

TESIS DOCTORAL

ESTUDIO DE LA MOVILIZACION DE LAS
MOLECULAS DE $p-p'$ -DDT MARCADAS CON
CARBONO -14 , A TRAVES DE DIFERENTES
INTERFASES

JOSE MARIANO RUIZ DE ALMODOVAR RIVERA

2/100

R: 24-596

ESTUDIO DE LA MOVILIZACION DE LAS MOLECULAS DE p-p' -DDT MAR
CADAS CON CARBONO-14, A TRAVES DE DIFERENTES INTERFASES

Visado en Granada a
14 de febrero de 1974

DIRECTORES DE LA TESIS:



Prof. Dr. D. Juan de Dios
López González, Catedrático
y Jefe del Departamento de
Química Inorgánica, de la
Facultad de Ciencias de la
Universidad de Granada.

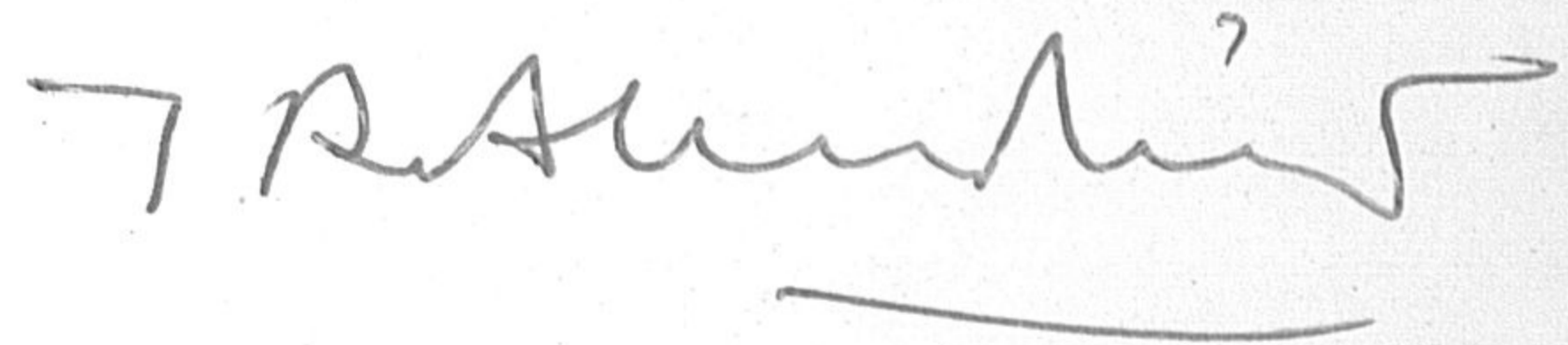


y, Dr. D. Cecilio González
Gómez, Catedrático
Contratado de Radioquímica
y Colaborador Científico
del Consejo Superior de
Investigaciones Científicas.



Trabajo presentado para aspirar al Grado de DOCTOR EN CIENCIAS

Granada, 14 de febrero de 1974.



Firmado: José Mariano Ruiz de Almodóvar Rivera, Licenciado en Ciencias, Sección de Químicas.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
ENTRADA

Fecha 16 FEB. 1974

Número J. 413

A mis padres

A M^ª. Carmen y Javier

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento al Prof. Dr. D. Juan de Dios López González, sin cuya acertada dirección, continuos consejos y estímulos no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

También quiero agradecer su valiosa dirección al Dr. D. Cecilio González Gómez, así como la colaboración de todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica.

Especialmente agradezco a mis compañeros de la Sección de Radioquímica su constante ayuda.

He de expresar, así mismo, mi gratitud a las señoritas Purita Vilchez Camecho y Conchita Díaz Chaves por el interés y eficiencia mostrados en los trabajos mecanográficos relativos a la confección de la Tesis.

I N D I C E

	<u>Pag.</u>
1.- <u>INTRODUCCION</u>	1
2.- <u>MATERIALES UTILIZADOS</u>	31
2.1.- p-p'-DDT.....	31
2.2.- COMPUESTOS MARCADOS CON ¹⁴ C.....	31
2.2.1. DDT- ¹⁴ C.....	31
2.2.2. Glucosa- ¹⁴ C.....	33
2.2.3. Patrones de Carbono-14 para calibrado del espectrómetro de centelleo líqui- do.....	33
2.3.- SILICA-GEL.....	34
2.4.- CROMATOFOLIOS DE SILICA-GEL SOBRE SOPORTE DE ALUMINIO.....	34
2.5.- CLORURO SODICO.....	34
2.6.- VERMICULITA.....	35
2.7.- ACETATOS.....	35
2.8.- RESINAS CAMBIADORAS.....	35
2.9.- DISOLVENTES UTILIZADOS.....	36
2.10.- SOLUTOS PRIMARIOS Y SECUNDARIOS EN CENTE- LLEO.....	36

	<u>Paq.</u>
3.- <u>APARATOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES</u>	39
3.1.- DETECTOR GEIGER-MÜLLER.....	39
3.2.- PLANCHETAS UTILIZADAS PARA LAS MEDIDAS....	43
3.3.- ESPECTROMETRO DE CENTELLEO LIQUIDO.....	43
3.3.1. Tubos fotomultiplicadores.....	45
3.3.2. Canáles energéticos.....	46
3.3.3. Sistema automático de medida.....	47
3.4.- DETERMINACION DEL PUNTO DE BALANCE PARA EL ISOTOPO CARBONO-14.....	52
3.5.- ESPECTRO ENERGETICO DEL CARBONO-14.....	52
3.6.- EL MEDIO CENTELLEADOR LIQUIDO.....	54
3.7.- EXTINCION O QUENCHING.....	58
3.8.- PROCEDIMIENTOS UTILIZADOS PARA CORREGIR EL QUENCHING.....	63
3.8.1. Método de relación de canales inter nos.....	63
3.8.2. Método de relación de canales exter nos.....	66
3.9.- EXPERIENCIAS PARA EL ESTUDIO DE LA VOLATI- LIDAD DEL p-p'-DDT.....	75
3.9.1. Estudio de la interfase agua-aire..	75
3.9.2. Determinación de la eficiencia del contador Geiger-Müller.....	77

	<u>Pág.</u>
3.9.3. Retención sobre sílica-gel del DDT vola- tilizado.....	78
3.9.3.1. Experiencias con sílica-gel so- bre soporte de vidrio.....	78
3.9.3.2. Experiencias con sílica-gel so- bre soporte de aluminio.....	80
3.9.4. Retención con tolueno del DDT- ¹⁴ C vola- tilizado a partir de un medio acuoso, - en función del tiempo.....	81
3.9.4.1. Influencia de la concentración del p-p'-DDT en la disolución acuosa sobre la volatilización de este compuesto.....	87
3.9.4.2. Influencia de la presencia de un electrolito en la disolución acuosa del p-p'-DDT sobre el - fenómeno de volatilización de este compuesto.....	88
3.9.5. Volatilidad, en medio acuoso, del DDT - retenido sobre vermiculita homoiónica -	89
3.9.5.1. Obtención de la fracción arci- lla.....	89

	<u>pag.</u>
3.9.5.2. Preparación de muestras homoiónicas.....	91
3.9.5.3. Determinación de la superficie específica de las muestras homoiónicas	92
3.9.5.4. Experiencias realizadas sobre la volatilidad, en medio acuoso del p-p'-DDT retenido sobre vermiculitas homoiónicas.....	93
4.- <u>RESULTADOS OBTENIDOS</u>	101
4.1.- ESTUDIO DE LA INTERFASE AGUA-AIRE.....	101
4.1.1. Determinación de la eficiencia del contador Geiger-Müller.....	104
4.2.- RETENCION DE DDT SOBRE SILICA-GEL.....	105
4.2.1. Experiencias con sílica-gel sobre placas de vidrio.....	105
4.2.2. Experiencias con sílica-gel sobre soportes de aluminio.....	110
4.3.- RETENCIÓN CON TOLUENO DEL p-p'-DDT- ¹⁴ C VOLATILIZADO A PARTIR DE UN MEDIO ACUOSO, EN FUNCION DEL TIEMPO.....	115

	<u>Pag.</u>
4.3.1. Influencia de la concentración de p-p'- -DDT en disolución acuosa, sobre la vo- latilización de este compuesto.....	115
4.3.2. Influencia de la presencia de un elec- trolito en la disolución acuosa de p-p'- -DDT sobre el fenómeno de volatiliza- ción de este compuesto.....	129
4.4.- VOLATILIZACION EN MEDIO ACUOSO, DEL DDT RETENI DO SOBRE VERMICULITA COLOIDAL HOMOICNICA.....	138
5.- <u>DISCUSION DE RESULTADOS</u>	153
6.- <u>CONCLUSIONES</u>	213
7.- <u>BIBLIOGRAFIA</u>	219

1.- INTRODUCCION

I.- I N T R O D U C C I O N

Sabido es que los progresos alcanzados en la Agricultura son, en gran parte, debidos a la utilización de productos químicos, tales como plaguicidas ó fertilizantes. El conocimiento de la actividad biológica de esos productos ha ido haciendo que su empleo fuese cada día más específico, facilitando y aumentando el rendimiento de los cultivos agrícolas.

Sin embargo, el empleo inadecuado de estos compuestos ha creado graves problemas al alterar de manera sustancial el equilibrio biológico. Es un hecho cierto - que, poco a poco, se van acumulando enormes cantidades de sustancias altamente tóxicas en la corteza terrestre y - que sólo parte de ellas se consume cumpliendo su finalidad. Es de gran interés el conocimiento de lo que le ocurre a las porciones de estas sustancias no consumidas adecuadamente.

En 1962, Rachel Carson publicó su libro "Silent Spring" presentando un mundo desolador y desolado: sin pájaros, sin peces, sin árboles y con la población humana en avanzado estado de intoxicación. Al atribuir al uso incontrolado de los plaguicidas esta posible destrucción progresiva de la biosfera, movilizó la opinión pública en el sentido de fomentar la investigación hacia un exhaustivo conocimiento de las propiedades físico-químicas y bioquímicas de los compuestos químicos utilizados en la agricultura. A partir de entonces, son innumerables los trabajos de investigación aparecidos en las publicaciones técnicas de todo el mundo, encaminados a orientar de forma científica el empleo de estos compuestos, aportando toda clase de datos capaces de esclarecer sus propiedades, y, sobre la base de este conocimiento, indicar las condiciones en que tales productos pueden o no ser utilizados.

Uno de los insecticidas de empleo más extenso es el p-p'-DDT y su comportamiento ha sido ampliamente estudiado por numerosos investigadores.

El presente trabajo constituye una continuación de los ya realizados en el Departamento de Química Inorgánica, dentro de la línea de investigación sobre "Estudio -

de las interacciones físico-químicas de distintas moléculas de plaguicidas, con los componentes minerales del suelo" . Con ello pretendemos completar los estudios anteriores aportando un nuevo dato: Movilización por volatilización de las moléculas del p-p'-DDT. Para conseguirlo se han ideado distintos sistemas experimentales capaces de observar y medir este fenómeno de forma satisfactoria.

Encuadrándonos un poco en el objeto de este trabajo analizaremos la información bibliográfica recopilada, haciendo la siguiente clasificación:

- a) Solubilidad en agua del p-p'-DDT.
- b) Contaminación del medio ambiente por el p-p'-DDT residual
- c) Interacciones físico-químicas del p-p'-DDT con el suelo (adsorción, persistencia, difusión, movilización, catálisis...).

a).- SOLUBILIDAD EN AGUA DEL p-p'-DDT

En principio podríamos pensar que el camino lógico que siguen las moléculas del insecticida, tóxicamente aplicado sobre los suelos de cultivo, para desaparecer al cabo de un cierto tiempo de los lugares en los que ha sido usado, sería por solubilización del compuesto en el agua - procedente de lluvias o riegos. De aquí, la importancia que tiene el conocimiento de la solubilidad de este compuesto en agua. Los datos encontrados en la bibliografía son muy poco coherentes; citamos en orden creciente de magnitud, algunos de los valores de solubilidad en agua del p-p'-DDT encontrados por diversos investigadores:

WEST and CAMPBELL	(1)	"Prácticamente insoluble"
RICHARD and CUTKOMP	(2)	0,0002-0,001 p.p.m. a 15°C
BOWMAN M.C. et al.	(3)	0,0012 p.p.m. a 25°C
DIGGAR J.D. et al.	(4)	0,0017 p.p.m. a 25°C
BABERS F.H.	(5)	0,0374 p.p.m. a 25°C
ROEDER and WEIANT	(6)	0,01-0,1 p.p.m. a 25°C
ALLESSANDRINI M.E.	(7)	0,1 p.p.m. a 25°C
GAUVADAN and POUSSEL	(8)	0,1 p.p.m. a 18°C
NEAL et al.	(9)	1 p.p.m. a temp. ambte.

El simple análisis de estos datos conduce a confusión impidiéndonos aclarar el comportamiento del p-p'-DDT en medio acuoso.

b).- CONTAMINACION DEL MEDIO AMBIENTE POR p-p'-DDT RESIDUAL

Numerosos trabajos de investigación han sido realizados para determinar residuos de insecticidas clorados en sistemas tanto biológicos como inorgánicos.

Se han puesto a punto distintos métodos y técnicas, como por ejemplo la adsorción sobre carbón activo y la extracción con disolventes para separar los plaguicidas del agua (10).

Muchos autores han utilizado extracciones líquido-líquido para la determinación de concentraciones de plaguicidas en agua, habiéndose comprobado (11) que los disolventes densos como Cl_4C , CHCl_3 , CH_2Cl_2 no son recomendables por su tendencia a formar emulsiones con el agua y por su alta solubilidad relativa en la misma.

Para realizar las extracciones de los insecticidas son usados, entre otros, pentano (11), benceno (12-17),

éter de petróleo- Et_2O (1:1) (18) y éter de petróleo (19). Mediante estos u otros procedimientos se han encontrado residuos contaminantes de DDT en aguas (10, 19-32), en manantiales situados a 4.000 pies de altitud y alejados 30 millas de los lugares en los que el insecticida fue aplicado (26), e incluso en los hielos de las regiones antárticas (33). Se han encontrado cantidades muy variables de residuos en las aguas analizadas pero que en ocasiones (25) superan a los valores máximos permitidos.

S. Ya. Nairhtein (34) determina el contenido en DDT de aguas y lodos de los pantanos de Ucrania observando concentraciones de 15 mg/kg, y 1,4 mg/kg y se muestra contrario a la utilización del DDT al considerar su persistencia y su acción acumulativa.

Se han encontrado residuos de DDT en el aire (35-38), se han descubierto restos de DDT en peces (39,40), se han estudiado los efectos que sobre ellos produce (23, 41-43) la absorción, el metabolismo y la eliminación de DDT en peces alimentados con dietas contaminadas de DDT- ^{14}C (44 - 45) y las variaciones biológicas de la susceptibilidad del pescado y los invertebrados acuáticos a este compuesto (46).

En la información bibliográfica hemos encontrado trabajos en los que se estudia la contaminación por residuos de DDT en distintos vegetales cultivados en suelos que fueron tratados con el insecticida, por ejemplo, en patatas (47), guisantes (48) tomates (49), espinacas (50) - habas (51-53), cacahuetes (52-55), nabos (54, 56), tabaco (51, 55), alfalfa (57, 58) y maíz (59).

Se ha estudiado también la degradación del DDT durante la fermentación de las uvas y su solubilidad en vino (60).

Otras investigaciones se refieren al metabolismo del DDT por diatomeas de agua fresca (61); la conversión de DDT a DDD por aerobacter aerogenes (62) y por el jugo intestinal de bovinos (63); el metabolismo "in vitro" de DDT-¹⁴C por bacterias intestinales y protozoos (64); la degradación microbiana de distintos metabolitos del DDT a dióxido de carbono, cloruro de hidrógeno y agua (65); el efecto del DDT sobre el RNA y la síntesis de proteínas en fracciones subcelulares (66); el metabolismo de los isómeros o-p' y p-p' del DDT en microorganismos intestinales (67);

la interacción del compuesto con la microflora gastrointestinal de la rata (68); y el efecto del plaguicida sobre la ecología intestinal y la velocidad de respiración de los novillos (69).

Como una muestra de las investigaciones realizadas sobre las interacciones del DDT y sus análogos con insectos a los cuales van fundamentalmente dirigidos, citamos unos trabajos en los que se estudian los efectos de estos compuestos sobre la cucaracha (70), moscas (71) y la separación y purificación de enzimas degradantes del DDT a partir del piojo del cuerpo humano (72). Se han localizado residuos de DDT en lombrices de tierra asociadas a suelos contaminados con el pesticida (73).

La demostrada toxicidad del DDT frente a los animales, hace que se promuevan trabajos sobre su peligrosidad relativa a los pájaros (74, 75) y los efectos que origina a las poblaciones animales la polución del DDT en el medio ambiente (76). Se ha estudiado la persistencia de este compuesto en liebres y visones (77), y su retención en tejidos de los perros (78); la toxicidad (79) el transporte y el metabolismo del DDT en ratones (80);

el efecto del carbón activado sobre la eliminación de plaguicidas clorados en ratas y vacunos (81); así como la penetración del insecticida a través de la piel de la rata (82). Se encuentran también residuos de DDT en la grasa de los pingüinos de las regiones árticas y, así mismo, en huevos de gallina (83, 84) y tejidos animales (85).

Ha sido estudiada la acumulación de DDT en mantequilla (86) y en el hígado y la sangre de los bovinos (87), demostrándose que la acumulación de este compuesto, ocasiona un descenso en el nivel de carotenos y Vitamina A del organismo animal, cuando es alimentado con forrajes tratados con el insecticida en cuestión.

Mediante técnicas de cromatografía de gases y de espectrometría de masas se han descubierto restos de insecticidas clorados, entre ellos el DDT, en tejidos humanos (88) y en leche humana (89). Por análisis de muestras procedentes de autopsias y biopsias de habitantes de Estados Unidos, en el organismo humano se ha encontrado un nivel medio de 4 a 8 p.p.m. de DDT acumulado (90). Análogos estudios se han realizado con habitantes de la India (91) y de Israel (92), hallándose cantidades comparables.

