttinger Beiträge zur Land- und Forstwirtschaft in den Tropen und Subtropen*, Heft 42, Georg-August-Universität, Göttingen.
- Gerthsen, C. ; Vogel, H. (1995): Physik.- 1262 p., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Gockenbach, M.S. (2011): Partial Differential Equations. Analytical and Numerical Methods.- 2^a Ed., 654 p., Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM), Philadelphia.
- GPO (2006): Section 180.176: Mancozeb; Tolerances for Residues.- EN: *Code of Federal Regulations Title 40 - Protection of Environment* **23**, 624 p., U.S. Government Printing Office: p. 359. URL: http://www.access.gpo.gov/nara/cfr/waisidx_04/40cfr180_04.htm (CONSULTADO 04/2007).

- Grathwohl, P. (1990): Influence of Organic Matter from Soils and Sediments from Various Origins on the Sorption of Some Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons: Implications on Koc Correlations.- EN: *Environ. Sci. Technol.* **24**: pp. 1687–1693.
- Grathwohl, P.; Rahman, M. (2002): Partitioning and Pore-Filling: Solubility-Normalized Sorption Isotherms of Nonionic Organic Contaminants in Soils and Sediments.- EN: *Israel Journal of Chemistry* **42**: pp. 67–75.
- Groshart, Ch.; Okkerman, P.C. (2000): Towards the Establishment of a Priority List of Substances for Further Evaluation of their Role in Endocrine Disruption: - Preparation of a Candidate List of Substances as a Basis for Priority Setting. Final Report.- 29 p., BKH, Delft, Netherlands. URL: http://ec.europa.eu/environment/docum/pdf/bkh_main.pdf (CONSULTADO 11/2007).
- Haderlein, S.B.; Weissmahr, K.W.; Schwarzenbach, R.P. (1996): Specific Adsorption of Nitroaromatic Explosives and Pesticides to Clay Minerals. EN: *Environ. Sci. Technol.* **30** (2): pp. 612–622.
- Haider, K.; Schäffer, A. (2000): Umwandlung und Abbau von Pflanzenschutzmitteln in Böden. Auswirkungen auf die Umwelt.- 224 p., Enke, Stuttgart.
- Harmuth, P.; Kassemeyer, H.H.; Merz, F.; Michel, H.G.; Reinhard, M.; Schmidt, K.; Schruft, G.; Titzmann, P.; Wagner, K.; Wohlfahrt, P. (1990): Sachkundenachweis Pflanzenschutz: Ackerbau, Gartenbau, Obstbau, Weinbau, Zierpflanzenbau.- 206 p., Ulmer, Stuttgart.
- Helling, C.S.; Dennisson, D.C.; Kaufman, D.D. (1974): Fungicide Movement in Soils.- EN: *Phytopathology* **64** (8): pp. 1091–1100.
- Helling, C.S.; Thompson, S.M. (1974): Azide and Ethylenethiourea Mobility in Soils.- EN: *Soil Sci. Soc. Am. J.* **38** (1): pp. 80–85.
- Ho, Y.S.; Porter, J.F.; McKay, G. (2002): Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems.- EN: *Water, Air, and Soil Pollution* **141**: pp. 1–33.
- HSDB (2003a): Ethylene Thiourea.- EN: *Hazardous Substances Database*, US National Library of Medicine. URL: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB> (CONSULTADO 07/2009)
- HSDB (2003b): Mancozeb.- EN: *Hazardous Substances Database*, US National Library of Medicine. URL: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB> (CONSULTADO 09/2009)
- HSDB (2003c): Maneb.- EN: *Hazardous Substances Database*, US National Library of Medicine. URL: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB> (CONSULTADO 09/2009)

- HSDB (2003d): Zineb.- EN: *Hazardous Substances Database*, US National Library of Medicine. URL: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB> (CONSULTADO 09/2009)
- Hübner, D.; Borchert, L.; Bußler, M. (2005): Einsatz von Dithiocarbamaten im Pflanzenschutz. Rückstände in Obst, Gemüse und Kartoffeln.- EN: *LUA-Mitteilungen Nr.1/2005*, Landesuntersuchungsanstalt für das Gesundheits- und Veterinärwesen Sachsen, Dresden: pp. 44–49. URL: http://www.lua.sachsen.de/pu/Mitteilungen/Docs/lua_m_2005_01.pdf (CONSULTADO 03/2007).
- Hurt, S.; Ollinger, J.; Arce, G.; Bui, Q.; Tobia, A.J.; van Ravenswaay, B. (2001): Chapter 81: Dialkyldithiocarbamates (EBDCs).- EN: Krieger, R.I. (ED.): *Handbook of Pesticide Toxicology Vol 2*.- 2^a Ed., Academic Press, San Diego: pp.1759–1779.
- Hwang, E.-S.; Cash, J.N.; Zabik, M.J. (2001): Ozone and Hydrogen Peroxyacetic Acid Treatment to Reduce or Remove EBDCs and ETU Residues in a Solution.- EN: *J. Agric. Food Chem.* **49**: pp. 5689–5694.
- Hwang, E.-S.; Cash, J.N.; Zabik, M.J. (2002): Chlorine and Chlorine Dioxide Treatment to Reduce or Remove EBDCs and ETU Residues in a Solution.- EN: *J. Agric. Food Chem.* **50**: pp. 4734–4742.
- Hwang, E.-S.; Cash, J.N.; Zabik, M.J. (2003): Determination of Degradation Products and Pathways of Mancozeb and Ethylenethiourea (ETU) in Solutions Due to Ozone and Chlorine Dioxide Treatments.- EN: *J. Agric. Food Chem.* **51**: pp. 1341–1346.
- Hylin, J.W. (1973): Oxidative Decomposition of Ethylene-bis-dithio-carbamates.- EN: *Bull. Env. Cont. Tox.* **10**(4): pp. 227–233.
- IFA (2010): Imidazolidin-2-thion – Physikalisch-chemische Eigenschaften.- EN: *GESTIS – Stoffdatenbank*, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. URL: <http://www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank> (CONSULTADO 01/2010).
- INEGI (2005): Anuario estadístico de Tabasco 2005. Agricultura.- URL: <http://siget.tabasco.gob.mx/estadistica/anuarios/anuario2005/index.php> (CONSULTADO 03/2007).
- Information Ventures (1995): Mancozeb. Pesticide Fact Sheet.- Information Ventures, Inc. under U.S. Forest Service Contract. URL: <http://infoventures.com/e-hlth/pesticide/mancozeb.html> (CONSULTADO 11/2005).
- Inglezakis, V.J. (2007): Solubility-Normalized Dubinin-Astakhov Adsorption Isotherm for Ion-Exchange Systems.- EN: *Microporous and Mesoporous Materials* **103**: pp. 72–81.
- Insam, H.; Domsch, K.H. (1988): Relationship Between Soil Organic Carbon and Microbial Biomass on Chronosequences of Reclamation Sites.- EN: *Microb. Ecol.* **15**: pp. 177–188.
- Insam, H.; Parkinson, D.; Domsch, K.H. (1989): Influence of Macroclimate on Soil Microbial Biomass.- EN: *Soil. Biol. Biochem.* **21** (2): pp. 211–221.