Se ha estudiado también la absorción, el almacenamiento y la conversión metabólica del DDT ingerido por el hombre (93).

c).- INTERACCIONES FISICO-QUIMICAS DEL DDT CON EL SUELO

Hemos considerado de interés la recopilación de suficiente información bibliográfica que nos permita conocer el comportamiento general del DDT en el suelo. Por este motivo hemos localizado artículos en los que se estudia la contaminación del suelo por insecticidas, entre ellos el DDT (94), la distribución de este compuesto en arcilla negra de Houston (95) y en suelos pantanosos (96), los residuos de distintos plaguicidas organoclorados en terrenos y suelos agrícolas de Ontario (97) y en terrenos de bosque y suelos de Oregon después de pulverizaciones aéreas (98), el movimiento de plaguicidas en el suelo (99), la absorción de DDT por suelos, por fracciones coloidales de los mismos y por materiales biológicos (100).

W.D. Guenzi y W.E. Beard (101) estudian la degradación anaerobia de DDT a DDD en el suelo y, después

de una incubación de 2 a 4 semanas extraen el compuesto aplicado y realizan una separación cromatográfica en capa fina, detectando DDT y siete productos de descomposiición, de los cuales el producto de degradación fundamental es el DDD, siendo los niveles de los otros progductos solamente de trazas. No detectan degradación de DDT en suelos estériles y recuperan al final de sus experiencias solo el 57% de la cantidad de DDT puesta inicialmente; no habiendo sido encontrados productos volátiles, sugieren la posibilidad de que queden metabolitos solubles en el agua, los cuales no identifican.

Lichtenstein y colaboradores han estudiado la persistencia en los suelos del DDT y de otros plaguicidas relacionados con él (102).

De sus investigaciones puede deducirse que el 32,5% del p-p'-DDT aplicado se pierde en el primer año -de cultivo y que la velocidad de descomposición (quími-ca o microbiana) de estos compuestos en los suelos de -cultivo o su desaparición por volatilización ó solubiliización se produce a velocidad relativamente baja.

Desde el año 1963, el Departamento de Química Inorgánica de esta Facultad de Ciencias, viene desarrollando una línea de trabajo encaminada a esclarecer la interacción de las moléculas orgánicas de algunas sustancias, utilizadas comúnmente como insecticidas o herbicidas, con los componentes minerales del suelo. En este sentido, y en lo que se refiere al DDT, se ha estudiado el proceso de difusión del DDT en Bentonitas homoiónicas ácidas y sódicas (103, 104) y en vermiculitas homoiónicas ácidas y sódicas (105). En estos trabajos se describe un sistema experimental que permite estudiar los procesos de difusión de moléculas retenidas sobre la superficie de las partículas de diferentes sólidos.

El sistema utilizado ha permitido determinar los coeficientes de difusión, que resultan ser del orden de 10^{-7} cm²/seg., así como las energías de activación, cuyos valores están comprendidos entre 4 y 17,4 Kcal/mol.

En otras publicaciones se describen distintas técnicas físico-químicas y analíticas para la determi-

nación de cantidades o microcantidades de plaguicidas - (106-108) y, aplicando estos procedimientos, se estudia - la descomposición de DDT a DDE en la difusión de DDT so- bre arcillas homoiónicas (109); la movilización por el agua del DDT retenido por arcillas homoiónicas (110); - la retención de DDT y DDE sobre gel de sílice (111), ben- tonita (112) y vermiculita (113); la descomposición ca- talítica del DDT por acción de algunos óxidos metálicos (144); y la cinética de adsorción del DDT sobre vermicu- lita homoiónica sódica (115).

Un análisis detenido de la bibliografía ex- puesta hasta ahora nos pone de manifiesto que hay una - serie de extremos relacionados con el insecticida p-p'- DDT que son de gran importancia; de entre ellos hemos - seleccionado los siguientes puntos:

- a) El comportamiento del DDT en disolución acuosa como un aspecto de interés a estudiar.
- b) El evidente alcance de la contaminación por DDT de - todos los sistemas, tando biológicos como inorgánicos
- c) La persistencia y acumulación del DDT en suelos de cultivo.

d) Y, en contradicción con el punto anterior, una extraordinaria movilidad del compuesto, ya que se encuentran restos de él en todos los lugares de la esfera terrestre, incluso en zonas apartadas (p. ej. en las regiones antárticas (33) en las que nunca había sido usado).

Frank H. Babers (5), determinando radioquímicamente la solubilidad del DDT en agua, observó una apreciable volatilidad de este compuesto, cuando las muestras preparadas para medidas radioquímicas en un contador proporcional eran de pequeñísimo espesor (mg/cm^2) y de alta actividad específica en peso; basándose en el principio de la dilución, agregó a las muestra radiactivas, una cantidad importante (1 mg) de DDT inactivo y con ello consiguió que la observación del fenómeno fuera despreciable, al disminuir enormemente la relación de moléculas de DDT marcadas frente a la cantidad de DDT inactivo.

M.C. Bowman y colaboradores (116), estudiando el comportamiento del DDT en medio acuoso, encuentran que esta sustancia muestra una sorprendente afini

dad por el vidrio, el aluminio y el papel, de tal forma que si se prepara una suspensión de DDT en agua en un recipiente cualquiera, al cabo de pocos minutos la concentración de DDT pasa a ser mucho más baja que su valor original, al depositarse el insecticida en las paredes del recipiente. Encuentran también que, cantidades apreciables de DDT procedentes de suspensiones del mismo en agua en proporción de 0,01 p.p.m., se pierden por volatilización en un período de 24 horas.

Se han estudiado las presiones de vapor del DDT y compuestos relacionados (117). C.P. Lloyd-Jones (118) ha determinado experimentalmente la velocidad de evaporación de DDT a partir del compuesto uniformemente marcado con ^{14}C en los núcleos fenilos. Para ello, sobre planchetas de aluminio ($3,8 \text{ cm}^2$) agregan DDT procedente de una disolución en alcohol etílico hasta conseguir por evaporación del disolvente un depósito inicial de $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Las muestras son analizadas radioquímicamente con un contador Geiger-Müller de ventana terminal y, al cabo de 15 días, la actividad inicial (180 c.p.s.) se reduce a sólo 10 c.p.s. Así mismo, descubre una cierta contaminación en el castillete de plomo y en la ven-

tana del contador por el aumento del fondo propio del - detector. Realiza estas mismas experiencias a distintas temperaturas; estudia el efecto de una corriente forzada de aire sobre la velocidad de evaporación de DDT y - determina, por cromatografía en capa fina que el compuesto volátil es el mismo p-p'-DDT aplicado inicialmente - sobre las planchetas. Extrapola sus experiencias a una escala de aplicación del pesticida en el campo y deduce unas velocidades de evaporación de 2 libras/acre.año en verano y 0,3 libras/acre.año en invierno. Hemos de hacer notar que el autor no tiene en cuenta, aparentemente, la retención de DDT en el suelo, la posible descomposición del pesticida, ni tampoco su movilización con el agua y la codestilación con ella.

La indudable importancia de la volatilización del DDT, impulsa a los investigadores a trabajar sobre el tema y encontramos trabajos en los que se estudia el comportamiento del DDT, junto con otros insecticidas, - en distintos tipos de suelos arcillosos (119), utilizando la técnica de cromatografía de gases para análisis - de muestras. Con posterioridad al tratamiento del sistema suelo-insecticida, se realiza una extracción con hexano

acetona (4:1) y de forma indirecta, por diferencia a la cantidad añadida, se determinan las posibles pérdidas por volatilización de los insecticidas. Los autores utilizan recipientes cerrados para el tratamiento del sistema, siendo la temperatura de trabajo $45 \pm 1^\circ\text{C}$. Encuentran que los suelos saturados de humedad favorecen la volatilización del DDT, al registrarse porcentajes de recuperación de los pesticidas menores que cuando el suelo arcilloso estaba seco.

También se ha estudiado la influencia de los coloides orgánicos sobre la volatilidad de los insecticidas (120), realizándose sobre las preparaciones (disolución de insecticida más suspensión coloidal en n-hexano llevado a sequedad) tratamientos térmicos, al cabo de los cuales, se observan los porcentajes de recuperación de los compuestos adicionados. Los resultados indican que las interacciones plaguicida-coloides orgánicos disminuyen la volatilidad de aquellos.

E.P. Lichtenstein y K.R. Schultz (121) estudian la volatilización de insecticidas clorados, a partir de distintos sustratos, en el período de tiempo de 24 ho

ras. Las experiencias las realizan tratando distintos_ soportes (bolas de vidrio de 150 μ de diámetro, agua y tierra de suelos pantanosos) con diferentes plaguici-- das, entre ellos el DDT; para determinar la volatiliza_ ción de los compuestos, introducen las muestras trata-- das con el plaguicida en matraces provistos de tapón - esmerilado e introducen dentro de ellos una trampa, que consiste en un tubito de vidrio relleno con lana de bo_ rosilicato tratada con un aceite vegetal en n-hexano . Una vez colocada la trampa dentro del matraz, se sella_ la junta con ácido fosfórico y se cubre el extremo su- perior con una hoja de papel de aluminio. Los erlenme- yer se someten a agitación mecánica en un baño termos- tático a la temperatura de 30°C, siendo el tiempo de incubación de 24 horas, al cabo de las cuales, se extraen con n-hexano los vapores retenidos en las trampas y - se someten a análisis por cromatografía de gases y por técnicas de centelleo líquido. Observan mayores porcen_ tajos de insecticidas volatilizados a partir del agua que a partir de los suelos; concretamente, para el DDT el porcentaje de volatilización desde agua es aproxima_ damente un 0,9%, mientras que a partir del suelo es de un 0,08%. La adición de algas, detergentes ó arcillas_

al agua, reducen la volatilización del insecticida. Señalamos que, por una parte, los autores no aportan datos sobre la cinética del proceso de volatilización de DDT y, por otra, que utilizan para su estudio un sistema relativamente estático, que favorece la saturación, por los plaguicidas, del interior de las celdas de tratamiento.

M.S. Quraishi (122), estudia la volatilización del DDT y algunos compuestos relacionados con él, cuando estas sustancias son aplicadas en películas muy delgadas sobre superficies. Los insecticidas se agregan tópicamente a cutículas de insectos y sobre planchetas de aluminio.

Por otra parte, la presencia de coloides (123) en las aguas parece causar, en gran magnitud, la adsorción y concentración del DDT disuelto en ellas. Estos coloides suelen aparecer con carga electrostática negativa, por la asociación de materiales orgánicos al hidróxido férrico y se piensa que en la naturaleza, dichos coloides desaparecen por precipitación, la cual está favorecida por los cambios de pH, por la presencia de pequeñas cantidades de compuestos de hierro, por sustan--

cias reductoras o por elevadas concentraciones salinas. Por tanto, parece probable que estos coloides se sedimenten en las profundidades del océano.

G.M. Woodwell y colaboradores (124) atribuyen a cuatro mecanismos la desaparición de residuos de DDT de los suelos: a) Volatilización (incluyendo pérdidas de pequeñas partículas por causa de la erosión del viento); b) Separación del producto adsorbido por los cultivos cuando estos se cosechan; c) arrastre o disolución por las aguas de lluvia o riego; y d) degradación (química o microbiana). Estos autores, a pesar de la escasez de datos que existen sobre el proceso de volatilización del insecticida, consideran dicho proceso como el más importante ó como el que, a la larga, contribuye más a la eliminación de la sustancia contaminante, y, para justificarlo, a partir de la presión de vapor del DDT determinan la capacidad de almacenamiento, hasta la saturación de la atmósfera, que, siguiendo a los autores, es del orden de 10^{22} g., o sea, mucho mayor en magnitud que la cantidad del citado insecticida producida hasta ahora en el mundo. Al considerar que los residuos

de DDT se asocian fácilmente con las partículas materiales suspendidas en el aire, llegan a la conclusión de - que la atmósfera puede almacenar una cantidad enormemente mayor que la deducida anteriormente y que por tanto, ella debe constituir el mejor camino para el transporte del insecticida.

Los residuos de DDT se separan de la atmósfera arrastrados por el agua de las lluvias o por difusión en la interfase agua-mar. En los mares, los residuos de DDT son adsorbidos por la materia orgánica y la sedimentación de ella, arrastra al DDT a las zonas más profundas.

A partir de estos supuestos y considerando las cantidades del plaguicida producidas en todo el mundo , los autores proponen un modelo matemático sobre la circulación del DDT en la biosfera, deduciendo los tiempos de residencia media en cada uno de los lugares (suelo, aire, mar) implicados. Más adelante, en semejanza a lo expuesto por R. Carson (125), revisan e indican distintos trabajos en los que el insecticida perjudica, por -

su abuso, a algunas especies de organismos vivientes y afirman que sólo la fortuna ha protegido parcialmente de este compuesto al hombre y a la mayor parte de los organismos superiores, al no alcanzarse en la biosfera concentraciones capaces de interaccionar de una forma evidentemente tóxica contra ellos, aunque resulten, aquellos, indirectamente perjudicados.

El artículo de G.M. Woodwell y colaboradores aquí expuesto (124) fue objeto de polémica y en este sentido C.A. Stewart Jr. (126), después de preguntarse sobre la validez del modelo propuesto y sobre las bases en las que está establecido, pasa a hacer una defensa del empleo del DDT, afirmando que los beneficios que ha aportado a la humanidad, la utilización de este plaguicida, al protegerla de los insectos propagadores de enfermedades y aumentar la producción de alimentos, son mucho mayores que los problemas que ocasiona por su demostrada toxicidad frente al pescado.

En la bibliografía consultada encontramos otro trabajo (127) en este mismo sentido, en él se pone de manifiesto el aparente efecto nulo del DDT usado en la

India, (en este país, el DDT, ha sido usado en una proporción 20 veces superior a la cantidad utilizada en los Estados Unidos), frente a la fertilidad en la raza humana; el autor indica también, que científicos pertenecientes al Organismo de Salud Pública de los Estados Unidos examinaron a los obreros de una factoría de DDT no encontrándose ningún caso de cáncer ni cualquier tipo de alteración en la sangre. Los obreros examinados llevaban trabajando en esa industria períodos de tiempo comprendidos entre los 9 y los 19 años y su ingestión diaria del insecticida era 400 veces superior a la de la población en general. En este trabajo se llega a la conclusión de que "el DDT es, para la Salud Pública, irremplazable actualmente" y se añade que en 1945 la mortalidad en la India por causa de la malaria era de 750.000 personas y que gracias al DDT actualmente esta cifra ha sido reducida a sólo 1.500. El autor considera la prohibición del DDT como un acto de genocidio.

Wm.B. Deichman, en su artículo "The Debate on DDT" (128) resume experiencias de otros investigadores junto a las suyas propias, mostrando una amplia visión de la

acción toxicológica del DDT. En oposición a otros investigadores, que opinan que la principal vía de entrada de los plaguicidas en el hombre es mediante consumo de alimentos contaminados, Deichman sostiene que el uso de estos compuestos en las viviendas o en los jardines, es la causa fundamental que origina altos niveles en los residuos de compuestos organoclorados en los tejidos (hígado, riñón y grasa) de los miembros de la población general. En realidad los casos fatales de intoxicación por causa del DDT han sido infrecuentes, en comparación con las enormes cantidades de plaguicida que han sido fabricadas, formuladas, manipuladas y distribuidas como pulverizables, polvo ó nebulizaciones. La mayor parte de las intoxicaciones graves tienen su causa en intentos de suicidio, descuidos de jóvenes, por exceso de confianza ó ignorancia, y envenenamientos accidentales que pueden sufrir los niños de corta edad.

Entre las experiencias realizadas por otros investigadores, Deichman narra algunas (129,130) en las que se administraban dosis orales de DDT a personas ofrecidas voluntariamente para este tipo de experimentación.

e indica que los autores no encuentran síntoma alguno - de enfermedad que pudiera atribuirse a la ingestión del plaguicida.

Basándose en sus trabajos sobre exposición crónica de animales de experimentación a dosis tóxicas de DDT y otros hidrocarburos clorados, capaces de producir en los animales graves daños en el hígado y el sistema nervioso central, el autor supuso que enfermos que padeciesen del hígado o del sistema nervioso, podrían presentar una elevada retención de los insecticidas organoclorados en sus tejidos. A partir de las autopsias realizadas encontraron que, efectivamente, las concentraciones de plaguicidas en ese tipo de pacientes son mayores que las que detectan por autopsias efectuadas a personas normales, fallecidas por distintos tipos de accidentes. Puesto que ninguno de los pacientes, durante su período de vida, estaba ocupacionalmente expuesto a estos compuestos, pensó que estas variaciones podrían estar relacionadas con el distinto uso de plaguicidas en sus hogares o jardines, lo que comprobaron mediante otra serie de experiencias. El autor afirma que sus estudios

no presentan ninguna prueba de que las enfermedades - sean responsables de la elevada retención de DDT ó de otros plaguicidas, ni que la efectiva retención de es tos compuestos agrave las enfermedades.

Deichman (128) realiza estudios de reproducción con ratones y perros alimentados con dietas con taminadas. Investiga el efecto de la adición de Aldrin a la dieta, que ya incluía una cierta cantidad de DDT suministrada como comida a los perros, observando que la adición de este compuesto ocasiona un espectacular aumento de la cantidad de DDT retenida en esos animales y comprueba que el perro es fuertemente afectado por la ingestión del plaguicida; deja transcurrir un tiempo en el cual reduce tremendamente la alimentación, no suministrando, tampoco, alimentos contaminados. Es to ocasiona en los animales una rápida pérdida de peso y de lípidos, encontrando que los residuos de DDT almacenados en su organismo, disminuyen sensiblemente hasta alcanzar valores muy bajos.

Los resultados de los estudios realizados con ratones alimentados con dietas que incluían porcentajes de DDT, han sido interpretados en U.S.A., Canadá, Alemania y otros países en el sentido de que ese compuesto es un potencial agente cancerígeno para el hombre; sin embargo, no hay ninguna evidencia de que esto ocurra (131). En ciudades de países altamente industrializados es infrecuente el cáncer de hígado, a pesar de que las gentes que en ellas habitan han estado expuestas al DDT, al menos durante 25 años. Ensayos realizados con ratas, muestran que el DDT no parece ocasionar daño aparente al hígado de estos animales. Tampoco se encuentran cambios en el hígado de pollos, perros, gatos o monos, que puedan atribuirse al DDT suministrado. Parece, pues que no es significativo relacionar los daños sufridos por los ratones con los posibles efectos que estos compuestos puedan causar al hombre.