- IUPAC (1977): Ethylenethiourea.- EN: *Pure & Appl. Chem.* **49**: pp. 675–689.
- Jacobsen, O.S.; Bossi, R. (1997): Degradation of Ethylenethiourea (ETU) in Oxic and Anoxic Sandy Aquifers.- EN: *FEMS Microbiology Reviews* **20**: 539–544.
- James, J.P.; Quistad, G.B.; Casida, J.E. (1995): Ethylenethiourea S-Oxidation Products: Preparation, Degradation, and Reaction with Proteins.- EN: *J. Agric. Food Chem.* **43**: pp. 2530–2535.
- Johannesen, H.; Nielsen, A.B.; Helweg, A.; Fomsgaard, I.S. (1996): Degradation of [¹⁴C]ethylenethiourea in surface and subsurface soil.- EN: *Sci. Tot. Environ.* **191**: pp. 271–276.
- Jordan, L.W.; Neal, R.A. (1979): Examination of the *in vivo* Metabolism of Maneb and Zineb to Ethylenethiourea (ETU) in Mice.- EN: *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* **22** (1): pp. 271–277.
- Karichhoff, S.W. (1984): Organic Pollutant Sorption in Aquatic Systems.- EN: *J. Hydraul. Eng.* **110** (6): pp. 707–735.
- Kaufman, D.D.; Fletcher, C.L. (1973): Degradation of Ethylenethiourea in Soil.- EN: *Abstracts of Papers*, 165th ACS National Meeting, 9-13 April 1973, Division of Pesticide Chemistry, American Chemical Society, Dallas (TX).
- Kaupenjohann, M.; Ciglasch, H.; Stahr, K.; Totrakool, S.; Uengsawad, K. (2008): Modelling of the Dynamics of Agrochemicals in Watershed Areas of Northern Thailand.- 29 p., Forschungsbericht DFG 1139/5. URL: www.bodenkunde.tu-berlin.de/fileadmin/fg76/public/publications/Forschungsbericht_DFG_KA_1139_5.pdf (CONSULTADO 02/2009).
- Kieft, T.L.; Brockman, F.J. (2001): Chapter 5: Vadose Zone Microbiology.- EN: Fredrickson, J.K.; Flecher, M. (EDS.): *Subsurface Microbiology and Biochemistry*.- 341 p., Wiley-Liss, New York Toronto.
- Killham, K.; Prosser, J.I. (2007): Chapter 5: The Prokaryotes.- EN: Paul, E.A. (Ed.): *Soil Microbiology, Ecology, and Biochemistry*.- 3^a Ed., 532 p., Elsevier, Amsterdam: pp. 119–144.
- Klein, M. (1995): PELMO. Pesticide Leaching Model Version 2.01. User's Manual.- 91 p., Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Schmallenberg.
- Kleineidam, S.; Schüth, C.; Grathwohl, P. (2002): Solubility-Normalized Combined Adsorption-Partitioning Sorption Isotherms for Organic Pollutants.- EN: *Environ. Sci. Technol.* **36**: pp. 4689–4697.
- Kocialski, A. (1993): Mancozeb. Evaluation for Acceptable Daily Intake.- URL: <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v93pr11.htm> (CONSULTADO 11/2005).
- Koenig, H.A. (1998): Modern computational methods.- 300 p., Taylor & Francis, Philadelphia.

- Kontou, S.; Tsipi, D.; Tzia, C. (2004): Kinetics of Maneb Degradation during Thermal Treatment of Tomatoes.- EN: *J. Agric. Food Chem.* **52**: pp. 1212–1219.
- Kozel, R. (1992): Erfassung organischer Spurenbelastungen, insbesondere durch Pflanzenbehandlungsmittel, in oberflächennahen Lockergesteins-Grundwässern.- 334 p., Tesis de Doctorado, Institut de Géologie, Université de Neuchâtel. URL: http://doc.rero.ch/lm.php?url=1000,40,4,20050413081603-QZ/2_these_KozelR.pdf (CONSULTADO 03/2007).
- Larsbo, M.; Jarvis, N., (2003): MACRO 5.0: A Model of Water Flow and Solute Transport in Macroporous Soil. Technical Description.- 49 p., Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Soil Sciences, Emergo 2003:6, Uppsala.
- Lashen, E.S.; Starkey, R.L. (1970): Decomposition of Thioureas by a Penicillium Species and Soil and Sewage-Sludge Microflora.- EN: *J. General Microbio.* **64**: pp. 139–150.
- Lide, D.R. (Ed., 2009): Handbook of Chemistry and Physics.- 90^a Ed., 2758 p., CRC, Boca Raton (FL).
- Liu, D.S.; Zhang, S.M. (1986): Kinetic Model for Degradative Processes of Pesticides in Soil.- EN: *Ecological Modelling* **37**: pp. 131–138
- Lopez, A.; Petruzzelli, D (1993): Interactions of Toxic Organics with Subsoils Components.- EN: Petruzzelli, D.; Helfferich, F.G. (Eds.): *Migration and fate of pollutants in soils and subsoils.*- 506 p., NATO ASI Series, Series G: Ecological Sciences 32, Springer, Heidelberg: pp. 111–139.
- Lyman, W.R.; Lacoste, R.J. (1975): New Developments in the Chemistry and Fate of Ethylenebis(dithiocarbamate) Fungicides.- EN: *Environ. Qual. Saf.*, Suppl. **3**: pp. 67–74.
- Macey, R.; Oster, G.; Zahnley, T. (2000): Berkeley Madonna User's Guide. Version 8.0.- 67 p., University of California, Department of Molecular and Cellular Biology, Berkeley.
- Mansour, M.; Scheunert, I.; Korte, F. (1993): Fate of Persistent Organic Compounds in Soil and Water.- EN: Petruzzelli, D.; Helfferich, F.G. (EDS.): *Migration and fate of pollutants in soils and subsoils.*- 506 p., NATO ASI Series, Series G: Ecological Sciences 32, Springer, Heidelberg: pp. 111–139.
- Marshall, W.D. (1977): Thermal Decomposition of Ethylenebis(dithiocarbamate) Fungicides to Ethylenethiourea in Aqueous Media.- EN: *J. Agric. Food Chem.* **25** (2): pp. 357–361.
- Miles, C.J.; Doerge, D.R. (1991): Fate of Ethylenethiourea in Hawaiian Soil and Water.- EN: *J. Agric. Food Chem.* **39** (1): pp. 214–217.
- Miller, C.T.; Weber W.J. Jr. (1986): Sorption of Hydrophobic Organic Pollutants in Saturated Soil Systems.- EN: *J. Contam. Hydrol.* **1**: pp. 243–261.

- Mills, P.K.; Yang, R.; Riordan, D. (2005): Lymphohematopoietic cancers in the United Farm Workers of America (UFW), 1988–2001.- EN: *Cancer Causes and Control* **16**: pp. 823–830.
- Nash, R.G.; Beall, M.L. Jr. (1980): Fate of Maneb and Zineb Fungicides in Micro-agroecosystem Chambers.- EN: *J. Agric. Food Chem.* **28** (2): pp. 322–330.
- Nofziger, D.L.; Wu, J. (2008): First Order Degradation.- Department of Plant and Soil Sciences, Oklahoma State University, Stillwater. URL: <http://soilphysics.okstate.edu/software/FirstOrderDegradation/document.html> (CONSULTADO 04/2008).
- Notenboom, J.; Verschoor, A.; van der Linden, A.; van de Plassche; E.; Reuther, C. (1999): Pesticides in Groundwater: Occurrence and Ecological Impacts.- 77 p., RIVM report 601506002, National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven. URL: <http://rivm.openrepository.com/rivm/bitstream/10029/10130/1/601506002.pdf> (CONSULTADO 06/2009)
- NTP (2005): Ethylene Thiourea CAS No. 96-45-7.- EN: *Report on Carcinogens*.- 11^a Ed., U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program. URL: <http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/eleventh/profiles/s086etu.pdf> (CONSULTADO 07/2009)
- Oerke, E-C.; Dehne, H-W.; Schonbeck, F.; Weber, A. (1994): Crop Production and Crop Protection: Estimated Losses in Major Food and Cash Crops.- 808 p., Elsevier, Amsterdam, New York.
- Orme, S.; Kegley, S. (2006a): Ethylene Thiourea - Identification, Toxicity, Use, Water Pollution Potential, Ecological Toxicity and Regulatory Information.- EN: *PAN Pesticide Database – Chemicals*. Pesticide Action Network, North America, San Francisco. URL: <http://www.pesticideinfo.org> (CONSULTADO 04/2007).
- Orme, S.; Kegley, S. (2006b): Mancozeb - Identification, Toxicity, Use, Water Pollution Potential, Ecological Toxicity and Regulatory Information.- EN: *PAN Pesticide Database – Chemicals*. Pesticide Action Network, North America, San Francisco. URL: <http://www.pesticideinfo.org> (CONSULTADO 04/2007).
- Ortíz-Pérez, M.A.; Siebe, C.; Cram, S. (2005): Diferenciación Geográfica de Tabasco.- EN: Bueno, J.; Álvarez, F.; Santiago, S. (EDS.): *Biodiversidad del Estado de Tabasco*.- 386 p., Instituto de Biología, UNAM-CONABIO, México: pp. 305–322.
- Oxtoby, D.W.; Gillis, H.P.; Champion, A. (2008): Principles of Modern Chemistry.- 6^a ed., 1104 p., Thomson Brooks/Cole, Belmont CA.
- PAN UK (1998): EBDC Fact Sheet.- EN: *Pesticides News* **39**: pp. 20–21. URL: <http://www.pan-uk.org/pestnews/Actives/ebdcs.htm> (CONSULTADO 02/2009).
- Panganiban, L.; Cortes-Maramba, N.; Dioquino, C.; Suplido, M.L.; Ho, H.; Francisco-Rivera, A.; Manglicmot-Yabes, A. (2004): Correlation between Blood