Ciertamente, la posibilidad de que el DDT pudiera, de alguna forma, ocasionar cáncer, originó un auténtico colapso en la opinión pública que acusó y atacó tremendamente un compuesto que, en parte, por la

abreviatura lingüística de su nombre (p-p'-dicloro-dife
nil-tricloro-etano: D.D.T.) era muy popular y, por ello,
aplicado de forma inadecuada e indiscriminada.

Volviendo a los trabajos de Deichman, quere-
mos indicar algunas de sus opiniones con respecto al em-
pleo de este plaguicida:

- 1a.- Decisiones que afecten a la Salud Pública o a la -
Seguridad, no pueden, nunca, tomarse sobre una ba-
se emocional (131).
- 2a.- El DDT continúa siendo vital para el control de -
ciertas enfermedades (malaria, tifus, fiebre amari-
rilla, etc.) y para luchar contra plagas específi-
cas que afectan a la agricultura (128).
- 3a.- Es urgente que los responsables de la Salud Públi-
ca y del medio ambiente, cuidadosamente y con mira-
da abierta, revalúen el DDT y no ofrezcan para él
y los compuestos con él relacionados, un sustituto
considerado como seguro, sólo porque se conoce me-
nos acerca de sus interacciones (128).

En la última parte de nuestra introducción, hemos tratado de exponer el problema humano que afecta, en la actualidad, al uso de los plaguicidas. Nuestra postura, evidentemente, es la de aportar algún dato que pueda ser de interés para el mejor conocimiento de las propiedades físico-químicas de estas sustancias en su interacción con los suelos y para ello, hemos elegido el estudio del comportamiento del p-p'-DDT en las interfases agua-aire y sólido-líquido. Creemos que el interés del presente trabajo radica en los estudios sistemáticos que, sobre el fenómeno de volatilización, se realizan. Estos aspectos, apenas han sido estudiados; tan sólo hemos encontrado en la bibliografía algunos trabajos aislados en los que este proceso se observa y constituye una interrogante que aún permanece sin resolverse; igualmente, pensamos que los resultados de nuestras experiencias pueden contribuir de alguna forma, a la solución de los problemas planteados por el uso indiscriminado de los plaguicidas en general.

2.- MATERIALES UTILIZADOS

2.- MATERIALES UTILIZADOS

2.1.- p-p'-DDT

A partir de un producto comercial, por sucesivas disoluciones y recristalizaciones alternas en etanol y éter de petróleo, obtuvimos el isómero p-p'-DDT de punto de fusión 110-110,5 °C y pudimos contrastar su pureza mediante cromatografía de gases, utilizando un método - puesto a punto en el Departamento de Química Inorgánica, (108).

2.2.- COMPUESTOS MARCADOS CON CARBONO-14

2.2.1.- DDT-¹⁴C

Nos fué suministrado por "The Radiochemical Centre Amersham", con las siguientes características:

Pureza radioquímica = 98%

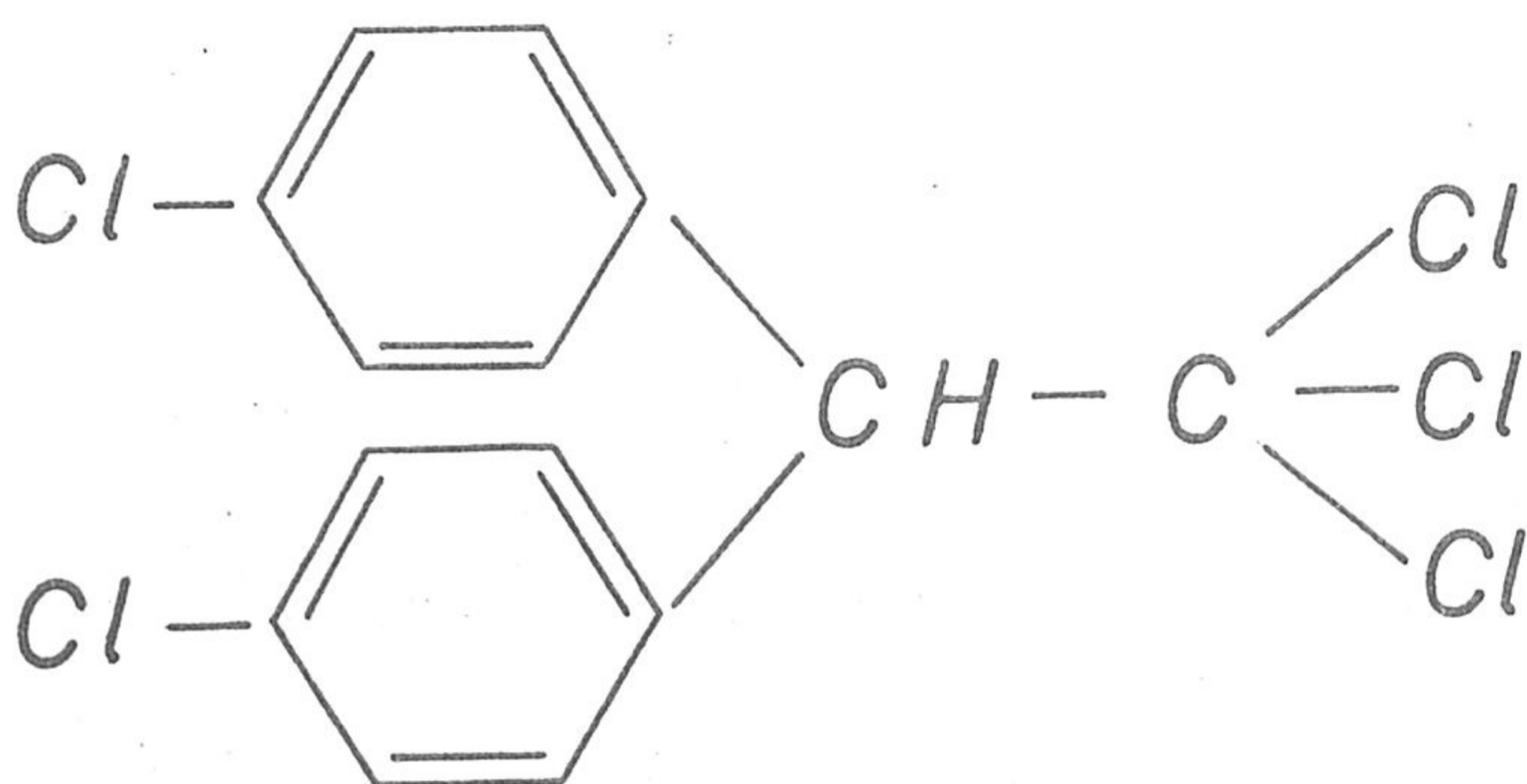
Pureza química (contenido en el isómero o-p': 1%)

Actividad específica = 4,35 mCi/mM.

=12,3 μ Ci/mg.

Recibimos el producto en disolución bencénica , a partir de la cual preparamos todas las disoluciones utilizadas en este trabajo, determinando con anterioridad a su utilización, y en todos los casos, la actividad específica en volumen de las disoluciones empleadas, utilizando para ello, técnicas de centelleo líquido.

El isótopo ^{14}C estaba incluido en el núcleo fenilo de la molécula del p-p'-DDT.



2.2.2.- Glucosa marcada con ^{14}C

Al igual que el anterior compuesto, nos fué suministrado por "The Radiochemical Centre," Amersham, con las siguientes características:

Pureza radioquímica = 99%

Actividad específica = 3,1 mCi/mM.

=17,0 $\mu\text{Ci}/\text{mg}$.

Se recibió el producto en disolución acuosa, a partir de la cual preparamos las disoluciones utilizadas, y como en el caso del p-p'-DDT, determinamos, para cada una su actividad específica en volumen, utilizando la técnica de centelleo líquido.

2.2.3.- Patrones de Carbono-14 para calibrado del - espectrómetro de centelleo líquido

La casa Philips nos suministró un juego de patrones de ^{14}C , con igual actividad absoluta, pero con distinto grado de extinción o "quenching". Estos patrones fueron utilizados para determinar los parámetros de las ecuaciones que relacionan la eficiencia de la medida con la -

relación de canales. La descripción de los procedimientos empleados para corregir la actividad de las muestras medidas a actividades absolutas, se realiza en el apartado 3.8.

2.3.- SILICA-GEL

Hemos empleado sílica-gel, especial para cromatografía en capa fina, fabricado por la casa E. Merck de Darmstadt (Alemania), siendo el tamaño medio de las partículas de adsorbente de 10-40 μ .

2.4.- CROMATOFOLIOS DE SILICA-GEL SOBRE SOPORTE DE ALUMINIO

Utilizamos en nuestro trabajo, una preparación puesta a punto por la casa E. Merck (Darmstadt, Alemania) para usos de cromatografía en capa fina, en la cual el adsorbente se halla extendido sobre hojas de aluminio, con un espesor homogéneo de la capa de sílica-gel de 0,25 mm.

2.5.- CLORURO SODICO

El utilizado por nosotros, ha sido fabricado por la casa Carlo Erba (Milan, Italia) con grado de pureza de reactivo análisis.

2.6.- VERMICULITA

Hemos utilizado una vermiculita procedente de las minas de Benahavis (Málaga) que nos fué suministrada por "Asfaltex S.A.". Esta muestra ha sido suficientemente caracterizada en otros trabajos realizados previamente en el Departamento de Química Inorgánica. (110, 132, 133).

2.7.- ACETATOS

Para saturar homoiónicamente las muestras de vermiculita, en la forma que se describirá en el apartado 3.9.5.2, se han utilizado los siguientes acetatos:

Acetato sódico	QP	Panreac
Acetato potásico	QP	Probus
Acetato cálcico	QP	Panreac
Acetato bórico	QP	Probus
Acetato amónico	QP	Probus

2.8.- RESINAS CAMBIADORAS

En la preparación de las muestras de vermiculita saturadas con H^+ , se ha empleado resina de Amberlita_

IR-120 (ciclo H^+) fabricada por "The British Drug Houses Ltd".

2.9.- DISOLVENTES UTILIZADOS

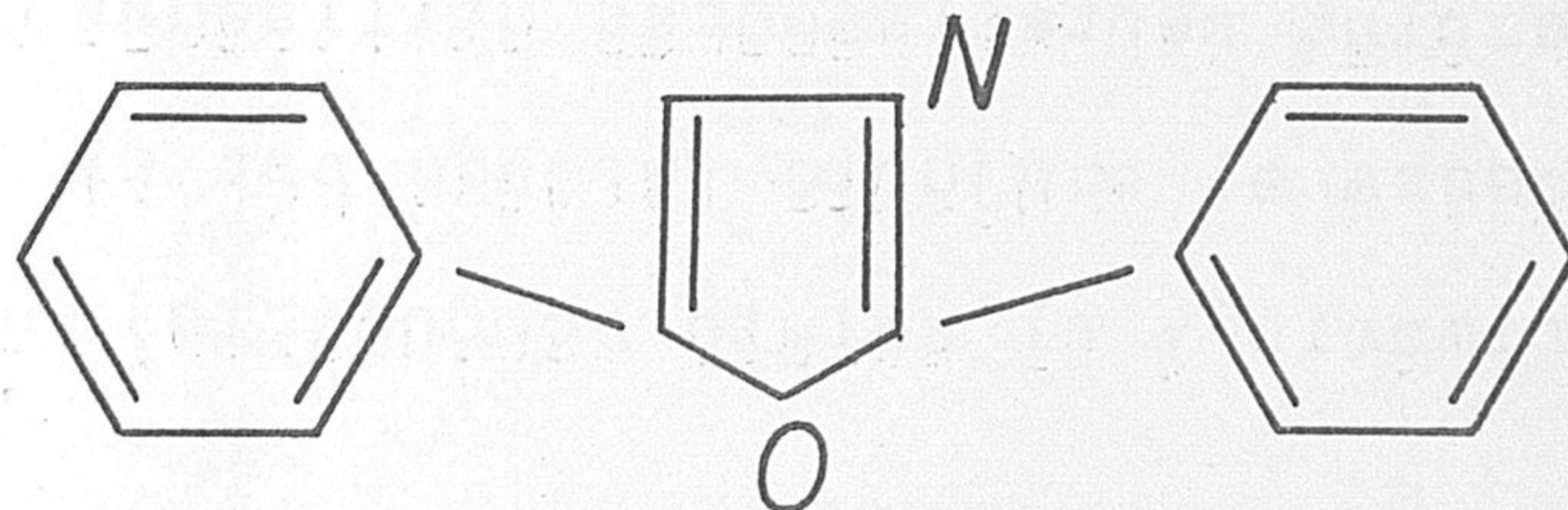
A lo largo de todo el trabajo experimental se han utilizado los siguientes disolventes:

Benceno	RA	Carlo Erba
Tolueno	RA	E. Merck
Isooctano	RE	Carlo Erba
Dioxano	RA	E. Merck
Metanol	RA	Probus
Etanol	RA	E. Merck
Eter de petróleo	RA	C.A.M.P.S.A.
Ciclohexano	RE	Carlo Erba
Agua destilada		

2.10.- SOLUTOS PRIMARIOS Y SECUNDARIOS EN CENTELLEO

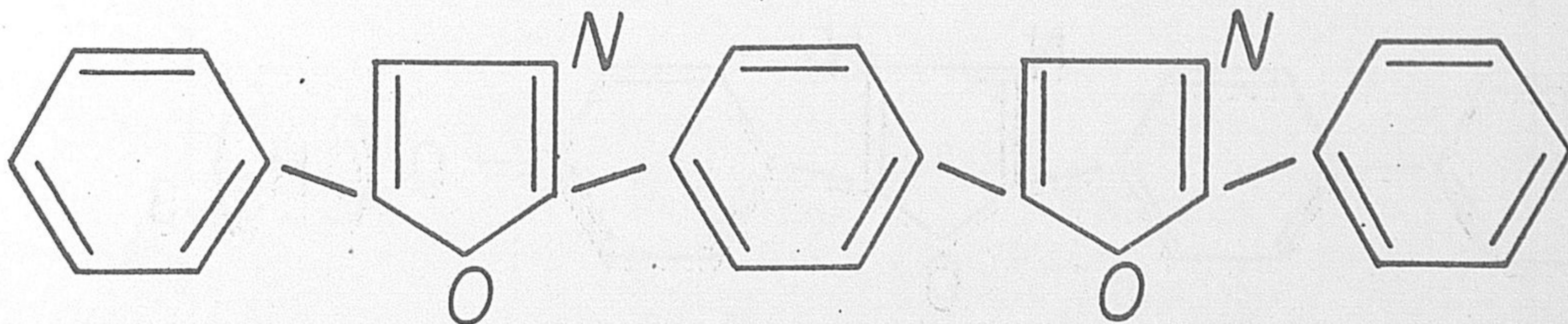
Como solutos centelleadores hemos empleado, fundamentalmente, PPO (2,4 difenil oxazol) que reúne las ventajas de alta solubilidad en tolueno y alta eficiencia en el mecanismo de transferencia de la energía de excitación

de las moléculas del disolvente a este compuesto (estos procesos se explican con detalle en los apartados 3.6, y 3.7).



PPO

Al soluto primario (PPO) le añadimos otro secundario (POPOP: 1,4-di-(2-5-(fenil oxazol)-benceno) - con el objeto de desplazar el espectro de emisión del centelleador hacia la zona de máxima respuesta del tubo fotomultiplicador.



POPOP

Como disolvente hemos utilizado, casi siempre, tolueno salvo cuando tuvimos que medir muestras con un porcentaje de hasta el 20% de agua, en cuyo caso utilizamos dioxano-naftaleno, Ambos disolventes son recomendados por F.N. Hayes (134).

Las mezclas centelleadoras utilizadas (llamamos mezcla centelleadora al conjunto formado por el disolvente, el soluto primario y el soluto secundario) fueron las siguientes:

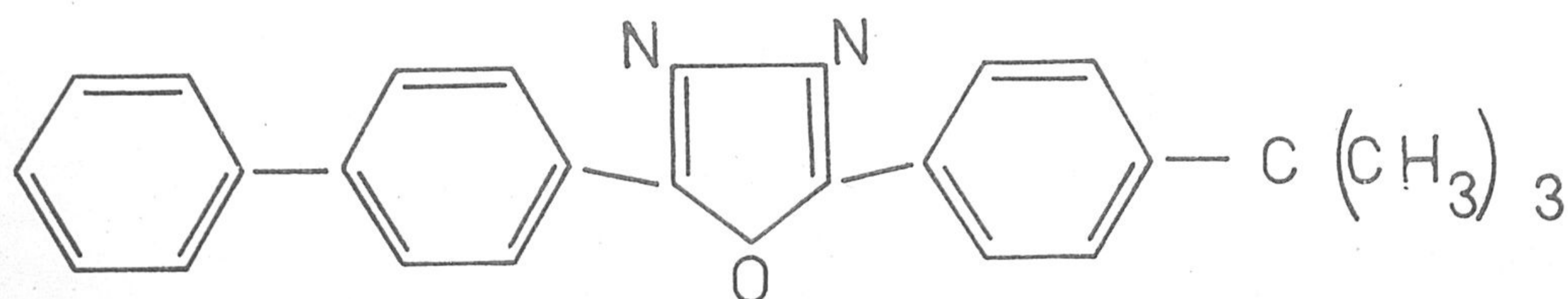
Para muestras sin agua:

PP0 5 g/l

POPOP 0,1 g/l

Tolueno 1 litro

Para muestras con contenido en agua de hasta un 20%: 6 g/l de Butil PBD (2-(4-t-butilfenil)-5-(4 bifenilil)-1,3,4 (oxadiazol)); 80 g/l de naftaleno; 1 litro de 1,4 dioxano.



Butil - PBD

3.- APARATOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES

3.- APARATOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES

3.1.- DETECTOR GEIGER-MÜLLER

Hemos utilizado, como detectores de la radiación beta procedente del ^{14}C , dos tubos Geiger-Müller, de ventana terminal de mica, con un espesor de ventana de $2,5 \text{ mg/cm}^2$. Ambos detectores, idénticos, fueron suministrados por la Casa PHILIPS y están codificados por la casa productora con el número 18506. El gas de llenado de los tubos, consiste en una mezcla de Neon y Argon como gases de ionización y halógeno como gas de extinción. A ambos tubos, a partir de su curva característica obtenida por nosotros, se les determinó el voltaje de trabajo y la pendiente del "plateau", datos que coinciden con los indicados por la casa suministradora.

Uno de los tubos fue conectado a un sistema electrónico de la misma marca formado por dos unidades: Una fuente de alta tensión con amplificador y discriminador PW4621, y una escala con medidor de tiempo y control de impresión PW4631. Este conjunto incluye, junto con los dispositivos adecuados para la espectrometría gamma no utilizados en este caso, un mando regulador de voltaje, sistema selector de cuentas y selector de tiempo, que son los dispositivos que interesan cuando el equipo trabaja adaptado al detector Geiger-Müller. La escala es capaz de imprimir los resultados del contaje de las muestras a través de una unidad impresora IBM acoplada a ella. El detector se introduce dentro de un blindaje de plomo de 3,5 cm. de espesor, con objeto de reducir la radiación de fondo.

El otro detector se colocó sobre un cambiador automático de muestras, especialmente diseñado por nosotros para el contaje de radiaciones en la superficie de líquidos y fue conectado a una escala provista de decadas indicadoras de las cuentas registradas por el detector y el tiempo de medida. Esta escala dispone de siste

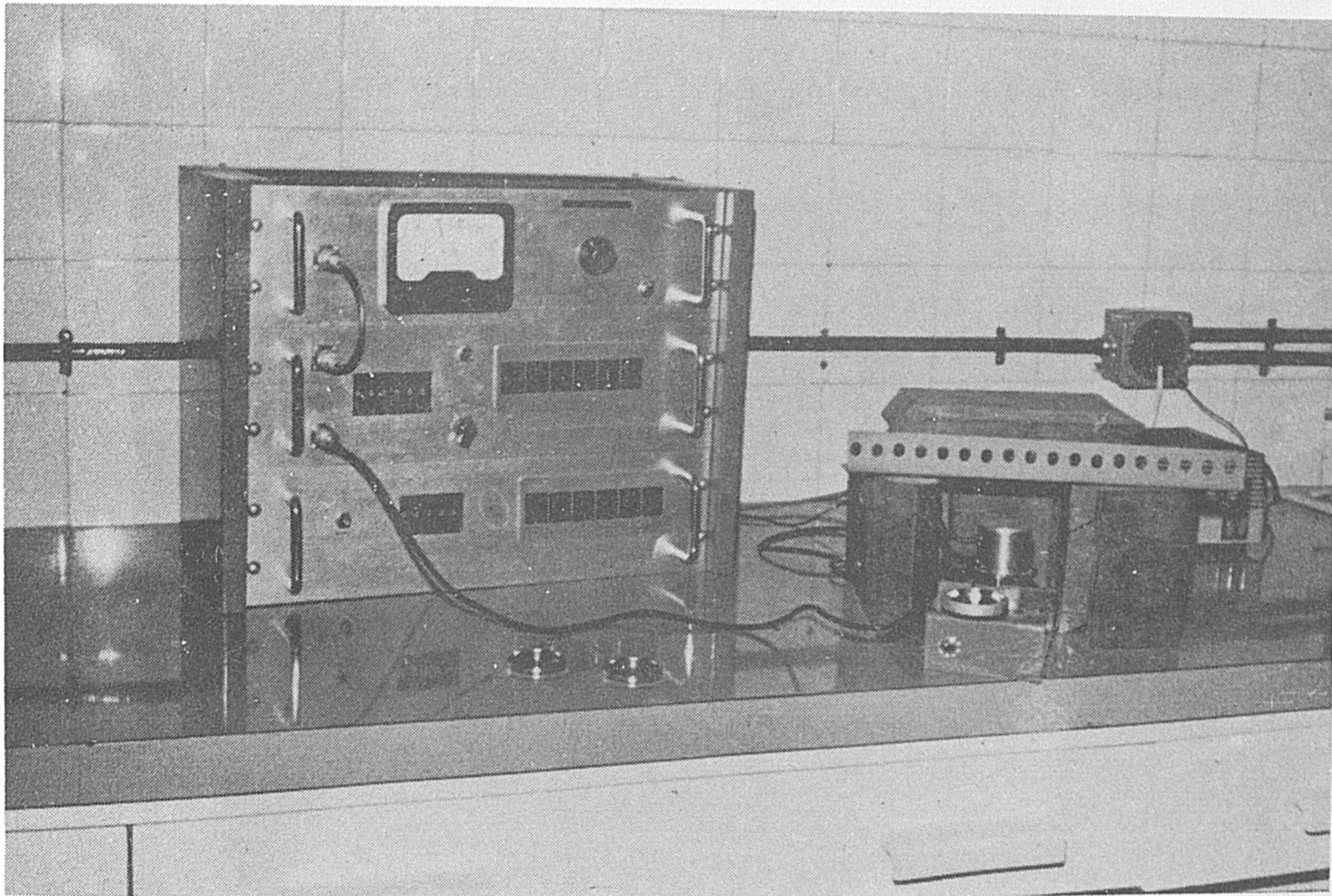


Fig. 1: Equipo Geiger-Müller

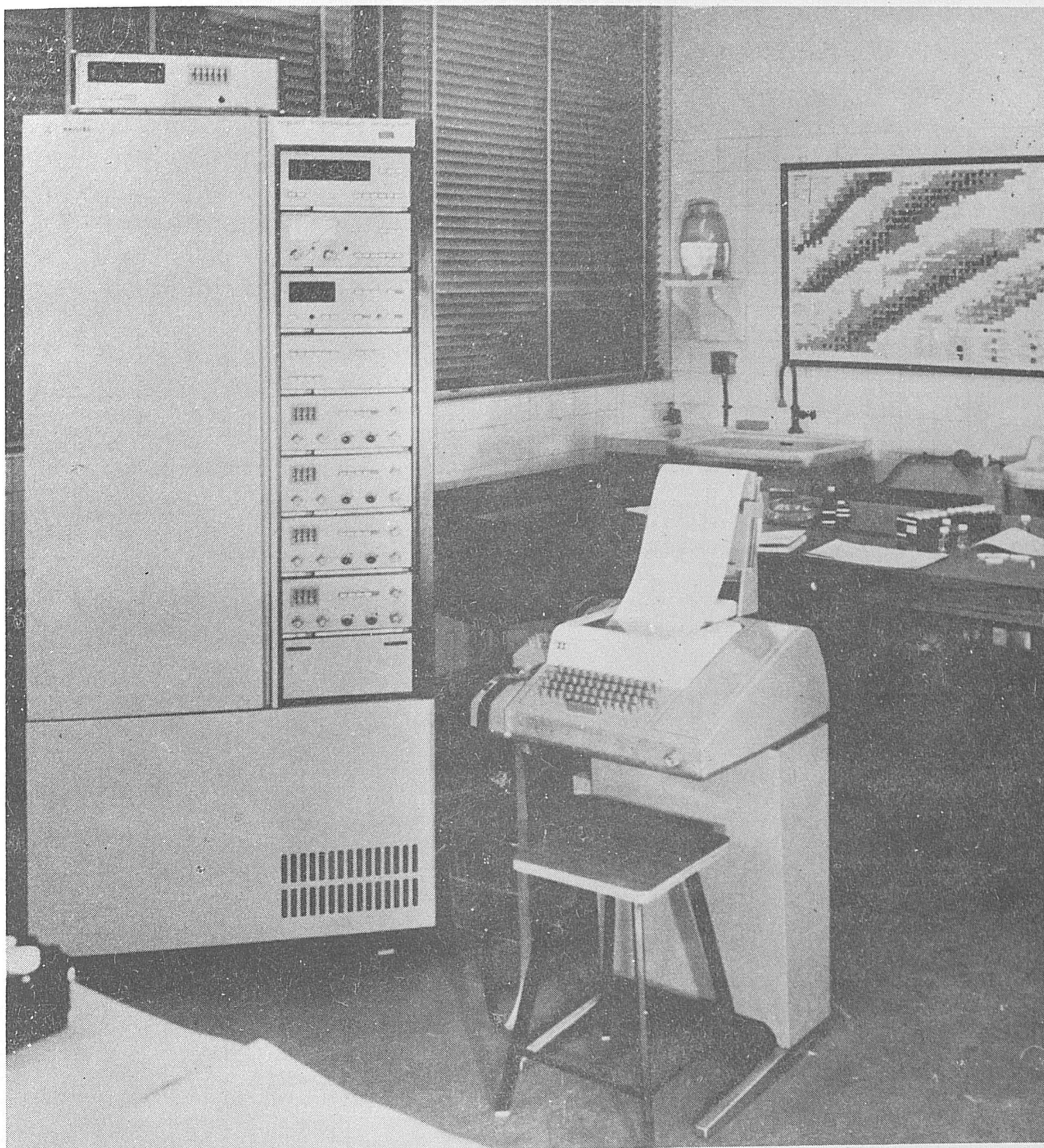


Fig. 2: Espectrómetro de Centelleo Líquido

mas de control de voltaje, selector de cuentas y selector de tiempos. Este equipo aparece fotografiado en la Fig. 1.

3.2.- PLANCHETAS UTILIZADAS PARA LAS MEDIDAS

En todos los casos en que se trataba de determinar velocidades de contaje de muestras sólidas ó líquidas hemos usado planchetas de acero inoxidable de dos pulgadas de diámetro, las cuales han sido usadas una sola vez, con el fin de evitar posibles errores por contaminación de los portamuestras en las medidas posteriores.

3.3.- ESPECTROMETRO DE CENTELLEO LIQUIDO:

Se ha utilizado un espectrómetro de centelleo líquido para partículas beta de baja energía, fabricado por la firma PHILIPS. (Fig. 2).

Como es bien sabido, un contador de centelleo consiste en una sustancia fluorescente, sólida ó líquida, transparente, acoplada ópticamente a un tubo fotomultiplicador, el cual consta de una célula fotoeléctrica que actúa como cátodo (fotocátodo), una serie de electrodos in-

termedios llamados dínodos y un ánodo. Cuando una partícula cargada, ó un rayo gamma, inciden sobre el centelleador disipan toda o parte de su energía en él, originando la ionización y excitación de sus moléculas. Una fracción de esta energía absorbida es emitida en forma de cuantos luminosos, como consecuencia de la transición a su estado fundamental de las moléculas excitadas. Estos fotones son irradiados en todas las direcciones y algunos de ellos inciden sobre el fotocátodo del tubo fotomultiplicador donde arrancan, por efecto fotoeléctrico, un determinado número de fotoelectrones. Debido al campo eléctrico existente entre el cátodo y el primer dínodo, el cual se encuentra a un cierto potencial positivo, estos electrones son acelerados y obligados a dirigirse hacia ese primer dínodo, donde cada electrón libera varios electrones por emisión secundaria. Este proceso de multiplicación de electrones se repite en los sucesivos dínodos, cada uno de los cuales se encuentra a un potencial eléctrico superior que el del dínodo precedente, de tal forma que del último dínodo sale una verdadera avalancha de electrones que se colecta en el ánodo. Los electrones colectados producen en el condensador de salida un impulso de voltaje que es am-

plificado y se registra en una escala o integrador. De esta forma, cada partícula ionizante que incide sobre el fósforo, origina un impulso, cuya altura es proporcional a la intensidad del destello de luz producido y, por tanto, a la energía disipada por dicha partícula en el centelleador. Debido a esto, la energía de los impulsos suministrados por el contador de centelleo depende de la naturaleza y energía de las radiaciones incidentes, y por ello, este tipo de contadores son muy adecuados para estudios de espectrometría de las radiaciones, permitiendo medir unas radiaciones en presencia de otras, aunque ambas sean del mismo tipo, con tal de que difieran en energía (135).

3.3.1.- Tubos Fotomultiplicadores

En la Fig. 2 se muestra el analizador de centelleo líquido utilizado en el presente trabajo.

El sistema detector va refrigerado y oculto en la zona baja del aparato, dentro de un blindaje de plomo. Consta de dos tubos fotomultiplicadores situados frente a frente, con cátodos (Philips 56 DUVP) de bi-alkali, re-

cubiertos de cuarzo. Ambos tubos operan en coincidencia. El objeto del blindaje, la refrigeración y el sistema de coincidencia es, evidentemente, reducir en lo posible la radiación de fondo del analizador.

Cada fotomultiplicador tiene 14 dínodos. La temperatura de los fotomultiplicadores la mantuvimos en $10 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ mediante un grupo refrigerador termostatzado que lleva incorporado el equipo. La diferencia de potencial aplicada, entre ánodo y cátodo del fototubo, es de 2280 voltios.

Las muestras a medir ocupan automáticamente la posición de medida. El cambiador de muestras en forma de noria tiene capacidad para alojar 21 bandejas, cada una de las cuales puede llevar 20 muestras. Es decir, el aparato tiene capacidad para 420 muestras, que puede medir de forma automática, imprimiendo, mediante un teletipo, los resultados del análisis.

3.3.2.- Canales Energéticos

El equipo consta de cuatro canales energéticos, cada uno de los cuales tiene posibilidad de medi-

da independiente de los demás. Cada uno posee dos discriminadores de altura de impulsos inferior y superior que pueden desplazarse a voluntad; cada canal lleva mando para situar la ganancia del amplificador lineal en el valor apropiado y existe, en cada uno, la posibilidad de realizar estudios espectrométricos de las radiaciones. En las condiciones de medida prefijadas, el canal resta automáticamente la radiación de fondo propia de esas condiciones.

3.3.3.- Sistema automático de medida

Las bandejas portamuestras tienen en la parte frontal un sistema de codificación binaria, el cual puede leer el equipo mediante unos palpadores acoplados a "micro-switchs"; de esta forma se elige el programa de medida y la forma de cálculo que nosotros hayamos introducido previamente, mediante unas tarjetas con circuitos impresos. En la fotografía de la fig.3 puede apreciarse una placa de programación en la que los números indican:

- 1 .- Selección del canal ó canales de medida
- 2 .- Selección de cuentas totales acumuladas en la medida.

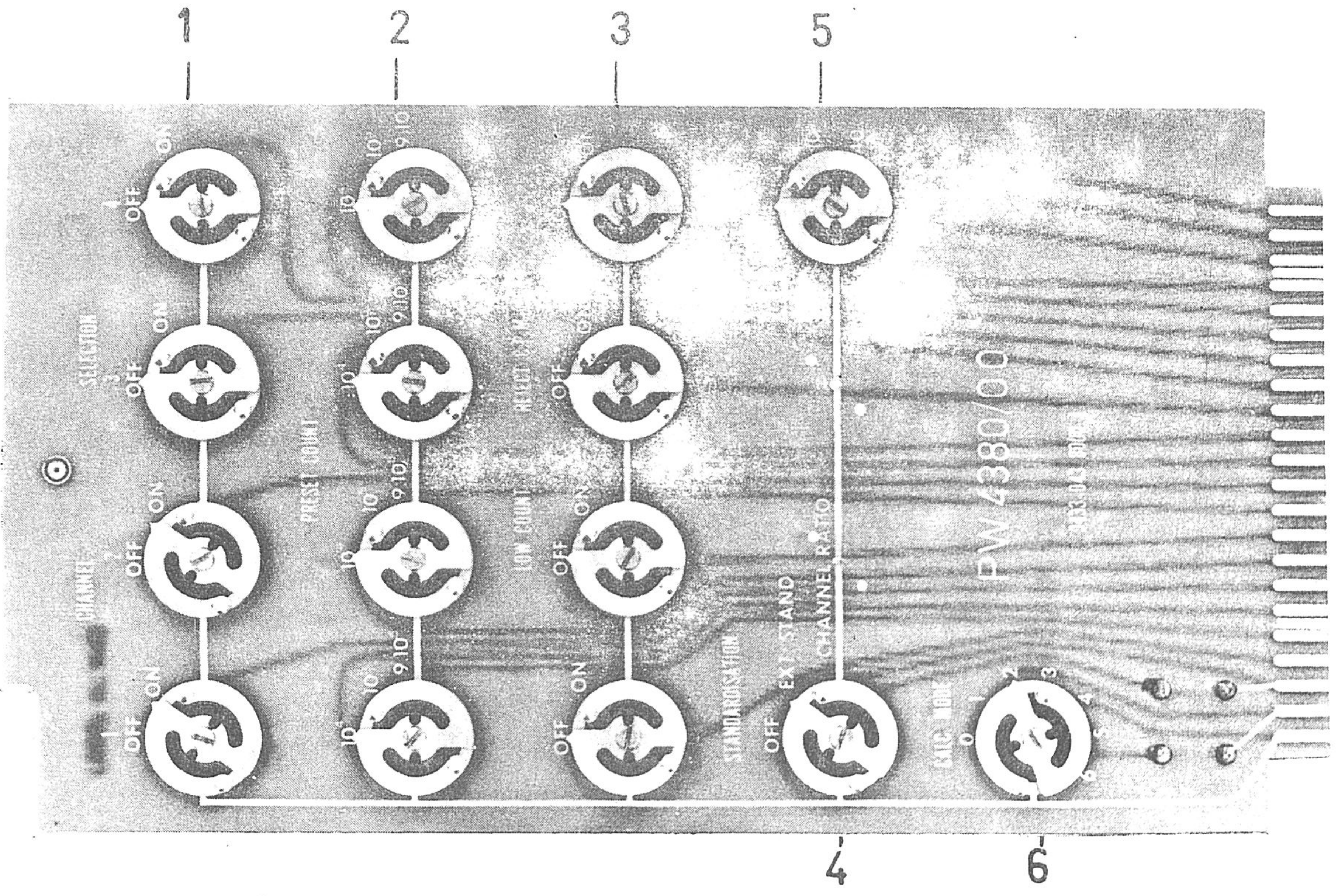


Fig. 3: Tarjeta de programación

3.- Mandos para prefijar la actividad mínima de una muestra para que esta sea medida. Si no alcanza en el primer minuto dicho valor se pasa automáticamente a la siguiente.

Esta posibilidad no ha sido utilizada por nosotros en este trabajo.

4.- Selección del método para calcular actividades absolutas (Relación de canales internos o relación de canales externos)

5.- Selección de tiempo.

6.- Modo de cálculo que nos dá la forma en que el computador dará el resultado de la medida, pudiendo elegir, según la posición, cuentas totales, cuentas por minuto (c.p.m.), desintegraciones por minuto (d.p.m.), ó cualquier valor normalizado a las características del análisis, - por ejemplo, g/l.