- Ethylenethiourea and Thyroid Gland Disorders among Banana Plantation Workers in the Philippines.- EN: *Environmental Health Perspectives* **112** (1): pp. 42–45. URL: <http://www.ehponline.org/members/2003/6499/6499.pdf> (CONSULTADO 09/2005).
- Pedit, J.A.; Miller, C.T. (1994): Heterogeneous sorption processes in subsurface systems. 1. Model formulations and applications.- EN: *Environ. Sci. Technol.* **28** (12): pp. 2094–2104.
- Pignatello, J.J. (1998): Soil Organic Matter as a Nanoporous Sorbent of Organic Pollutants.- EN: *Adv. Colloid Interface Sci.* **76-77**: pp. 445–467.
- Pignatello, J.J.; Xing, B. (1996): Mechanics of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles.- EN: *Environ.Sci.Technol.* **30** (1): pp. 1–11.
- Pimentel, D.; McLaughlin, L.; Zepp, A.; Lakitan, B.; Kraus, T.; Kleinman, P.; Vancini, F.; Roach, W.; Graap, E.; Keeton, W.; Selig, G. (1989): Environmental and Economic Impacts of Reducing U.S. Agricultural Pesticide Use.- EN: *Handbook of Pest Management in Agriculture* **4**: pp. 223–278.
- Pitt, J.I.; Hocking, A.D. (1985): Fungi and Food Spoilage.- 413 p., Academic Press, Sydney.
- Plante, A.F.; Parton, W.J. (2007): Chapter 16 The Dynamics of Soil Organic Matter and Nutrient Cycling.- EN: Paul, E.A. (Ed.): *Soil Microbiology, Ecology, and Biochemistry*.- 3^a Ed., 532 p., Elsevier, Amsterdam: pp. 433–467.
- PMRA (2001): Regulatory Directive DIR2001-03: Re-evaluation Program.- 16 p., Pest Management Regulatory Agency, Ottawa. URL: <http://www.pmra-arla.gc.ca/english/pdf/dir/dir2001-03-e.pdf> (CONSULTADO 04/2007).
- PMRA (2005): Re-evaluation Program (April 2005 to June 2009).- 12 p., Pest Management Regulatory Agency, Ottawa. URL: <http://www.pmra-arla.gc.ca/english/pdf/rev/rev2005-04-e.pdf> (CONSULTADO 04/2007).
- PSD (2004): Zineb: Use as a Booster Biocide in Antifouling Products.- 241 p., Advisory Committee on Pesticides, Evaluation of Fully Approved or Provisionally Approved Products No. 210, Department for Environment, Food and Rural Affairs, Pesticides Safety Directorate, York, UK.
- Puranik, K.P.; Kanekar, P.P. (–): Bioremediation of Eethylenethiourea (ETU) from Mancozeb Pesticide Wastewater.- Poster, Microbial Sciences Division, Agharkar Research Institute, Pune, India. URL: <http://lbewww.epfl.ch/COST837/Grenoble-Abstracts.pdf> (CONSULTADO 11/2008).
- Rao, P.S.C.; Bellin, C.A.; Brusseau, M.L. (1993): Coupling Biodegradation of Organic Chemicals to Sorption and Transport in Soilsand Aquifers: Paradigms and Paradoxes.- EN: Linn, D.M.; Carski, T.H.; Brusseau, M.L.; Chang, F.-H. (Eds.): *Sorption and Degradation of Pesticides and Organic Chemicals in Soil*.- 225 p., SSSA

- Special Publication Number 32, Soil Science Society of America & American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA: pp. 1–26.
- Rebhun, M.; Kalabo, R.; Grossman, L.; Manka, J.; Rav-Acha, C. (1992): Sorption of Organics on Clay and Synthetic Humic-Clay Complexes Simulating Aquifer Processes.- EN: *Wat.Res.* **26** (1): pp. 79–84.
- Reger, D.L.; Goode, S.R.; Ball, D.W. (2009): Chemistry: Principles and Practice.- 3^a Ed., 1120 p., Brooks/Cole, Cengage Learning Emea, Belmont (CA).
- Reichenberger, S.; Amelung, W.; Laabs, V.; Pinto, A.; Totsche, K.U.; Zech, W. (2002): Pesticide Displacement along Preferential Flow Pathways in a Brazilian Oxisol.- EN: *Geoderma* **110** (1-2): pp. 63-86.
- Rhodes, R.C. (1977): Studies with manganese [¹⁴C]ethylenebis(dithiocarbamate) ([¹⁴C]maneb) fungicide and [¹⁴C]ethylenethiourea ([¹⁴C]ETU) in plants, soil, and water.- EN: *J. Agric. Food Chem.* **25** (3): pp. 528–533.
- Richter, O.; Diekkrüger, B.; Nörtersheuser, P. (1996): Environmental Fate Modelling of Pesticides. From the Laboratory to the Field Scale.- 281 p., VCH, Weinheim.
- Riemens, M.M.; Uffing, A.; Kempenaar, C.; Dueck, T. (2004): Effects of two Herbicides and one Fungicide on Field Margins.- 26 p., Plant Research International B.V., Wageningen. URL: library.wur.nl/way/bestanden/clc/1746437.pdf (CONSULTADO 06/2009)
- Rohm&Haas (2002): Umweltbericht 2002.- 28 p., Rohm & Haas, Lauterbourg. URL: http://www.rohmhaas.com/EHS/pdfs/ehs_data/lauterbourg-ger/rapport-german02.pdf (CONSULTADO 03/2007).
- Rohm&Haas (2003): Umweltbericht 2003.- 28 p., Rohm & Haas, Lauterbourg. URL: http://www.rohmhaas.com/EHS/pdfs/ehs_data/lauterbourg-ger/rapport-ger03.pdf (CONSULTADO 03/2007).
- Ross, R.D. (1974): Photooxidation in agricultural waters.- Tesis Univ. of California, Davis (CA).
- Ross, R.D.; Crosby, D.G. (1973): Photolysis of Ethylenethiourea.- EN: *J. Agric. Food Chem.* **21** (3): pp. 335–337.
- Sabine Beulke, S.; Brown, C.D. (2001): Evaluation of Methods to Derive Pesticide Degradation Parameters for Regulatory Modelling.- EN: *Biol. Fertil. Soils* **33** (6): pp. 558–564.
- Saltmiras, D.A. & Lemley, A.T. (2000): Degradation of Ethylene Thiourea (ETU) with Three Fenton Treatment Processes.- EN: *J. Agric. Food Chem.* **48**: pp. 6149–6157.
- Scow, K.M.; Simkins, S.; Alexander, M. (1986): Kinetics of Mineralization of Organic Compounds at Low Concentrations in Soil.- EN: *Appl. Environ. Microbiol.* **47** (6): pp. 1299–1306