En las placas de cálculo (Fig. 4) podemos introducir los parámetros (P,Q,R) de una ecuación de se-

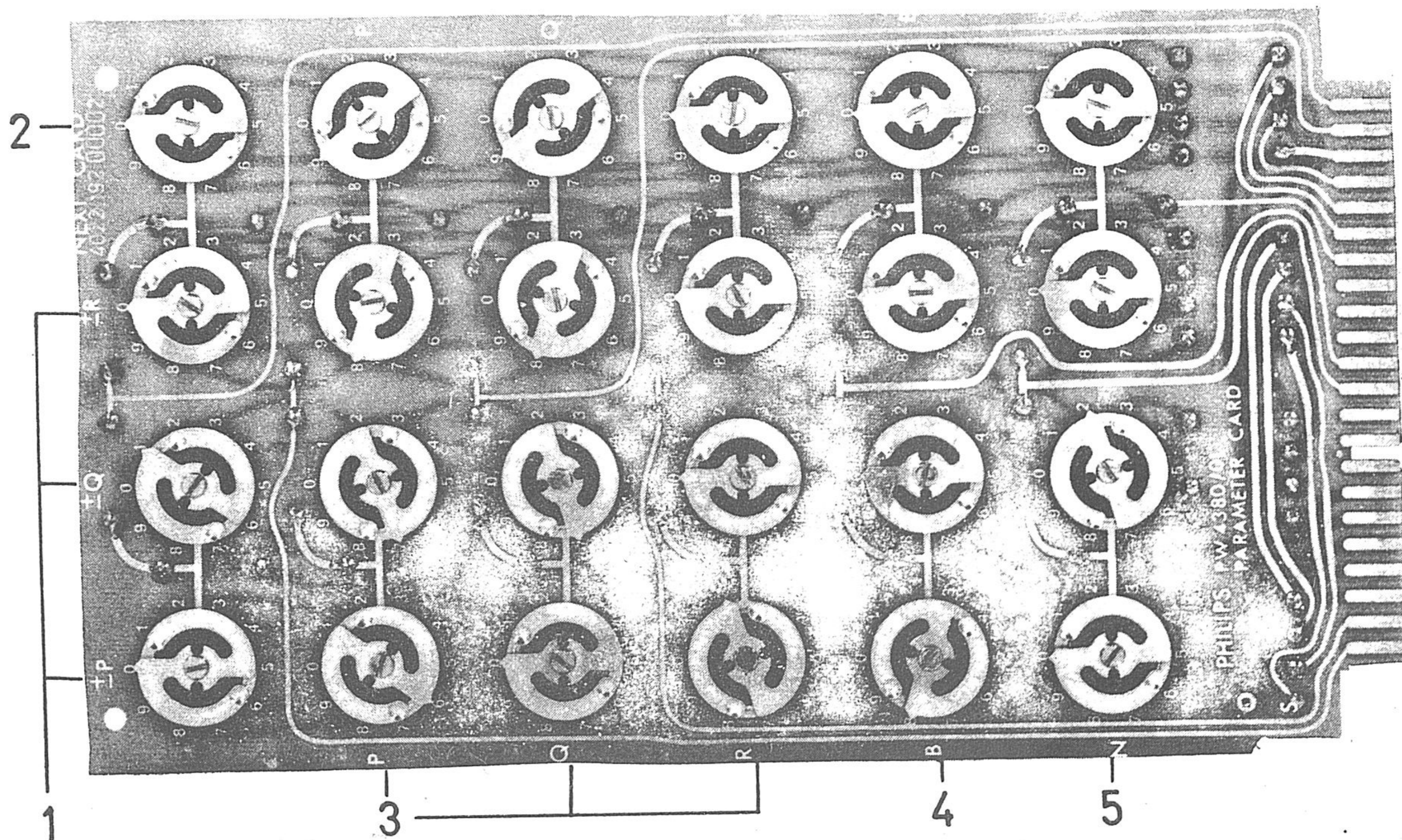


Fig. 4: Tarjeta de cálculo

gundo grado que relaciona con bastante aproximación la eficiencia de la medida con la relación de canales obtenida por cualquiera de los dos procedimientos (Relación de canales externos o internos). Los sistemas de cálculo del aparato operan con esta eficiencia para dar en la impresora el valor de c.p.m. corregido a d.p.m.

Los números de la figura indican:

- 1 .- Signo (+ ó -) de cada uno de los parámetros P, Q, y R.
- 2 .- Selección de la siguiente carta de cálculo (se emplea cuando el aparato trabaja con doble marcado).
- 3 .- Valores absolutos de los parámetros P, Q y R.
- 4 .- Valor de la radiación de fondo, a restar por el equipo.
- 5 .- Factor de normalización (para convertir las d.p.m. en valores referidos directamente al análisis radioquímico de las muestras).

3.4.- DETERMINACION DEL PUNTO DE BALANCE PARA EL ISOTOPO CARBONO - 14

Con objeto de determinar la ganancia óptima entre dos discriminadores para el contaje de muestras con ^{14}C , usamos un patrón de baja extinción, suministrado por la casa Philips y partiendo del valor de ganancia máxima (atenuación $20,0$, ganancia = $\frac{1}{20,0}$) fuimos modificando de décima en décima el exponente de dos, anotando, mediante la unidad impresora, la velocidad de contaje de la muestra en cada posición. El valor de atenuación o de ganancia, para el cual la velocidad de contaje es máxima, es el llamado punto de balance, que para el ^{14}C resultó ser $4,2$. En la gráfica de la Fig. 5 se han representado en ordenadas las velocidades de contaje, en c.p.m., correspondientes a cada una de las atenuaciones situadas en abscisas. El valor de $4,2$ fue mantenido a lo largo de todas las medidas efectuadas.

3.5.- ESPECTRO ENERGETICO DEL CARBONO-14

Usando el mismo patrón de baja extinción anteriormente citado y en las condiciones de óptima ganancia ya fijadas, determinamos el espectro energético de las -

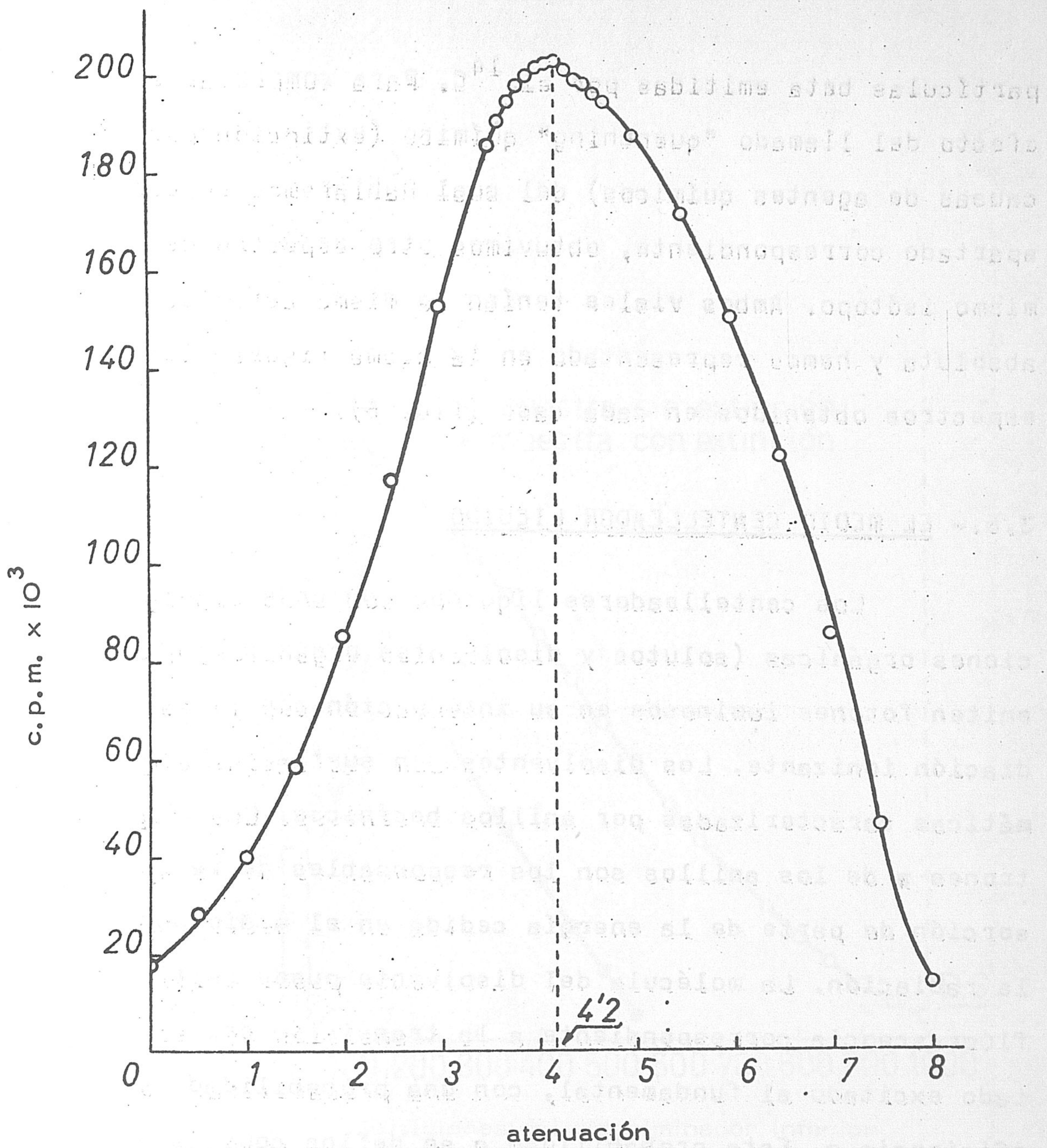
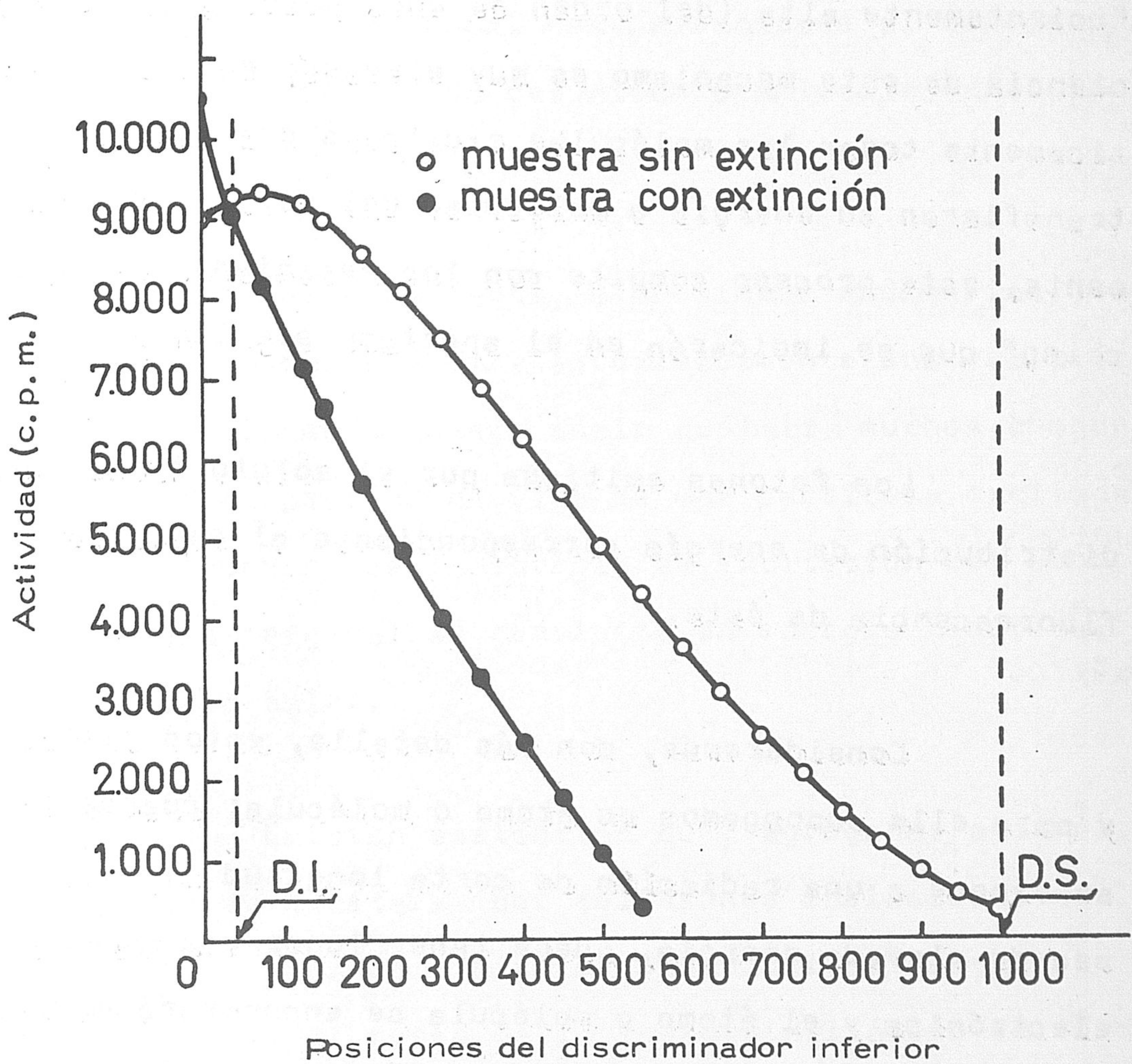


Fig. 5.- Ajuste de la atenuación para el carbono-14.

partículas beta emitidas por el ^{14}C . Para comprobar el efecto del llamado "quenching" químico (extinción por causas de agentes químicos) del cual hablaremos en el apartado correspondiente, obtuvimos otro espectro del mismo isótopo. Ambos viales tenían la misma actividad absoluta y hemos representado en la misma figura los espectros obtenidos en cada caso (fig. 6).

3.6.- EL MEDIO CENTELLEADOR LIQUIDO

Los centelleadores líquidos son unas disoluciones orgánicas (solutos y disolventes orgánicos) que emiten fotones luminosos en su interacción con la radiación ionizante. Los disolventes son sustancias aromáticas caracterizadas por anillos bencénicos. Los electrones π de los anillos son los responsables de la absorción de parte de la energía cedida en el medio por la radiación. La molécula del disolvente puede emitir fluorescencia correspondiente a la transición del estado excitado al fundamental, con una probabilidad ó eficiencia g . Esta probabilidad g se define como la relación entre el número de fotones emitidos y el número de moléculas originalmente excitadas. Para los disolventes aromáticos esta probabilidad es alrededor



Fíg. 6.- Espectro energético de la radiación beta emitida por carbono-14

de 0,1, pero para los solutos usados en centelleo líquido g se aproxima a la unidad (136). Las moléculas del disolvente transfieren su energía de excitación al soluto y cuando la concentración molar de este último es suficientemente alta (del orden de unos pocos g/l) la eficiencia de este mecanismo es muy elevada; es decir, prácticamente todas las moléculas excitadas del disolvente transfieren su energía a moléculas del soluto. Naturalmente, este proceso compite con los mecanismos del "quenching" que se indicarán en el apartado siguiente.

Los fotones emitidos por el soluto tienen una distribución de energía correspondiente al espectro de fluorescencia de éste.

Consideremos, con más detalle, estos aspectos y para ello supongamos un átomo o molécula; cuando ésta se expone a una radiación de corta longitud de onda, ó sea de elevada energía, puede tener lugar una transición electrónica y el átomo o molécula se encontrará en estado excitado. Si la energía adicional no se elimina por choques con átomos o moléculas, después de un corto intervalo de tiempo (unos 10^{-7} - 10^{-8} seg), el electrón -

vuelve a un nivel más bajo y emite radiación de frecuencia correspondiente a la diferencia de energía entre los niveles inicial y final. Esta es la radiación que constituye la fluorescencia, y el tiempo que tarda el átomo ó molécula en pasar del estado excitado al fundamental es el período de vida del átomo o molécula en estado excitado.

Por otra parte, a presiones ordinarias, una molécula choca con otra aproximadamente una vez cada 10^{-10} seg., esto quiere decir que habrá muchos choques durante el período de vida de una partícula excitada y puede ocurrir que la energía de excitación del átomo ó molécula original se convierta en energía cinética, esto es, en calor.

Existen sustancias que, agregadas a otras, son capaces de excitarse por colisiones inelásticas con las primeras, pasando a niveles electrónicos superiores y disipándose el resto de la energía del átomo en forma de energía cinética. Al volver los átomos del segundo compuesto a estados de energía más profundos se emite la radiación de fluorescencia apropiada. Este tipo de

comportamiento se conoce con el nombre de fluorescencia sensibilizada: el segundo compuesto se vuelve fluorescente mediante radiaciones que normalmente no serían absorbidas y que por consiguiente no ejercerían efecto alguno.-(137).

Esto es, en esencia, lo que ocurre dentro del vial que contiene el disolvente orgánico, el centelleador y el isótopo radioactivo. En este caso el isótopo actúa cediendo al disolvente la energía cinética liberada en el proceso de su desintegración radiactiva. El disolvente se elige de características adecuadas para que la cesión de energía al centelleador sea altamente efectiva, siendo este último el responsable principal de la emisión de fotones, que, captados por el fotomultiplicador originan el impulso registrado por el aparato y cuya altura es proporcional a la energía liberada por la radiación en el interior del vial.

3.7.- EXTINCIÓN O "QUENCHING"

Este fenómeno supone la posibilidad de que las moléculas del disolvente o del centelleador, por colisiones inelásticas con otras moléculas, originen la trans--

formación de la energía de excitación en energía cinética, perdiéndose, por tanto, la posibilidad de registro de algunas desintegraciones, al no alcanzar los impulsos producidos la altura necesaria para superar el nivel de discriminación. El espectro energético de la radiación beta se desplaza, por esta causa, a zonas de menor energía.

Existen dos tipos de "quenching":

- a) "Quenching" químico (interno y externo)
- b) "Quenching" de color.

El primero responde, fundamentalmente, a un mecanismo semejante al descrito, mientras que el segundo se origina por la absorción del fotón, ya emitido, por sustancias coloreadas presentes en la muestra. Existen algunos estudios sobre la naturaleza física del "quenching" (138, 139). A partir de esos trabajos, nuestras propias experiencias y el estudio que, sobre determinación analítica de concentraciones de colorantes en disolución utilizando la extinción de la radiación Čerenkov (140), actualmente se está realizando en la Sección de -

Radioquímica, podemos afirmar que, al menos, para concentraciones bajas de agentes "quenching", el proceso de extinción parece seguir una ley análoga a la de Lambert-Beer.

El proceso de extinción ha sido estudiado desde el punto de vista cinético (141) planteando el siguiente esquema:

<u>Ecuaciones</u>	<u>Esquema cinético</u>
$S + R \longrightarrow S^*$	a) excitación
$S^* + S \xrightarrow{K_S} 2S$	b) "quenching" del disolvente.
$S^* + S \xrightarrow{K_t} S + S^*$	c) propagación
$S^* + F \xrightarrow{K_p} S + F^*$	d) transferencia al soluto.
$F^* \xrightarrow{K_r} F + h\nu$	e) emisión del soluto.
$F^* + F \xrightarrow{K_i} 2F$	f) "quenching" interno
$F^* + Q \xrightarrow{K_q} FQ$	g) "quenching" externo del soluto.
$S^* + Q \xrightarrow{K_m} S + Q$	h) "quenching" externo del disolvente
$S^* \longrightarrow S + h\nu$	i) emisión del disolvente

En las anteriores ecuaciones las letras indican:

S = moléculas del disolvente.

R = radiación emitida en el seno del vial.

F = moléculas del centelleador

Q = agente de extinción

S* y F* = moléculas del disolvente, o del centelleador, en estado excitado.

Esta serie de ecuaciones, nos muestra las distintas etapas posibles desde la emisión de la radiación hasta su conversión en un fotón de fluorescencia que pueda ser detectado por el fotocátodo. Así mismo, se indican los distintos procesos por los que puede ocurrir la extinción o conversión de la energía cedida en energía cinética.

La existencia de la extinción hace que las eficiencias de contaje de muestras radiactivas disminuyan, particularmente, cuando se trabaja con emisores beta débiles (^3H , ^{14}C , ^{35}S) ó la medida se realiza sobre muestras francamente coloreadas.

Tratando de solucionar este problema, numerosos autores describen técnicas y procedimientos para co

regir y eliminar este inconveniente y así H. E. Dobbs (142) demuestra la posibilidad de aumentar la eficiencia de contaje para el ^{14}C , cuando se trabaja con un aparato de centelleo líquido dotado con sistema de coincidencia, mediante la modificación hasta un valor óptimo, del voltaje aplicado a los tubos fotomultiplicadores.

Herberg (143) utiliza la adición, con posterioridad al contaje de muestras con ^{14}C ó ^3H de actividades perfectamente conocidas de uno u otro isótopo. La corrección la efectúa por comparación con la extinción que sufre la actividad conocida. Este método de normalización se conoce como método del patrón interno.

Otros autores utilizan la interacción, por efecto Compton de rayos X ó gamma de baja energía -- ($< 60 \text{ KeV}$), con las disoluciones (144, 145) (Método del patrón interno). Ross (146) describe la corrección del "quenching" de color usando una fuente emisora patrón, situada en el interior del vial y aislada de él. G.A. Bruno y J.E. Christian (147) encuentran un procedimiento para corregir errores en el contaje de mues-

tras por causa del "quenching", al determinar la relación existente entre el cociente de actividades registradas en dos ventanas del canal, y el grado de "quenching" de las muestras (método de la relación de canales).

3.8.- PROCEDIMIENTOS UTILIZADOS PARA CORREGIR EL "QUENCHING".

El equipo de centelleo líquido utilizado por nosotros, puede, de forma automática, corregir el "quenching" de la muestra a medir, para lo cual dispone de dos procedimientos:

- a) relación de canales internos.
- b) relación de canales externos.

3.8.1.- Método de relación de canales internos

Para aplicarlo, son necesarios dos canales del espectrómetro (1 y 2 ó 3 y 4). Lo único que difiere un canal del otro es en la posición del discriminador inferior. El sistema de cálculo del equipo divide de las c.p.m. registradas en el canal 2 ó 4 por las c.p.m. registradas en el canal 1 ó 3 respectivamente.

Manteniendo fijas las posiciones de los discriminadores del canal 1, damos al discriminador inferior del canal 2 distintos valores, y medimos, para diferentes posiciones de dicho discriminador, el juego de patrones con varios grados de extinción, de que se habló en el apartado 2.10; de este modo se obtiene la familia de curvas representada en la fig. 7. En la citada figura se representa la eficiencia de la medida de cada vial en función de la relación de canales (Relación de canales = $\frac{\text{Cuentas acumuladas en el Canal 2}}{\text{Cuentas acumuladas en el Canal 1}}$). La función que liga la relación de canales con la eficiencia de la medida es de tipo exponencial (138), pero puede ser aproximada con bastante exactitud a una parábola, cuya ecuación general es la siguiente:

$$Ef = \pm P X^2 \pm Q X \pm R$$

donde P, Q, y R son los parámetros de la curva y X la relación de canales.

De la familia de curvas obtenida se selecciona una de ellas, procurando que sea la más recta posible y con una pendiente próxima a 45°. En este caso la curva elegida ha sido la que obtuvimos con el discrimi

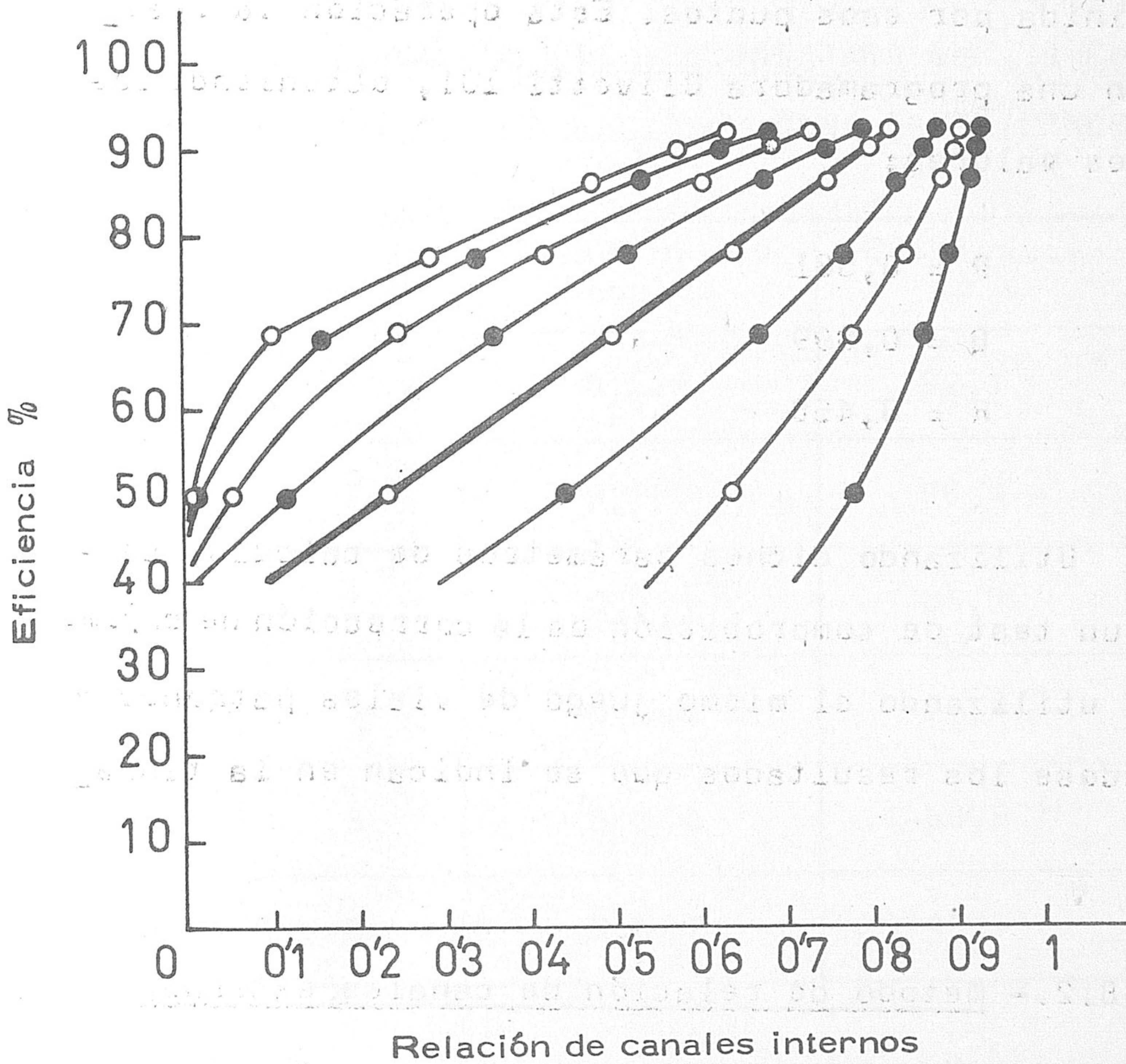


Fig. 7.- Eficiencia en función de la relación de canales internos para diferentes posiciones del discriminador inferior del segundo canal.

nador inferior del canal 2, situado en la posición 100. Con los valores de eficiencia y relación de canales (tabla I) y aplicando el método de aproximación por mínimos cuadrados, se obtienen los coeficientes de la parábola definida por esos puntos. Esta operación la realizamos con una programadora Olivetti 101, obteniendo los siguientes valores:

$$P = 0,581$$

$$Q = 0,099$$

$$R = 0,458$$

Utilizando dichos parámetros de cálculo, se realizó un test de comprobación de la corrección de c.p.m. a d.p.m. utilizando el mismo juego de viales patrones y obteniéndose los resultados que se indican en la tabla II.

3.8.2.- Método de relación de canales externos

Este método emplea la interacción por efecto Compton de una fuente externa de rayos gamma (^{133}Ba) con el vial que ha sido sometido a contaje.

T A B L A I

EFICIENCIA DE LAS MEDIDAS PARA EL ^{14}C EN
FUNCION DE LA RELACION DE CANALES INTERNOS

Vial nº	Relación de Canales	Eficiencia en %
1	0,825	92,1
2	0,800	90,4
3	0,751	86,0
4	0,642	77,4
5	0,504	68,5
6	0,238	49,9

T A B L A I I

TEST DE COMPROBACION DEL METODO DE RELACION
DE CANALES INTERNOS PARA LA CORRECCION DE AC
TIVIDADES EXPERIMENTALES A ABSOLUTAS.

Vial nº	Actividad absoluta (d.p.m.)	Relación de canales	Actividad detectada (d.p.m.)	% $\frac{dpm'}{dpm} \times 100$
1	220.000	0,826	217.011	98,6
2	220.000	0,802	219.363	99,7
3	220.000	0,753	219.480	99,7
4	220.000	0,643	225.248	102,3
5	220.000	0,506	229.762	104,4
6	220,000	0,238	212.524	96,6

Con el vial sin extinción, el espectro energético de los fotones de fluorescencia producidos en él - tiene la forma indicada en línea continua de la figura 8.

El equipo de centelleo utilizado posee dos canales externos 5 y 6. En realidad se trata de un solo canal provisto de un analizador de impulsos de triple discriminación. Utilizando un patrón de baja extinción se ajustan los discriminadores de tal forma que el área comprendida entre la curva y el eje de abscisas sea la misma en ambos canales. Esto quiere decir que las c.p.m. registradas en los canales 5 y 6 han de ser las mismas.

Si, una vez ajustado el discriminador medio - en su posición correcta, medimos un vial con extinción, el área del canal 5 se hace mayor que la del canal 6, - con lo que la relación: c.p.m. canal 5/c.p.m. canal 6 se hace menor que la unidad. (fig. 8).

Si medimos el juego de patrones obtenemos una serie de valores de eficiencias y de relación de canales externos que están tabulados en la tabla III y representados gráficamente en la fig. 9.

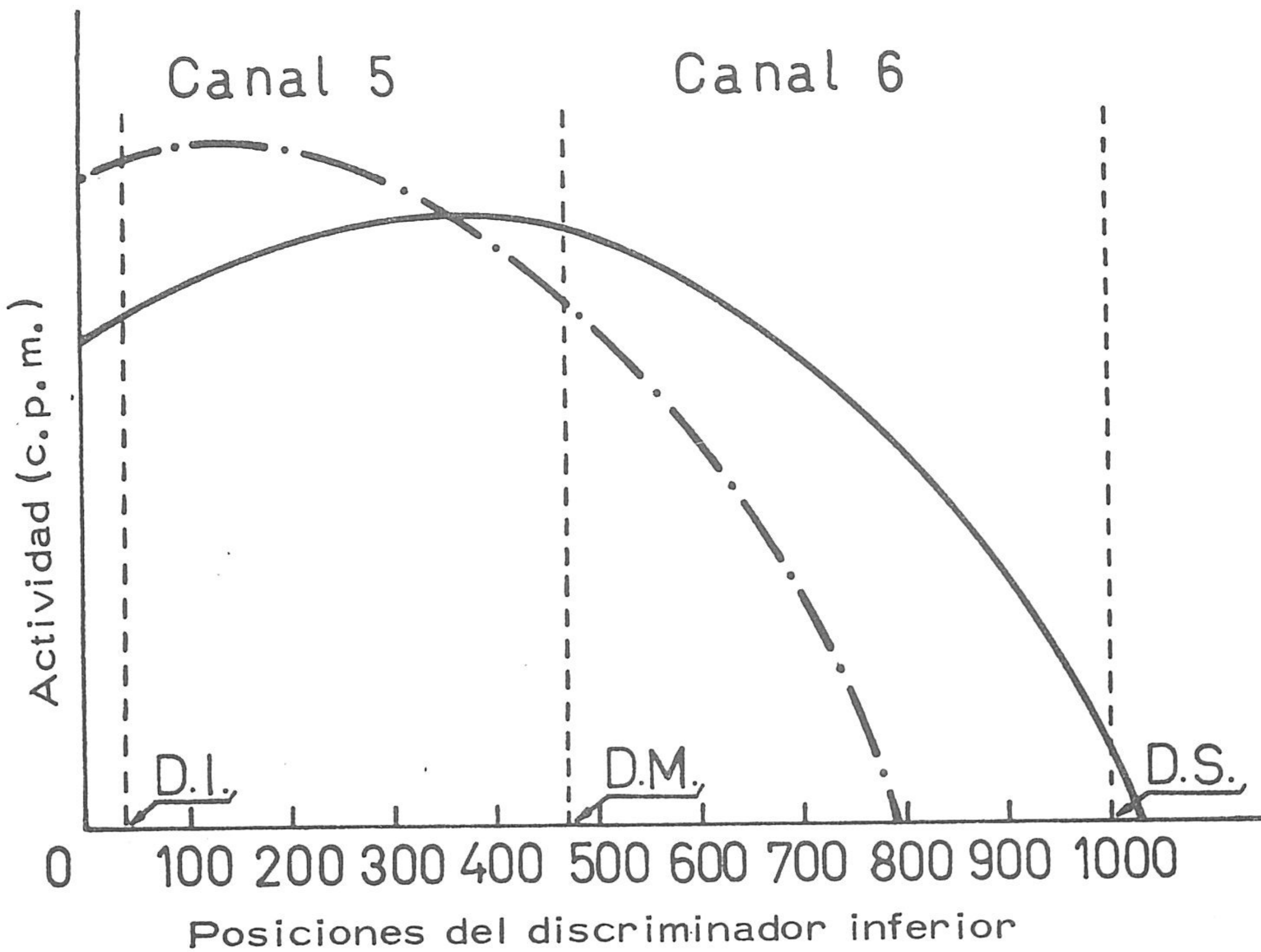


Fig. 8. - Espectro energético de los fotones producidos, por efecto Compton en la mezcla centelleadora. Fuente de bario-133 como emisor externo patrón.

_____ espectro obtenido sobre un vial de baja extinción
 - · - · - espectro obtenido sobre un vial con extinción

T A B L A III

EFICIENCIAS DE LAS MEDIDAS PARA EL
14C EN FUNCION DE LA RELACION DE CA
NALES EXTERNOS.

Vial nº	Relación de Canales	Eficiencia en %
1	0,871	92,2
2	0,828	90,6
3	0,750	86,1
4	0,622	77,7
5	0,512	69,0
6	0,341	50,2

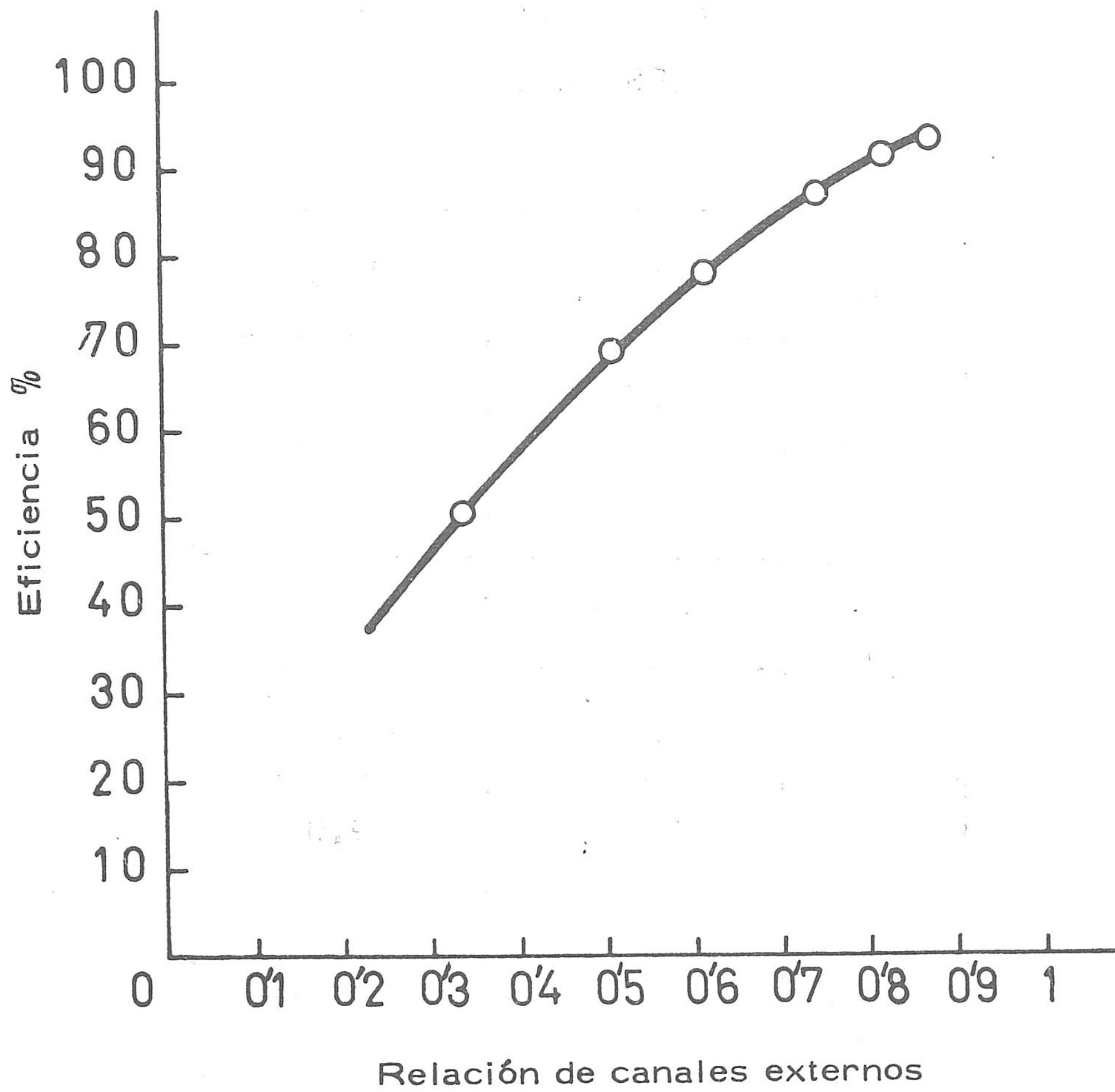


Fig. 9. - Eficiencia en función de relación de canales externos.