- Schachtschabel, P.; Blume, H.-P.; Brümmer, G.; Hartge, K.H.; Schwertmann, U. (1998): Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde.- 14^a ed., 494 p., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Schmidt, S.K.; Simkins, S.; Alexander, M. (1985): Models for the Kinetics of Biodegradation of Organic Compounds not Supporting Growth.- EN: *Appl. Environ. Microbiol.* **50** (2): pp. 323–331.
- Schuette, J.; Troiano, J.; Pepple, M. (2005): Sampling for Pesticide Residues in California Well Water. 2005 Update of the Well Inventory Database for Sampling Results Reported from July 1, 2004 through June 30, 2005.- 149 p., DPR, California EPA, Sacramento. URL: www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/ehapreps/eh0506.pdf (CONSULTADO 01/2009).
- Schuette, J.; Weaver, D.; Troiano, J.; Pepple, M.; Dias, J. et al. (2003): Sampling for pesticide residues in California well water. 2003 Well Inventory Database: Cumulative Report 1986-2003.- 168 p., DPR, California EPA, Sacramento. URL: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emppm/pubs/ehapreps/eh0308.pdf> (CONSULTADO 09/2006).
- Schwarzenbach, R.P.; Westall, J. (1981): Transport of Nonpolar Organic Compounds from Surface Water to Groundwater. Laboratory Sorption Studies.- EN: *Environ. Sci. Technol.* **15** (11): pp. 1360–1367.
- SEDESPA (1997): Municipio de Teapa: Carta geográfica municipal, escala 1:75,000.- Secretaría de Desarrollo Social y Protección Ambiental, Dirección de planificación, Teapa, Tabasco.
- SEMARNAT (2006): Norma Oficial Mexicana NOM-052-SERMANAT-2005.- 29 p. EN: SEGOB (2006): *Diario Oficial de la Federación*, 23/06/2006, Segunda Sección. URL: <http://www.cicese.mx/diradmon/seg/NOM-052-ECOL-2005.doc> (CONSULTADO 04/2007).
- Senesi, N. (1993): Organic Pollutant Migration in Soils as Affected by Soil Organic Matter. Molecular and Mechanistic Aspects.- EN: Petruzelli, D.; Helfferich, F.G. (Eds.): *Migration and Fate of Pollutants in Soils and Subsoils*.- 506 p., NATO ASI Series G: Ecological Sciences **32**, Springer, Heidelberg: pp. 47–74.
- Simkins, S.; Alexander, M. (1984): Models for Mineralization Kinetics with the Variables of Substrate Concentration and Population Density.- EN: *Appl. Environ. Microbiology* **47** (6): pp. 1299–1306.
- Šimůnek, J.; Šejna, M.; Saito, H.; Sakai, M.; van Genuchten, M.Th. (2008): The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media. Version 4.0.- 281 p., Department of Environmental Sciences, University of California, Riverside (CA).
- Sinnott, S.B. (2012): Transport in small pores.- University of Florida. URL: http://sinnott.mse.ufl.edu/Backgrounds/theo02_diff.html (CONSULTADO 04/2012)

- Skipper, H.D.; Westermann, D.T. (1973): Comparative Effects of Propylene Oxide, Sodium Azide, and Autoclaving on Selected Soil Properties.- EN: *Soil Biol. Biochem.* **5** (4): pp. 409–414.
- Sposito, G. (1989): Chemistry of Soils.- 277 p., Oxford University Press, New York.
- Sposito, G. (1994): Chemical Equilibria and Kinetics in Soils.- 268 p., Oxford University Press, New York.
- Sposito, G. (2004): The Surface Chemistry of Natural Particles.- 242 p., Oxford University Press, New York.
- Stover, R.H. (1986): Disease Management Strategies and the Survival of the Banana Industry.- EN: *Ann. Rev. Phytopathol.* **24**: pp. 83–91.
- Streck, T. (2003): Agrochemicals.- EN: Benbi, D.K.; Nieder, R. (EDS.): *Handbook of Processes and Modeling in the Soil-Plant System.*- 1^a Ed., 762 p., CRC Press, Cleveland (OH): pp. 627–654.
- Stumm, W. (1992): Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface.- 448 p., Wiley Interscience, New York.
- Stumm, W.; Morgan, J.J. (1996): Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters.- 3^a Ed., 1022 p., John Wiley&Sons, New York.
- Turro, N.J. (1991): Modern Molecular Photochemistry.- 628 p., University Science Books, Sausalito(CA).
- Van Eerd, L.L.; Hoagland, R.E.; Zablotowicz, R.M.; Hall, J.C. (2003): Pesticide Metabolism in Plants and Microorganisms.- EN: *Weed Sci.* **51**: pp. 472–495.
- Van Genuchten, M.T.; Wagenet, R.J. (1989): Two-site/Two-region Models for Pesticide Transport and Degradation.- EN: *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53**: pp. 1303–1310.
- Vonk, J.W. (1991): Testing of Pesticides for Side-effects on Nitrogen Conversions in Soil.- EN: *Toxicol. Environ. Chem.* **30** (3/4): pp. 241–248.
- Vonk, J.W.; Kaars Sijpesteijn, A. (1970): Studies on the Fate in Plants of Ethylenebisdithiocarbamate Fungicides and their Decomposition Products.- EN: *Ann. Appl. Biol.* **65** (3): pp. 489-496.
- Watts, R.R.; Storherr, R.W.; Onley, J.H. (1974): Effects of Cooking on Ethylenebisdithiocarbamate Degradation to Ethylene Thiourea.- EN: *Bull. Env. Cont. Tox.* **12** (2): pp. 224–226.
- Weber, W.J. Jr. (1993): Transport and Fate of Pollutants in Subsurface Systems: Contaminants Sorption and Retardation.- EN: Petruzelli, D.; Helfferich, F.G. (EDS.): *Migration and Fate of Pollutants in Soils and Subsoils.*- NATO ASI Series G: Ecological Sciences **32**, Springer: pp. 3–26.

- Weber, W.J. Jr.; McGinley, P.M.; Katz, L.E. (1991): Sorption Phenomena in Subsurface Systems. Concepts, Models and Effects on Contaminant Fate and Transport.- EN: *Wat.Res.* **25** (5): pp. 499–528.
- Weber, W.J. Jr.; McGinley, P.M.; Katz, L.E. (1992): A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 1. Conceptual Basis and Equilibrium Assessments.- EN: *Environ. Sci. Technol.* **26**: pp. 1955-1962.
- Weber, W.J.; Huang, W. (1996): A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 4. Intraparticle Heterogeneity and Phase-Distribution Relationships under Nonequilibrium Conditions.- EN: *Environ.Sci.Technol.* **30** (3): pp. 881–888.
- WHO (1974): WHO Pesticide Residues Series 4: 307. Mancozeb.- EN: *Monographs of toxicological evaluations*, IPCS (International Programme on Chemical Safety) INCHEM, JMPR (Joint Meeting on Pesticide Residues). URL: <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v074pr30.htm> (CONSULTADO 05/2009)
- WHO (1988): Dithiocarbamate Pesticides, Ethylenethiourea and Propylenethiourea: A General Introduction.- International Program of Chemical Safety, Environmental Health Criteria 78, Geneva. URL: <http://www.inchem.org> (CONSULTADO 06/2009).
- WHO (1993): Annex I. Acceptable Daily Intakes and Residue Limits Proposed at the 1993 Meeting.- EN: *1993 FAO/WHO Joint Meeting on Pesticide Residues (JMPR): Evaluations.*- 838 p. WHO FAO, Rome: pp. 819 – 832
- Xia, G.; Ball, W.P. (1999): Adsorption-Partitioning Uptake of Nine Low-Polarity Organic Chemicals on a Natural Sorbent.- EN: *Environ.Sci.Technol.* **33**: pp. 262–269.
- Xing, B.; Pignatello, J. (1997): Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter.- EN: *J. Environ. Sci. Technol.* **31**: pp. 792–799.
- Xu, S. (2000a): Environmental Fate of Mancozeb.- 10 p., Environmental Monitoring & Pest Management, Department of Pesticide Regulation, Sacramento. URL: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emppm/pubs/fatememo/mancozeb.pdf> (CONSULTADO 10/2006).
- Xu, S. (2000b): Environmental Fate of Ethylenethiourea.- 10 p., Environmental Monitoring & Pest Management, Department of Pesticide Regulation, Sacramento. URL: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emppm/pubs/fatememo/etu.pdf> (CONSULTADO 10/2006).
- Yalkowsky, S.H.; Valvani, S.C. (1980): Solubility and Partitioning I: Solubility of Nonelectrolytes in Water.- EN: *J. Pharm. Sci.* **69** (8): pp. 912–922.
- Yalkowsky, S.H.; Wu, M. (2009): Estimation of the Ideal Solubility (Crystal–Liquid Fugacity Ratio) of Organic Compounds.- EN: *J. Pharm. Sci.* **99** (3): pp. 1100–1106.
- Meiring, H.D.; de Jong, A.P. (1994): Determination of ETU in Water by Single-Step Extractive Derivatization and Gas Chromatography-Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectroscopy. EN: *J. Chromatogr. A* **683**: pp. 157–165.