Lo mismo que en el caso de relación de canales internos, la función que liga la relación de canales con la eficiencia puede aproximarse perfectamente a una parábola:

$$E_f = \pm P X^2 \pm Q X \pm R$$

Utilizando el método de los mínimos cuadrados se determinaron los valores de los coeficientes - que resultaron ser:

$$P = - 0,586$$

$$Q = 1,501$$

$$R = 0,066$$

Al igual que en el caso anterior se realizó un test de comprobación de la eficacia de esta corrección. Los resultados obtenidos se expresan en la tabla IV.

T A B L A I V

TEST DE COMPROBACION DEL METODO DE RELACION
DE CANALES EXTERNOS PARA LA CORRECCION DE AC
TIVIDADES EXPERIMENTALES A ABSOLUTAS

Vial nº	Actividad absoluta (d.p.m.)	Relación de canales	Actividad detectada (d.p.m.)	% $\frac{dpm'}{dpm} \times 100$
1	220.000	0,866	219.438	99,7
2	220.000	0,826	220.311	100,1
3	220.000	0,757	219.236	99,6
4	220.000	0,628	220.363	100,1
5	220.000	0,519	220.330	100,1
6	220.000	0,344	215.539	97,9

3.9.- EXPERIENCIAS PARA EL ESTUDIO DE LA VOLATILIDAD DEL

p-p'-DDT

3.9.1.- Estudio de la interfase agua-aire

Con objeto de comprobar si el DDT se acumula ó no en la interfase de la disolución, diseñamos el cambiador automático de muestras descrito en el apartado 3.1. y cuya fotografía puede verse en la fig. 1.

Se prepararon dos disoluciones acuosas, una de p-p'-DDT- ^{14}C y otra de glucosa- ^{14}C , con el fin de realizar experiencias paralelas con los dos compuestos. Ambas disoluciones eran de la misma actividad específica en volumen, determinada en cada caso por nosotros, utilizando el espectrómetro de centelleo líquido.

Las características de las disoluciones preparadas están indicadas en la tabla V.

T A B L A V

CARACTERISTICAS DE LAS DISOLUCIONES UTILIZADAS PARA EL ESTUDIO DE LA ACUMULACION DE p-p'-DDT EN LA INTERFASE AGUA-AIRE

Disolucion	Activ. Esp. en volumen	Activ. Esp. en peso	Concentración
p-p'-DDT- ¹⁴ C	4 μ Ci/l	67 μ Ci/mg	0,06 mg/l
Glucosa- ¹⁴ C	4 μ Ci/l	17 μ Ci/mg	0,24 mg/l

Volúmenes de 4 ml de cada una de las disoluciones se llevaron a unas planchetas de acero inoxidable de dos pulgadas de diámetro. Cada plancheta fué medida una sola vez durante un tiempo de 10 minutos. La distancia entre la ventana del contador y la plancheta fué en todos los casos de 5 mm.

A la vista de los resultados de las anteriores medidas y con objeto de comprobar si el DDT se iba acumulando progresivamente en la interfase de la disolución preparamos una nueva plancheta que contenía DDT-¹⁴C en disolución acuosa con las mismas condiciones de actividad y concentración que la de las muestras usadas en el caso anterior. La actividad de la citada muestra fué medida a in

intervalos sucesivos de tiempo de 10 minutos.

3.9.2.- Determinación de la eficiencia del contador Geiger-Müller

A partir de disoluciones de Glucosa-¹⁴C y DDT-¹⁴C en agua, y DDT-¹⁴C en benceno, de actividades absolutas determinadas con el espectrómetro de centelleo líquido, intentamos determinar la eficiencia de contaje del detector Geiger utilizado, para las partículas beta emitidas por el ¹⁴C.

Para ello, sobre unas planchetas de acero inoxidable, idénticas a las de la anterior experiencia, evaporamos mediante calefacción suave con lámpara de rayos infrarrojos, un volumen de 4 ml de cada una de las disoluciones indicadas en el apartado anterior. La disolución del p-p'-DDT-¹⁴C en benceno era exactamente de las mismas características que la disolución acuosa de este compuesto indicado en la Tabla V.

3.9.3.- Retención sobre sílica-gel del DDT volat- tilizado

3.9.3.1.- Experiencias con sílica-gel so bre soporte de vidrio.

Utilizando unos cristalizadores pequeños, de 5 cm de diámetro y 4 cm de altura, pusimos en su interior un volumen de 50 ml de una disolución acuosa de DDT-¹⁴C, cuyas características figuran en la Tabla VI. Cubrimos los cristalizadores con unas placas de vidrio de 7 x 7 cm, sobre las que con anterioridad habíamos preparado un soporte adsorbente de espesor aproximado 0,5 cm, mediante un procedimiento idéntico al que se sigue en cromatografía en capa fina. El adsorbente preparado cerraba totalmente la boca de los cristalizadores y mediante un termostato fue regulada la temperatura del sistema a $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Con fines comparativos realizamos también estas mismas experiencias utilizando disoluciones de DDT-¹⁴C en benceno y glucosa-¹⁴C en agua.

Las características de las tres disoluciones utilizadas se expresan en la tabla VI.

T A B L A V I.

CARACTERISTICAS DE LAS DISOLUCIONES UTILIZADAS EN LA EXPERIENCIAS CON SILICA-GEL SOBRE SOPORTES DE VIDRIO.

Disolución	Activ. esp. en volumen	Activ. esp. en peso	Concentración
DDT- ¹⁴ C en agua	5 μ Ci/l	66'7 μ Ci/mg	0,075 mg/l
DDT- ¹⁴ C en benceno	5 μ Ci/l	66'7 μ Ci/mg	0,075 mg/l
Glucosa- ¹⁴ C en agua	5 μ Ci/l	17'0 μ Ci/mg	0,294 mg/l

La concentración de la disolución de glucosa-¹⁴C no fue posible hacerla igual a las de DDT, ya que la actividad específica del producto suministrado por Amersham era 17 μ Ci/mg y fue disuelta, sin añadir portador, en agua destilada y diluida hasta alcanzar la actividad específica en volumen igual a las de las disoluciones de DDT-¹⁴C. La concentración resultante es la que expresa la tabla VI.

3.9.3.2.- Experiencias con sílica-gel sobre soporte de aluminio.

Con objeto de reducir los posibles errores debidos a irregularidades en el espesor del adsorbente, repetimos la experiencia anterior utilizando, en vez de placas de vidrio, cromatofolios de sílica-gel sobre soporte de aluminio, preparados para cromatografía en capa fina, por la casa Merck y con un espesor homogéneo de 0,25 mm. En este caso, el adsorbente no cerraba totalmente la boca del vaso para que el sistema no alcanzase la saturación por vapor de agua.

Se realizaron estas experiencias con tres disoluciones distintas de p-p'-DDT-¹⁴C en agua; las características de esas disoluciones se presentan en la tabla VII. En ella puede comprobarse que la disolución de mayor concentración (III) corresponde a la utilizada en la anterior experiencia.

T A B L A VII

CARACTERISTICAS DE LAS DISOLUCIONES DE DDT-¹⁴C EN AGUA -
UTILIZADAS EN LA EXPERIENCIA CON SILICA-GEL SOBRE SOPOR-
TES DE ALUMINIO

Disolución	Actividad total nCi	Volumen ml.	Act. Esp. en Volumen	Concentración mg/l
I	50	50	1 nCi/ml	0,015
II	100	50	2 nCi/ml	0,030
III	250	50	5 nCi/ml	0,075

3.9.4.- Retención con tolueno del p-p'-DDT-¹⁴C volatilizado, a partir de un medio acuoso, en función del tiempo

Para estudiar este proceso se diseñó el aparato esquematizado en la fig. 10, en la que los números corresponden a lo siguiente:

- 1.- Vibrador electromagnético que impulsa aire a través de todo el sistema.
- 2.- Frasco lavador de gases con agua.
- 3.- Frasco lavador de gases con ácido sulfúrico.

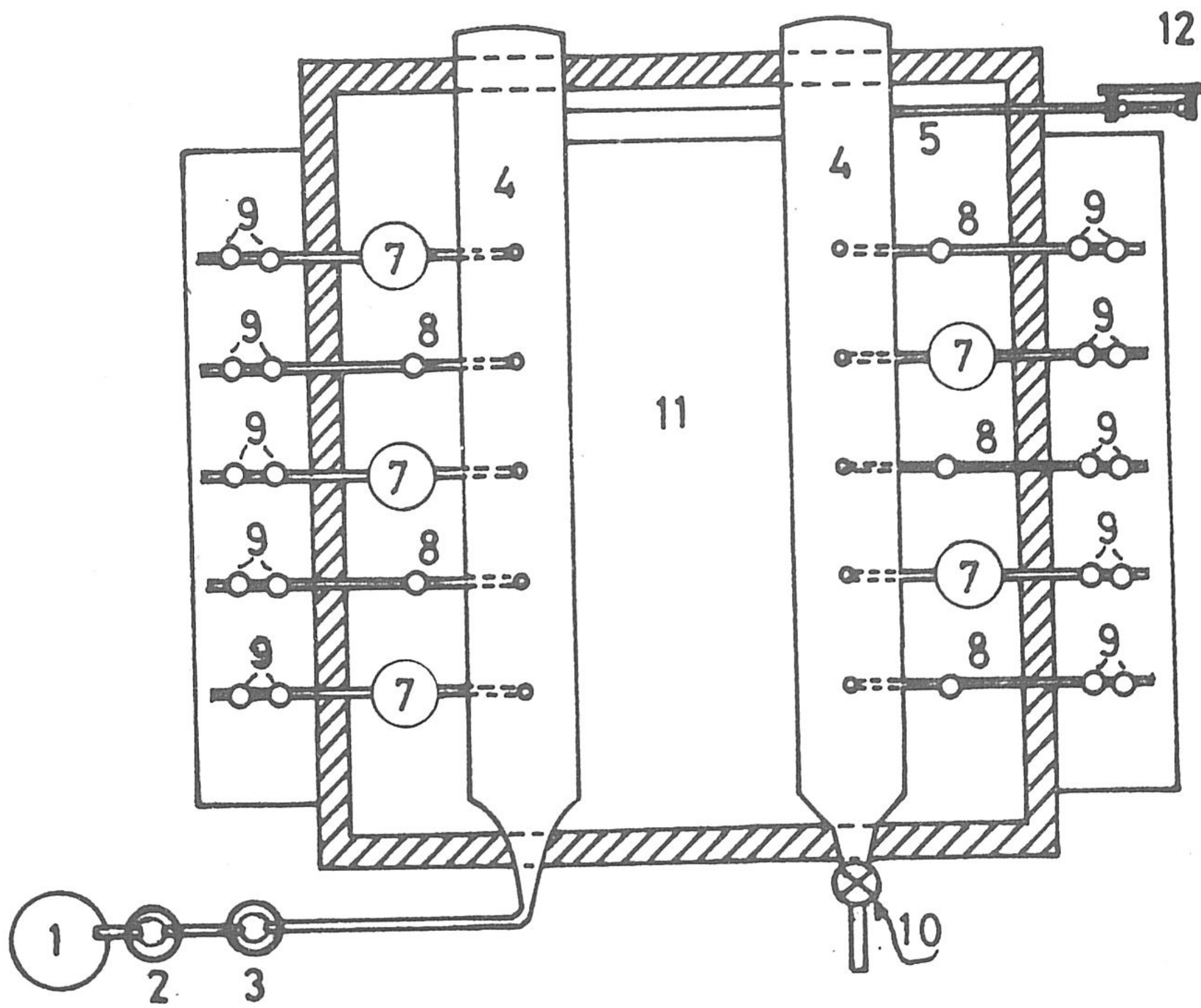
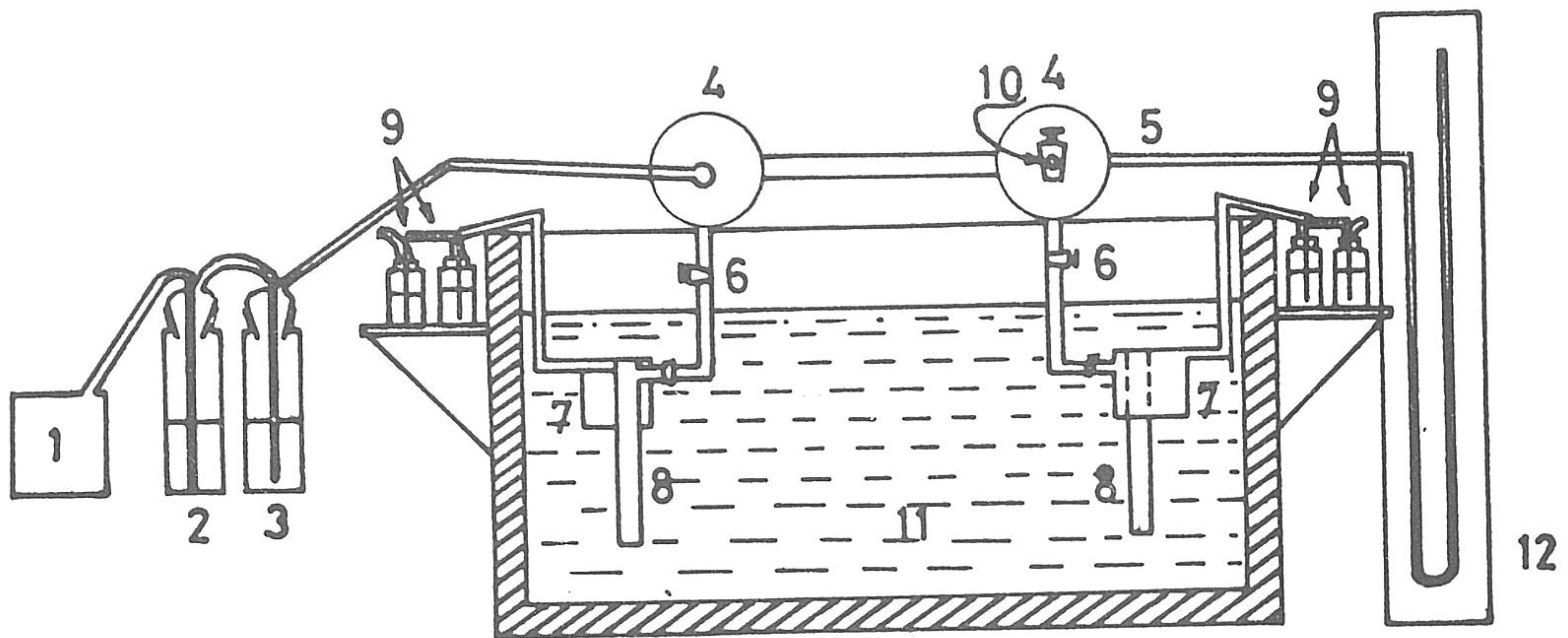


Fig. 10.- Esquema del aparato utilizado para el estudio de comportamiento del p-p'-DDT en disolución acuosa.

- 4.- Tubo de vidrio "Pyrex" de 4,5 cm de diámetro interior, con el que se consigue una presión más homogénea de salida de aire hacia las respectivas celdillas.
- 5.- Salida para conectar a un manómetro de mercurio.
- 6.- Llaves para regular el flujo en las celdas de tratamiento.
- 7.- Celdas de tratamiento tipo A.
- 8.- Celdas de tratamiento tipo B.
- 9.- Trampas con tolueno para atrapar el DDT que escapa de 7 y 8. Dichas trampas son, precisamente, viales de los utilizados para el contaje de muestras en centelleo líquido.
- 10.- Llave para regular la presión dentro de 4.
- 11.- Baño termostático.

Utilizamos dos tipos de celdillas, A y B (7 y 8), de forma cilíndrica y, aproximadamente, la misma capacidad. Las dimensiones de las celdillas empleadas fueron:

	<u>Tipo A</u>	<u>Tipo B</u>
Diámetro interior	5,3 cm	2,2 cm
Sección interior	22,0 cm ²	3,8 cm ²

	<u>Tipo A</u>	<u>Tipo B</u>
Altura desde la base a la entrada de aire.	2,5 cm	13,5 cm
Capacidades desde la base a la entrada de aire.	55,1 ml	51,3 ml

Se utilizaron cinco celdillas de cada clase y se realizaron experiencias paralelas en todas ellas, resumiendo los valores individuales de volatilización a un valor medio para cada tipo de celdilla, con el fin de obtener unos datos lo más representativos posible.