BG Chemie (1995): Ethylenthioharnstoff.- 94 p., EN: *Toxikologische Bewertung* **6/95** (1), Berufgenossenschaft der chemischen Industrie, Heidelberg.

Kontou, S.; Tsipi, D.; Oreopoulou, V.; Tzia, C. (2001): Determination of ETU in Tomatoes and Tomato Products by HPLC-PDA. Evaluation of Cleanup Procedures.- EN: *J. Agric. Food Chem.* **49**: pp. 1090–1097.

Walter, J.L.; Ryan, J.A.; Lane, T.J. (1956): A study of Thiourea and Substituted Thiourea Analogs by the Bjerrum Titration Method.- EN: *J. Am. Chem. Soc.* **78**: pp. 5560–5562.

8. Anexo

Modelos como fueron implementados en Berkeley Madonna 8.3.18:

A	Submodelo de sorción.....	153
B.1	Submodelo de fotodegradación en agua.....	155
B.2	Submodelo de fotodegradación en gel.....	156
C	Submodelo de oxidación abiótica	157
D	Submodelo de Degradación biótica	159

ANEXO A: SUBMODELO DE SORCIÓN COMO FUE IMPLEMENTADO EN BERKELEY MADONNA 8.3.18

```

{BM Parameters}
METHOD RK4
STARTTIME = 0
STOPTIME=20
DT = 5e-4

{GENERAL PARAMETERS}
R = 8.314
ETU_g_per_mol = 102.16
ETU_pKa = 7.1

{EXPERIMENTAL PARAMETERS}
Ms_g1 = 0.1
Vw_ml1 = 1
ETU_ini_nmol1 = 0.97886
ETUin_mmol1 = ETU_ini_nmol1/1000000
T_gradC1 = 25
T_gradK1 = T_gradC1+273.15
EqTime1=2
Ms_g2 = 5
Vw_ml2 = 25
ETU_ini_nmol2 = 244.69
ETUin_mmol2 = ETU_ini_nmol2/1000000
T_gradC2 = 10
T_gradK2 = T_gradC2+273.15
Csat_ETU_M2 = ((5.59864e+13*
  exp(-
    6786.36/T_gradK2)+30.96*T_gradK2))/
  ETU_g_per_mol/1000
EqTime2=16

{SOIL PARAMETERS}
n=3
f_mo1[1] = 0.016
f_a1[1] = 0.009

{SORPTION PARAMETERS}
b_mo_a = 1.81829
KL_a = 5.69614e-6
c=0.41/0.05
pH_om_Ki = c*pH_om_Kn
pH_om_Kn = 3.35514
pH_ca_Ki = c*pH_ca_Kn

{SORPTION FUNCTIONS}
Csat_ETU_M1 = ((5.59864e+13*exp(-6786.36/T_gradK1)+30.96*T_gradK1))/ETU_g_per_mol/1000
b_a1[1..n]= pH_ca_Ki/(1+10**(ETU_pKa-pH1[i]))+pH_ca_Kn/(1+10**(pH1[i]-ETU_pKa))
qs_max1[1..n] = b_a1[i]*(f_a1[i]+b_mo_a*f_mo1[i])
Ss_max1[1..n] = qs_max1[i]*Ms_g1
Koc_mo1[1..n] = (pH_om_Ki/(1+10**(ETU_pKa-pH1[i]))+pH_om_Kn/(1+10**(pH1[i]-ETU_pKa)))
Kp_eq1[1..n]= Koc_mo1[i]*f_mo1[i]/Csat_ETU_M1
p_ca1[1..n] = -(Vw_ml1*KL_a*(Csat_ETU_M1+Ms_g1*f_mo1[i]*Koc_mo1[i]/Vw_ml1)+ETUin_mmol1+
  Ms_g1*qs_max1[i])

```

```

pH1[1] = 6.2
K1[1]=0.03
f_mo1[2] = 0.026
f_a1[2] = 0.424
pH1[2] = 6.2
K1[2]=0.09
f_mo1[3] = 0.107
f_a1[3] = 0.491
pH1[3] = 6.0
K1[3]=0.12
m=6
f_mo2[1] = 0.028
f_a2[1] = 0.036
pH2[1] = 6.9
K2[1]=0.17
f_mo2[2] = 0.003
f_a2[2] = 0.025
pH2[2] = 6.3
K2[2]=0.13
f_mo2[3] = 0.001
f_a2[3] = 0.021
pH2[3] = 6.4
K2[3]=0.06
f_mo2[4] = 0.028
f_a2[4] = 0.04
pH2[4] = 6.7
K2[4]=0.2
f_mo2[5] = 0.003
f_a2[5] = 0.03
pH2[5] = 5.5
K2[5]=0.08
f_mo2[6] = 0.009
f_a2[6] = 0.035
pH2[6] = 5.6
K2[6]=0.04

pH_ca_Kn = 1.55878e-7
KL_mo = 6.11681e-7
A_mo=32
A_a=0.009
E_mo=18621.2
E_a=1000.23

```

$$\text{Seq_a1}[1..n] = -0.5 \cdot p_ca1[i] - 0.5 \cdot \sqrt{(p_ca1[i] \cdot p_ca1[i]) - (4 \cdot q_s_max1[i] \cdot M_s_g1 \cdot \text{ETUin_mmol1})}$$

$$\text{S2eq_mo1}[1..n] = (\text{ETUin_mmol1} - \text{Seq_a1}[i]) / (V_w_ml1 / (K_p_eq1[i] \cdot M_s_g1) + 1)$$

$$\text{Kd_eq_a1}[1..n] = \text{Seq_a1}[i] \cdot V_w_ml1 / ((\text{ETUin_mmol1} - \text{Seq_a1}[i] - \text{S2eq_mo1}[i]) \cdot M_s_g1)$$

$$b_a2[1..m] = p\text{H_ca_Ki} / (1 + 10^{(p\text{H_ca} - p\text{H}2[i])}) + p\text{H_ca_Kn} / (1 + 10^{(p\text{H}2[i] - p\text{H_ca})})$$

$$q_s_max2[1..m] = b_a2[i] \cdot (f_a2[i] + b_mo_a \cdot f_mo2[i])$$

$$S_s_max2[1..m] = q_s_max2[i] \cdot M_s_g2$$

$$Koc_mo2[1..m] = (p\text{H_om_Ki} / (1 + 10^{(p\text{H_om} - p\text{H}2[i])}) + p\text{H_om_Kn} / (1 + 10^{(p\text{H}2[i] - p\text{H_om})}))$$

$$Kp_eq2[1..m] = Koc_mo2[i] \cdot f_mo2[i] / C_{sat_ETU_M2}$$

$$p_ca2[1..m] = -(V_w_ml2 \cdot K_L_a \cdot (C_{sat_ETU_M2} + M_s_g2 \cdot f_mo2[i] \cdot Koc_mo2[i] / V_w_ml2) + \text{ETUin_mmol2} + M_s_g2 \cdot q_s_max2[i])$$

$$\text{Seq_a2}[1..m] = -0.5 \cdot p_ca2[i] - 0.5 \cdot \sqrt{(p_ca2[i] \cdot p_ca2[i]) - (4 \cdot q_s_max2[i] \cdot M_s_g2 \cdot \text{ETUin_mmol2})}$$

$$\text{S2eq_mo2}[1..m] = (\text{ETUin_mmol2} - \text{Seq_a2}[i]) / (V_w_ml2 / (K_p_eq2[i] \cdot M_s_g2) + 1)$$

$$\text{Kd_eq_a2}[1..m] = \text{Seq_a2}[i] \cdot V_w_ml2 / ((\text{ETUin_mmol2} - \text{Seq_a2}[i] - \text{S2eq_mo2}[i]) \cdot M_s_g2)$$

{ETU DISSOLVED}

$$d/dt(\text{ETU_mmol1}[1..n]) = -J_mo1[i] - J_a1[i]$$

$$\text{INIT ETU_mmol1}[1..n] = \text{ETUin_mmol1}$$

{SORPTION COMPARTMENTS}

$$d/dt(S_mo_mmol1[1..n]) = +J_mo1[i]$$

INIT S_mo_mmol1[1..n] = 0

$$d/dt(S_ca_mmol1[1..n]) = +J_a1[i]$$

INIT S_ca_mmol1[1..n] = 0

$$d/dt(S_mo_mmol2[1..m]) = +J_mo2[i]$$

INIT S_mo_mmol2[1..m] = 0

$$d/dt(S_ca_mmol2[1..m]) = +J_a2[i]$$

INIT S_ca_mmol2[1..m] = 0

$$d/dt(\text{ETU_mmol2}[1..m]) = -J_mo2[i] - J_a2[i]$$

INIT ETU_mmol2[1..m] = ETUin_mmol2

{SORPTION FLOWS}

$$v_max_mo1 = A_mo \cdot \exp(-E_mo / (R \cdot T_gradK1))$$

$$k_ca1 = A_a \cdot T_gradK1 \cdot \exp(-E_a / (R \cdot T_gradK1))$$

$$v_max_mo2 = A_mo \cdot \exp(-E_mo / (R \cdot T_gradK2))$$

$$k_ca2 = A_a \cdot T_gradK2 \cdot \exp(-E_a / (R \cdot T_gradK2))$$

$$J_mo1[1..n] = v_max_mo1 \cdot M_s_g1 \cdot \text{ETU_mmol1}[i] / V_w_ml1 \cdot (K_p_eq1[i] \cdot \text{ETU_mmol1}[i] / V_w_ml1 -$$

$$S_mo_mmol1[i] / M_s_g1) / (K_L_mo + (K_p_eq1[i] \cdot \text{ETU_mmol1}[i] / V_w_ml1 - S_mo_mmol1[i] / M_s_g1))$$

$$J_a1[1..n] = k_ca1 \cdot (\text{Kd_eq_a1}[i] \cdot M_s_g1 \cdot \text{ETU_mmol1}[i] / V_w_ml1 - S_ca_mmol1[i])$$

$$J_mo2[1..m] = v_max_mo2 \cdot M_s_g2 \cdot \text{ETU_mmol2}[i] / V_w_ml2 \cdot (K_p_eq2[i] \cdot \text{ETU_mmol2}[i] / V_w_ml2 -$$

$$S_mo_mmol2[i] / M_s_g2) / (K_L_mo + (K_p_eq2[i] \cdot \text{ETU_mmol2}[i] / V_w_ml2 - S_mo_mmol2[i] / M_s_g2))$$

$$J_a2[1..m] = k_ca2 \cdot (\text{Kd_eq_a2}[i] \cdot M_s_g2 \cdot \text{ETU_mmol2}[i] / V_w_ml2 - S_ca_mmol2[i])$$

ANEXO B.1: SUBMODELO DE FOTODEGRADACIÓN EN AGUA COMO FUE IMPLEMENTADO EN BERKELEY MADONNA 8.3.18

```
{BM Parameters}
METHOD RK4
STARTTIME = 0
STOPTIME=30
DT = 0.02
```

```
{Experimental Parameters}
wini_l = 4
cETU INIT_mM = 6.3e-4
cACETONEini_mM = 5*0.79/58.08*1000
dw_l = 0.3
n=3
dt_h[1]=4
dt_h[2]=12
dt_h[3]=26
wProbes_l[1..n]=step(dw_l/dt,dt_h[i])-step(dw_l/dt,dt_h[i]+dt)
ETUProbes_mmol[1..n]=step((dw_l*cETU_mM)/dt,dt_h[i])-step((dw_l*cETU_mM)/dt,dt_h[i]+dt)
actProbes_mmol[1..n]=step((dw_l*cACETONEact_mM)/dt,dt_h[i])-
step((dw_l*cACETONEact_mM)/dt,dt_h[i]+dt)
inactProbes_mmol[1..n]=step((dw_l*cACETONEinact_mM)/dt,dt_h[i])-
step((dw_l*cACETONEinact_mM)/dt,dt_h[i]+dt)
```

```
{Model Parameters}
k_ETU_ACETONE = 0.411344
k_ACETONEreact = 4.11636e-5
F_ETU_ACETONE = 59523.5
Rf_ACETONEact = 0.541734
```

```
{Reservoirs}
d/dt (nETU_mmol) = - J_ETU
INIT nETU_mmol = cETU INIT_mM*w_l
d/dt (nACETONEact_mmol) = - J_ACETONE + J_ACETONEreact -ARRAYSUM(actProbes_mmol[*])
INIT nACETONEact_mmol = Rf_ACETONEact*cACETONEini_mM*w_l
d/dt (nACETONEinact_mmol) = + J_ACETONE - J_ACETONEreact -ARRAYSUM(inactProbes_mmol[*])
INIT nACETONEinact_mmol = (1-Rf_ACETONEact)*cACETONEini_mM*w_l
d/dt (w_l) = - J_water
INIT w_l = wini_l
```

```
{Flows}
J_ETU = cETU_mM*cACETONEact_mM*k_ETU_ACETONE+ARRAYSUM(ETUProbes_mmol[*])
J_ACETONE = cETU_mM*cACETONEact_mM*k_ETU_ACETONE*F_ETU_ACETONE
J_ACETONEreact = k_ACETONEreact*cACETONEinact_mM
J_water = ARRAYSUM(wProbes_l[*])
```

```
{Control Functions}
cACETONEact_mM = nACETONEact_mmol/w_l
cACETONEinact_mM = nACETONEinact_mmol/w_l
nACETONEtot_mmol=nACETONEact_mmol+nACETONEinact_mmol
cETU_mM = nETU_mmol/w_l
cETU_Rf = cETU_mM/cETU INIT_mM*100
```


ANEXO B.2: SUBMODELO DE FOTODEGRADACIÓN EN GEL COMO FUE IMPLEMENTADO EN BERKELEY MADONNA 8.3.18

{BM PARAMETERS}

METHOD RK4
 STARTTIME = 0
 STOPTIME=100
 DT = 0.02

{EXPERIMENTAL PARAMETERS}

cETU INIT_ug_cm2 = 100
 cETU INIT_umol_cm2 = cETU INIT_ug_cm2/102.16
 cACETONini_ug_cm2 = 100
 cACETONini_umol_cm2 = cACETONini_ug_cm2/170.2108
 A_cm2 = 1

{MODEL PARAMETERS}

RfETUact = 0.127674
 RfACETONact = 0.999146
 k_ETU_ACETON = 0.750562
 k_ACETONreact = 0.00228134
 F_ETU_ACETON = 1.06445
 kf_ETUreact = 0.00707701
 kb_ETUreact = 0.0934561
 k_ETUact = 0.246465

{Reservoirs}

d/dt (nETU_umol) = - J_ETU - J_ETUreact
 INIT nETU_umol = (1-RfETUact)*cETU INIT_umol_cm2 *A_cm2
 d/dt (nETUact_umol) = + J_ETUreact - J_ETUact
 INIT nETUact_umol = RfETUact*cETU INIT_umol_cm2 *A_cm2
 d/dt (nACETONact_umol) = - J_ACETON + J_ACETONreact
 INIT nACETONact_umol = RfACETONact*cACETONini_umol_cm2 *A_cm2
 d/dt (nACETONinact_umol) = + J_ACETON - J_ACETONreact
 INIT nACETONinact_umol = (1-RfACETONact)*cACETONini_umol_cm2 *A_cm2

{Flows}

J_ETU = cETU_umol_cm2*cACETONact_umol_cm2*k_ETU_ACETON
 J_ETUreact = cETU_umol_cm2*kf_ETUreact-cETUact_umol_cm2*kb_ETUreact
 J_ETUact = cETUact_umol_cm2*(k_ETUact+cACETONact_umol_cm2*k_ETU_ACETON)
 J_ACETON = cETU_umol_cm2*cACETONact_umol_cm2*k_ETU_ACETON*F_ETU_ACETON
 J_ACETONreact = k_ACETONreact*cACETONinact_umol_cm2

{Control Functions}

cACETONact_umol_cm2 = nACETONact_umol/A_cm2
 cACETONinact_umol_cm2 = nACETONinact_umol/A_cm2
 cETU_umol_cm2 = nETU_umol/A_cm2
 cETUact_umol_cm2 = nETUact_umol/A_cm2
 cETUtot_umol_cm2 = (nETU_umol+nETUact_umol)/A_cm2
 cETUtot_Rf=cETUtot_umol_cm2/cETU INIT_umol_cm2

ANEXO C: SUBMODELO DE OXIDACIÓN ABIÓTICA COMO FUE IMPLEMENTADO EN BERKELEY MADONNA 8.3.18

<pre>{BM PARAMETERS} METHOD RK4 STARTTIME = -0.01 STOPTIME = 50 DT = 0.005 {GENERAL PARAMETERS} R = 8.314 ETU_g_per_mol = 102.16 {SOIL PARAMETERS} f_mo = 0.001 f_a = 0.122 pH = 5.72852 f_w = 0.200044</pre>	<pre>{EXPERIMENTAL PARAMETERS AND FUNCTIONS} Ms_g[1] = 604.5*(1-f_w) {INDEX 1: OXIC CONDITIONS} Ms_g[2] = 602.5*(1-f_w) {INDEX 2: ANOXIC CONDITIONS} T_gradC = 20 T_gradK = T_gradC+273.15 ETUin_OX_mmol = 0.00193916 ETUin_mmol[1] = ETUin_OX_mmol ETUin_ANOX_mmol = 0.0019045 ETUin_mmol[2] = ETUin_ANOX_mmol {WATER VOLUME} INIT Vw_ml[1..2] = 1600+Ms_g[i]*f_w d/dt(Vw_ml[1..2]) = -ARRAYSUM(dVw3[*]) n = #Jtime(0) dVw[1..n] = (step(#JdVw(i),#Jtime(i))-step(#JdVw(i),#Jtime(i)+dt))/dt Vw_l[1..2] = Vw_ml[i]/1000</pre>
---	---

{SORPTION}

```
{SORPTION PARAMETERS}
c=0.41/0.05
pH_mo_Kn = 3.35514
pH_a_Kn = 1.55878e-7
ETU_pKa = 7.1
b_mo_a = 1.81829
KL_a = 5.69614e-6
KL_mo = 6.11681e-7
A_mo = 32
A_a = 0.009
E_mo = 18621.2
E_a = 1000.23

{SORPTION FUNCTIONS}
Csat_ETU_M = ((5.59864e+13*exp(-6786.36/T_gradK)+30.96*T_gradK))/ETU_g_per_mol/1000
pH_mo_Ki = c*pH_mo_Kn
pH_a_Ki = c*pH_a_Kn
b_a = pH_a_Ki/(1+10**(ETU_pKa-pH))+pH_a_Kn/(1+10**(pH-ETU_pKa))
Koc_mo = (pH_mo_Ki/(1+10**(ETU_pKa-pH))+pH_mo_Kn/(1+10**(pH-ETU_pKa)))
qs_max = b_a*(f_a+b_mo_a*f_mo)
Ss_max[1..2] = qs_max*Ms_g[i]
Kp_eq = Koc_mo*f_mo/Csat_ETU_M
p_a[1..2] = -(Vw_ml[i]*KL_a*(Csat_ETU_M+Ms_g[i]*f_mo*Koc_mo/Vw_ml[i])+ETU_total_mmol[i]+Ms_g[i]*qs_max)
S_eq_a[1..2] = -0.5*p_a[i]-0.5*sqrt((p_a[i]*p_a[i])-(4*qs_max*Ms_g[i]*ETU_total_mmol[i]))
S_eq_mo[1..2] = (ETU_total_mmol[i]-S_eq_a[i])/(Vw_ml[i]/(Kp_eq*Ms_g[i])+1)
Kd_eq_a[1..2] = S_eq_a[i]*Vw_ml[i]/((ETU_total_mmol[i]-S_eq_a[i]-S_eq_mo[i])*Ms_g[i])
v_max_mo = A_mo*exp(-E_mo/(R*T_gradK))
k_a = A_a*T_gradK*exp(-E_a/(R*T_gradK))
Kd_t[1..2] = ((S_a_mmol[i]+S_mo_mmol[i])/Ms_g[i])/(ETU_aq_mmol[i]/Vw_ml[i])

{SORPTION COMPARTMENTS}
INIT S_a_mmol[1..2] = 0
dtS_a_mmol[1..2] = k_a*(Kd_eq_a[i]*Ms_g[i]*ETU_aq_mmol[i]/Vw_ml[i]-S_a_mmol[i])
d/dt (S_a_mmol[1..2]) = dtS_a_mmol[i]

INIT S_mo_mmol[1..2] = 0
```

$$dtS_mo_mmol[1..2] = v_max_mo * Ms_g[i] * ETU_aq_mmol[i] / Vw_ml[i] * \\ (Kp_eq * ETU_aq_mmol[i] / Vw_ml[i] - S_mo_mmol[i] / Ms_g[i]) / \\ (KL_mo + (Kp_eq * ETU_aq_mmol[i] / Vw_ml[i] - S_mo_mmol[i] / Ms_g[i]))$$

$$d/dt (S_mo_mmol[1..2]) = dtS_mo_mmol[i]$$

{ABIOTIC OXIDATION}**{OXIDATION PARAMETERS}**

OHin_F_OX = 4.96808e-4	k_ox_R2 = 3.31034e-4
OH_ini_F[1] = OHin_F_OX	k_ox_R[2] = k_ox_R2
OHin_F_ANOX = 2.66993e-4	k_ox_ETU = 0.0571256
OH_ini_F[2] = OHin_F_ANOX	gamma_ox = 0.758927
OH_ini_mmol[1..2] = OH_ini_F[i] * Ms_g[i]	vmax_FE1 = 2.01376e-6
k_ox_R1 = 1.31546e-4	vmax_FE[1] = vmax_FE1
k_ox_R[1] = k_ox_R1	vmax_FE[2] = 0

{COMPARTMENTS}

INIT OH_mmol[1..2] = OH_ini_mmol[i]	
d/dt (OH_mmol[1..2]) = vmax_FE[i] * Ms_g[i] * f_a	{FORMATION}
- k_ox_ETU * gamma_ox * OH_mM[i] * gamma_ox * ETU_mM[i] * Vw_l[i]	{ETU OXIDATION}
- k_ox_R[i] * OH_mM[i] * Ms_g[i] * Vw_l[i]	{ELSE OXIDATION}
- OH_mmol[i] * ARRAYSUM(dVw[*]) / Vw_ml[i]	{SAMPLING}
OH_mM[1..2] = OH_mmol[i] / Vw_l[i]	

{ETU COMPARTMENT}

INIT ETU_aq_mmol[1..2] = ETUin_mmol[i]	
dETU_aq_mmol[1..2] = - ETU_aq_mmol[i] * ARRAYSUM(dVw[*]) / Vw_ml[i]	{SAMPLING}
- dtS_a_mmol[i]	{ADSORPTION}
- dtS_mo_mmol[i]	{PARTITIONING}
- k_ox_ETU * OH_mM[i] * gamma_ox * ETU_mM[i] * Vw_l[i]	{ABIOTIC OXIDATION}
d/dt(ETU_aq_mmol[1..2]) = dETU_aq_mmol[i]	
ETU_mM[1..2] = ETU_aq_mmol[i] / Vw_l[i]	
ETU_total_mmol[1..2] = ETU_aq_mmol[i] + S_a_mmol[i] + S_mo_mmol[i]	
ETU_OX_mM = ETU_mM[1]	
ETU_ANOX_mM = ETU_mM[2]	

{FIRST-ORDER FIT}

ETUin_1O_mmol[1] = 0.00184465
ETUin_1O_mmol[2] = 0.00179619
k_ETU_1O[1] = 0.00660822
k_ETU_1O[2] = 0.00218121

INIT ETU_1O_mM[1..2] = ETUin_mmol[i] / Vw_l[i]
d/dt (ETU_1O_mM[1..2]) = -k_ETU_1O[i] * ETU_1O_mM[i]

ANEXO D: SUBMODELO DE DEGRADACIÓN BIÓTICA COMO FUE IMPLEMENTADO EN BERKELEY MADONNA 8.3.18

```

{BM PARAMETERS}
METHOD RK4
STARTTIME = -0.01
STOPTIME = 70
DT = 0.01

{GENERAL
PARAMETERS}
R = 8.314
ETU_g_per_mol =
102.16

{SOIL PARAMETERS}
f_mo = 0.001
f_a = 0.122
pH = 5.72852
f_w = 0.200044

{EXPERIMENTAL PARAMETERS AND FUNCTIONS}
Ms_g = 606*(1-f_w)
Vp_ml = Ms_g*f_w
T_gradC = 20
T_gradK = T_gradC+273.15
ETUin_mmol = 0.00192545

{WATER VOLUME}
n = #J301_time(0)
dVw[1..n] = (step(#J301_dVw(i),#J301_time(i))-
step(#J301_dVw(i),#J301_time(i)+dt))/dt
dVw_ml = ARRAYSUM(dVw[*])

INIT Vw_ml = 1600 + Vp_ml
d/dt(Vw_ml) = -dVw_ml
Vw_l = Vw_ml/1000

{SORPTION}

{SORPTION PARAMETERS}
c = 0.41/0.05
pH_mo_Kn = 3.35514
pH_a_Kn = 1.55878e-7
ETU_pKa = 7.1
b_mo_a = 1.81829
KL_a = 5.69614e-6
KL_mo = 6.11681e-7
A_mo = 32
A_a = 0.009
E_mo = 18621.2
E_a = 1000.23

{SORPTION FUNCTIONS}
Csat_ETU_M = ((5.59864e+13*exp(-6786.36/T_gradK)+30.96*T_gradK))/ETU_g_per_mol/1000
pH_mo_Ki = c*pH_mo_Kn
pH_a_Ki = c*pH_a_Kn
b_a = pH_a_Ki/(1+10**(ETU_pKa-pH))+pH_a_Kn/(1+10**(pH-ETU_pKa))
Koc_mo = (pH_mo_Ki/(1+10**(ETU_pKa-pH))+pH_mo_Kn/(1+10**(pH-ETU_pKa)))
qs_max = b_a*(f_a+b_mo_a*f_mo)
Ss_max = qs_max*Ms_g
Kp_eq = Koc_mo*f_mo/Csat_ETU_M
p_a = -(Vw_ml*KL_a*(Csat_ETU_M+Ms_g*f_mo*Koc_mo/Vw_ml)+ETU_total_mmol+Ms_g*qs_max)
S_eq_a = -0.5*p_a-0.5*sqrt((p_a*p_a)-(4*qs_max*Ms_g*ETU_total_mmol))
S_eq_mo = (ETU_total_mmol-S_eq_a)/(Vw_ml/(Kp_eq*Ms_g)+1)
Kd_eq_a = S_eq_a*Vw_ml/((ETU_total_mmol-S_eq_a-S_eq_mo)*Ms_g)
v_max_mo = A_mo*exp(-E_mo/(R*T_gradK))
k_a = A_a*T_gradK*exp(-E_a/(R*T_gradK))
Kd_t = ((S_a_mmol+S_mo_mmol)/Ms_g)/(ETU_aq_mmol/Vw_ml)

{SORPTION COMPARTMENTS}
INIT S_a_mmol = 0
dtS_a_mmol = k_a*(Kd_eq_a*Ms_g*ETU_aq_mmol/Vw_ml-S_a_mmol)
d/dt (S_a_mmol) = dtS_a_mmol

INIT S_mo_mmol = 0

```

$$dtS_{mo_mmol} = v_{max_mo} * Ms_g * ETU_{aq_mmol} / Vw_ml * (Kp_eq * ETU_{aq_mmol} / Vw_ml - S_{mo_mmol} / Ms_g) / (KL_{mo} + (Kp_eq * ETU_{aq_mmol} / Vw_ml - S_{mo_mmol} / Ms_g))$$

$$d/dt (S_{mo_mmol}) = dtS_{mo_mmol}$$

{ABIOTIC OXIDATION}**{OXIDATION PARAMETERS}**

$$OHin_F = 4.96808e-4$$

$$OH_ini_mmol = OHin_F * Ms_g$$

$$k_{ox_R} = 1.31546e-4$$

$$k_{ox_ETU} = 0.0571256$$

$$\gamma_{ox} = 0.758927$$

$$vmax_FE = 2.01376e-6$$

{COMPARTMENTS}

$$INIT\ OH_mmol = OH_ini_mmol$$

$$d/dt (OH_mmol) = vmax_FE * Ms_g * f_a$$

$$- k_{ox_ETU} * \gamma_{ox} * OH_mM * \gamma_{ox} * ETU_mM * Vw_l$$

$$- k_{ox_R} * OH_mM * Ms_g * Vw_l$$

$$- OH_mmol * dVw_ml / Vw_ml$$

{FORMATION}

{ETU OXIDATION}

{ELSE OXIDATION}

{SAMPLING}

$$OH_mM = OH_mmol / Vw_l$$

{BIODEGRADATION}**{ORGANIC MATTER AS SUSTRATE}**

$$mue_mo = 5.66861$$

$$K_mo = 0.0313539$$

{ETU AS SUSTRATE}

$$mue_ETU = 0.738777$$

$$K_ETU = 2.03484e-4$$

$$\gamma_{ETU} = 8.79527e-7$$

{DEATH}

$$d = 5.58625e-5$$

$$\beta = 95398.7$$

{MICROBIAL ACTIVITY}

$$INIT\ m = Ms_g / \beta * (mue_mo / d * f_mo / (K_mo + f_mo) - 1)$$

$$dm_mo = m * mue_mo * f_mo / (K_mo + f_mo)$$

$$dm_ETU = m * mue_ETU * ETU_mM / (K_ETU + ETU_mM)$$

$$dm_d = m * d * (1 + \beta * m / Ms_g)$$

$$d/dt(m) = dm_mo + dm_ETU - dm_d$$

{GROWTH ON SOM}

{GROWTH ON ETU}

{DEATH}

{ETU COMPARTMENT}

$$INIT\ ETU_{aq_mmol} = ETUin_mmol$$

$$dETU_{aq_mmol} = - ETU_{aq_mmol} * dVw_ml / Vw_ml$$

$$- dtS_a_mmol$$

$$- dtS_mo_mmol$$

$$- k_{ox_ETU} * OH_mM * \gamma_{ox} * ETU_mM * Vw_l$$

$$- m * \gamma_{ETU} * mue_ETU * ETU_mM / (K_ETU + ETU_mM)$$

{SAMPLING}

{ADSORPTION}

{PARTITIONING}

{ABIOTIC OXIDATION}

{BIODEGRADATION}

$$d/dt(ETU_{aq_mmol}) = dETU_{aq_mmol}$$

$$ETU_mM = ETU_{aq_mmol} / Vw_l$$

$$ETU_total_mmol = ETU_{aq_mmol} + S_a_mmol + S_mo_mmol$$

{FIRST-ORDER FIT}

$$ETUin_1O_mM = 0.00115$$

$$k_{ETU_1O} = 0.041837$$

$$INIT\ ETU_1O_mM = ETUin_1O_mM$$

$$d/dt (ETU_1O_mM) = -k_{ETU_1O} * ETU_1O_mM$$