La temperatura de trabajo fue de $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ en todas las experiencias realizadas y mediante las llaves (6) regulamos, con un medidor de burbuja, a 60 ml/min el flujo de aire que pasa a través de las celdillas.

La presión en el interior del tubo (4) la man tuvimos, a lo largo de todas las experiencias realiza- das con este aparato, en un valor superior en 1,5 cm de Hg a la presión atmosférica.

Diariamente se cambiaban los viales de cente- lleo de las trampas y el tolueno procedente de ellas se sometía a contaje en el espectrómetro de centelleo líqui- do, agregando a cada vial un volumen igual de una mez-

cla centelleadora compuesta por PPO (10 g/l) y POPOP (0,2 g/l), de tal forma que la concentración de solutos centelleadores (primario y secundario) fuese, en cada muestra, la óptima (PPO 5 g/l y POPOP 0,1 g/l).

Los valores de actividad experimental de los viales (c.p.m.) eran corregidos automáticamente a actividades absolutas (d.p.m.) utilizando el procedimiento de relación de canales externos para corregir las pérdidas de eficiencia debidas al "quenching" (apartado 3.7). Consideramos, a la vista de los resultados obtenidos en los tests de exactitud realizados y que han sido descritos en los apartados 3.8.1 y 3.8.2, que este procedimiento era el más adecuado para experiencias de este tipo. También tuvimos en cuenta en su elección, el hecho de que, normalmente, las muestras medidas en nuestras experiencias eran de actividades relativamente bajas y que este procedimiento de normalización es el recomendado por la bibliografía (148), para medidas de este orden de actividad ya que, de esta forma, el error estadístico en la determinación de la relación de canales es más bajo, puesto que por causa de la interacción por efecto Compton de la radiación procedente de la fuente externa de ^{133}Ba se producen en el interior del vial, un gran número de fotones, lo cual ori

gina una elevada velocidad de contaje en los canales 5 y 6.

Se limitó a 10 minutos el tiempo de contaje de cada muestra. Se calculó el factor de normalización que, introducido en las tarjetas de cálculo del espectrómetro convierte las d.p.m. en valores absolutos de las cantidades de plaguicida volatilizado.

Este cálculo se realizó del modo siguiente:

Llamamos A al número de d.p.m. registradas por el equipo de centelleo. Si este valor A lo dividimos por el número de d.p.m. que tiene un μCi obtendremos en μCi el valor de la actividad absoluta de la muestra. El valor obtenido se divide ahora por la actividad específica en peso de la disolución preparada; si expresamos esta actividad específica en peso como $\mu\text{Ci}/\text{mg}$ obtendremos el valor de ng de DDT volatilizados.

A continuación indicamos esquemáticamente el cálculo de dicho factor cuando la actividad específica en peso es de $66'7 \mu\text{Ci}/\text{mg}$:

$$A \text{ dpm} \cdot \frac{1}{2'22 \cdot 10^6 \text{ dpm}/\mu\text{Ci}} \cdot \frac{1}{66'7 \mu\text{Ci}/\text{mg}} \cdot 10^6 \text{ ng}/\text{mg} = A \cdot 6'75 \cdot 10^{-3} \text{ ng}$$

3.9.4.1.- Influencia de la concentración de p-p'-DDT en la disolución acuosa, sobre la volatilización de este compuesto. ¹⁴C

Realizamos las experiencias descritas en el apartado anterior con tres disoluciones de p-p'-DDT-¹⁴C en agua, cuyas características están reseñadas en la Tabla VIII.

Tabla VIII

CARACTERISTICAS DE LAS DISOLUCIONES UTILIZADAS EN EL ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE DDT SOBRE LA VOLATILIDAD DE ESTE COMPUESTO EN MEDIO ACUOSO

Disolución	Activ. total nCi	Volumen ml	Activ. esp. en volumen	Activ. esp. en peso μ Ci/mg	Conc. mg/l
I	25	50	0,5	66,7	0,0075
II	50	50	1,0	66,7	0,0150
III	75	50	1,5	66,7	0,0225

3.9.4.2.- Influencia de la presencia de un electrólito en la disolución acuosa de p-p'-DDT-¹⁴C, sobre el fenómeno de volatilización de este compuesto.

Pensando que el agua en la naturaleza lleva disueltas, en cantidades variables, ciertas sales y con objeto de poner de manifiesto su posible influencia sobre - las cantidades de plaguicida volatilizadas, realizamos una serie de experiencias para las que preparamos una disolución de p-p'-DDT-¹⁴C, de actividad y concentración análogas a las indicadas en la tabla anterior para la disolución II, en dos disoluciones acuosas de ClNa, una de 10 - g/l y otra de 1 g/l de dicha sal.

Seguimos el mismo procedimiento experimental descrita anteriormente y realizamos las experiencias en los los dos tipos de celdillas, A y B diseñados, y que se describen en el apartado 3.9.4.

3.9.5.- Volatilidad, en medio acuoso, del DDT retenido sobre vermiculita homoiónica

El DDT aplicado sobre los campos, quedará, en su mayor parte, retenido por los suelos y un factor primordial que origina esa retención, debe ser atribuido a la fracción inorgánica coloidal constituyente de los suelos de cultivo. Dado que la arcilla es un componente inorgánico muy abundante en los terrenos agrícolas, hemos concretado nuestro estudio a uno de los constituyentes de esta fracción mineral, eligiendo la vermiculita, a partir de la cual y mediante el tratamiento que se indica en el apartado 3.9.5.1, obtuvimos su fracción coloidal. Para comprobar el posible efecto que, sobre el proceso de volatilización del DDT, realiza el catión de cambio, saturamos homoiómicamente (apartado 3.9.5.2) distintas muestras de vermiculita con los siguientes cationes: H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Ba^{2+} .

3.9.5.1.- Obtención de la fracción arcilla.

Para esta preparación hemos seguido un procedimiento encontrado en la bibliografía (149), el cual describimos a continuación:

La vermiculita natural, después de molturada, se

pasa por un tamiz de 0,035 mm. Porciones de 10 gramos del tamizado se colocan en vasos de altura suficiente, a los que se les hacen dos señales distantes 10 cm, estando una de las marcas situada 1 cm por encima de la altura ocupada en el vaso por la arcilla. Se añaden 15 ml de NH_4OH concentrado y se completa el vaso con agua destilada hasta la señal superior. Se agita y, tras ocho horas de reposo, se extrae por sifonación todo el líquido sobrenadante, que contiene la fracción de tamaño de partícula $\geq 2 \mu$. Se repite la operación las veces necesarias hasta el agotamiento de la fracción coloidal de la muestra de vermiculita.

Los líquidos conteniendo la suspensión se evaporan hasta sequedad por calefacción con lámparas de rayos infrarrojos.

En (149) se incluye una tabla que da el tiempo de sedimentación, en las condiciones de altura de líquido que nosotros hemos adoptado, en función de la temperatura ambiente. Puesto que la temperatura media en el laboratorio es aproximadamente de 20°C , hemos tomado de la mencionada tabla el tiempo de reposo indicado para esta temperatura (8 horas).

3.9.5.2.- Preparación de muestras homoió nicas.

Para preparar la vermiculita amónica (150) se partió de 10 gramos de muestra preparada en la forma descrita en el apartado anterior. A la citada cantidad se le agregan 50 ml de una disolución de acetato amónico 2 N. El sistema se somete a agitación durante 8 horas y se deja en reposo hasta durante 16 horas más. Se extrae el líquido sobrenadante y se repone con disolución fresca (la mitad del volumen anterior) ; se mantiene en agitación otras dos horas, al cabo de las cuales se filtra a través de placa porosa del nº 3 con papel de filtro. La torta se lava con disolución de acetato amónico y después con metanol anhidro hasta que los líquidos de lavado no den reacción de acetato con nitrato de lantano y iodo (151).

Después de dejar secar las muestras al aire fueron nuevamente pulverizadas y medidas en una estufa a 110°C hasta el momento de su uso.

Las muestras sódicas, potásicas, cálcicas y bariacas se prepararon, también, por el procedimiento de saturación con el acetato del catión correspondiente, en condiciones análogas a las explicadas para el caso de las amónicas.

Las muestras de vermiculita ácida se prepararon mezclando una suspensión de 10 gramos de vermiculita homoiónica en 50 ml de agua, con 34 gramos de resina "Amberlita IR 120", en ciclo H^+ . El sistema se mantiene en agitación durante 24 horas y se filtra a través de un tamiz que retenga la resina; se agregan otros 34 gramos de resina y se vuelve a agitar durante 24 horas. Se repite por tercera vez la misma operación, se separa la resina y se centrifuga. La vermiculita ácida, así obtenida, se deja secar al aire y se introduce en una estufa a $110^{\circ}C$ hasta el momento de su uso.

3.9.5.3.- Determinación de la superficie específica de las muestras homoiónicas.

Se determinó la superficie específica de cada una de las muestras preparadas siguiendo el método B.E.T. (152) usando n-butano como adsorbato, a la temperatura de $0^{\circ}C$, conseguida con hielo fundente.

Los valores de las superficies específicas obtenidos, así como la densidad de las muestras determinadas por el método del picnómetro utilizando benceno (153) se expresan en la tabla IX (*).

* Agradecemos al Dr. A. Jiménez López los datos de superficie accesible al n-butano de estas muestras homoiónicas de vermiculita, así como los de densidades.

T A B L A IX

SUPERFICIE ESPECIFICA, ACCESIBLE AL n-BUTANO, DE LAS MUES
TRAS HOMOIONICAS DE VERMICULITA

Muestra	Densidad (g/cm ³)	Sup. Específica (m ² /g)
V-H ⁺	2,063	89,0
V-Na ⁺	2,410	40,1
V-K ⁺	2,281	41,2
V-Ca ²⁺	2,511	44,5
V-Ba ²⁺	2,587	35,7

3.9.5.4.- Experiencias realizadas sobre la vola
tilidad, en medio acuoso, del p-p'-DDT
retenido sobre vermiculitas homoióni-
cas.

Hemos justificado en 3.9.5. la elección de ver-
miculita como sustrato sobre el cual agregamos el plagui-
cida. Con estas preparaciones realizamos las experiencias
que exponemos a continuación:

Con objeto de poder establecer una cierta comparación entre las distintas muestras preparadas, calculamos, basándonos en el valor de la superficie teórica cubierta por una molécula de p-p'-DDT-¹⁴C, 100 Å² aproximadamente (153), la cantidad de este insecticida que sería necesario adicionar a la vermiculita para que dicho valor constituyese la décima parte, aproximadamente, de una monocapa teórica de moléculas de DDT retenidas sobre la superficie de la misma.

En la siguiente tabla se expresan los valores de las superficies específicas de las muestras calculadas por adsorción de n-butano, así como la cantidad de DDT necesaria para formar sobre ellas de modo aproximado, y según ese valor de superficie específica, la décima parte de una monocapa teórica.

T A B L A X

DATOS PARA LA ADICION DEL DDT A LAS VERMICULITAS HOMOIONICAS

Muestra	Sup. Esp. m ² /g	Cantidad de DDT ne cesaria para formar una monocapa por - gramo de muestra	Cantidad de DDT ne cesaria para formar una décima de mono capa por gramo de muestra
V-H ⁺	89,0	5,23.10 ⁻² g.	5,23.10 ⁻³ g.
V-Na ⁺	40,1	2,36.10 ⁻² g.	2,36.10 ⁻³ g.
V-K ⁺	41,2	2,42.10 ⁻² g.	2,42.10 ⁻³ g.
V-Ca ²⁺	44,5	2,61.10 ⁻² g.	2,61.10 ⁻³ g.
V-Ba ²⁺	35,7	2,09.10 ⁻² g.	2,09.10 ⁻³ g.

Para agregar las cantidades adecuadas de plagui-
cida a cada muestra de vermiculita, preparamos una disolu-
ción bencénica del isómero p-p'-DDT purificado por nosotros
y a esa disolución agregamos DDT marcado uniformemente con
¹⁴C en el núcleo fenilo, hasta obtener una disolución de -
las siguientes características:

Concentración = 1 mg/ml;

Actividad específica en peso = 0,234 μCi/mg.

La siguiente tabla indica las cantidades pesadas de cada muestra sobre las que se agregó el peso de DDT necesario para que la relación: Superficie total cubierta por el DDT frente a la superficie total de la vermiculita fuese, en todos los casos, igual a 0,1.

T A B L A X I

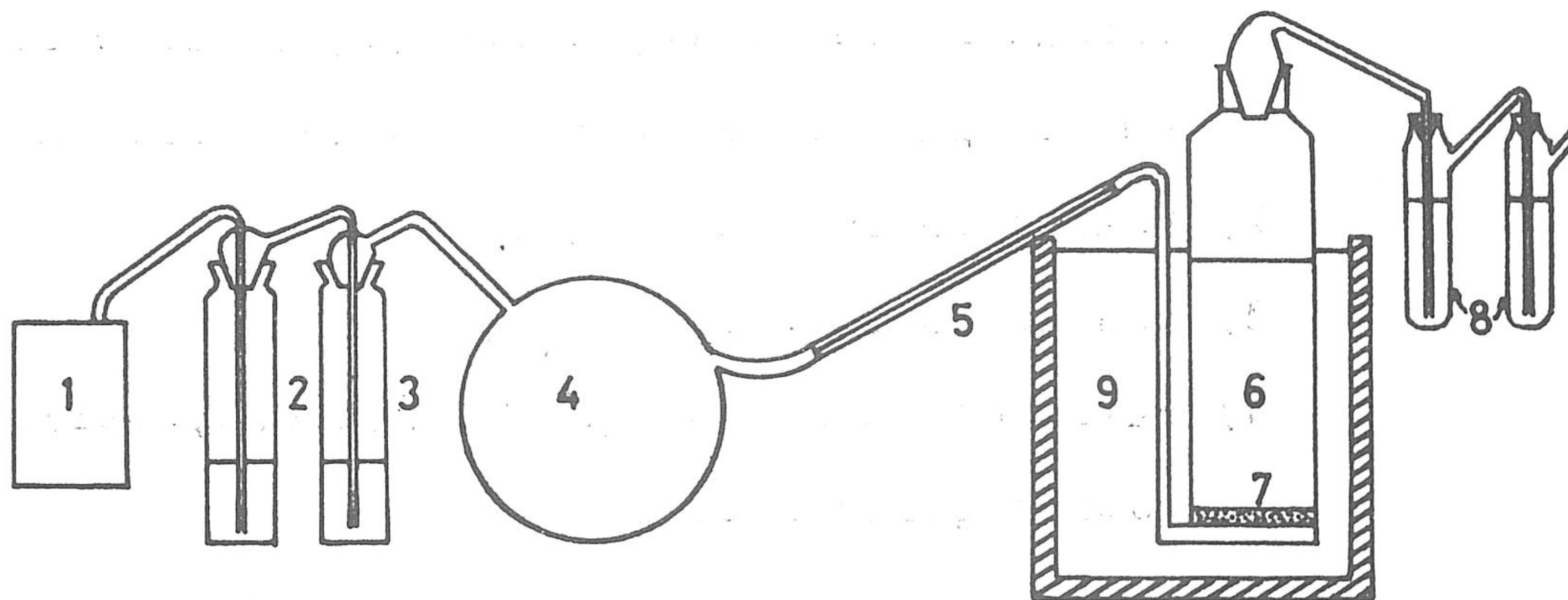
RELACION ENTRE LA SUPERFICIE CUBIERTA POR EL p-p'-DDT AÑADIDO Y LA SUPERFICIE DE LA MUESTRA DE VERMICULITA

Muestra	Peso de muestra (g)	Peso de DDT (mg)	Fracción de superficie de la muestra cubierta por el DDT
V-H ⁺	0,956	5	0,1
V-Na ²⁺	2,120	5	0,1
V-K ⁺	2,066	5	0,1
V-Ca ²⁺	1,915	5	0,1
V-Ba ²⁺	2,392	5	0,1

Sobre cada muestra se agregó la cantidad de DDT expresada en la tabla y, después de 24 horas de contacto, se evaporó el disolvente por calefacción suave con lámpara de rayos infrarrojos.

Para estudiar el proceso de desplazamiento hacia el agua de las moléculas de DDT retenidas sobre la muestra de vermiculita, así como el posterior paso de las mismas a la atmósfera, se diseñó el aparato esquematizado en la figura 11, cuyas características describimos a continuación:

- 1) Vibrador electromagnético (igual al utilizado en el aparato esquematizado anteriormente).
- 2) Frasco lavador con agua.
- 3) Frasco lavador con SO_4H_2 .
- 4) Balón de vidrio de gran capacidad, utilizado como regulador de presión.
- 5) Capilar calibrado, de 0,32 mm. de diámetro y 15 cm. de longitud, que regula el flujo de aire a un valor de aproximadamente, 50 ml/min.
- 6) Celdilla de tratamiento donde va la vermiculita con el DDT retenido y todo el conjunto suspendido en un volumen de agua de 300 ml.
- 7) Placa de vidrio poroso del nº 1, capaz de difundir homogéneamente el aire en el seno de la suspensión arcillosa.
- 8) Trampas llenas con tolueno para retener los vapores de DDT que escapen de 6.
- 9) Baño termostatzado a la temperatura de 25 \pm 0,1°C.



Fíg. 11.- Esquema del aparato utilizado para estudiar la volatilización del p-p'-DDT retenido sobre las muestras de vermiculita.

Las trampas de tolueno dispuestas para atrapar - los vapores de DDT se cambian diariamente y se someten a - contaje con el espectrómetro de centelleo líquido. Se calculó el valor de normalización apropiado, de tal forma que, en cada caso, la última columna de la unidad impresora de datos del espectrómetro, nos diese directamente la cantidad, en microgramos, de DDT movilizado del seno de la suspensión arcillosa.

Se limitó la duración de cada experiencia al tiempo de 20 días y diariamente se cambiaban las trampas (8) se añadía al tolueno procedente de ellas un volumen igual de mezcla centelleadora, de forma que el vial que se sometie- se a contaje llevase los solutos centelleadores en las condiciones consideradas como óptimas (5 g/l de PPO y 0'1 g/l de POPOP).

Al término de cada experiencia se extrajo el DDT que no había sido movilizado del sistema por volatiliza----ción. Para realizar estas extracciones se separó, en cada caso, la vermiculita de la suspensión mediante filtración a través de placa porosa del nº 3. Se lavó con iso-octano el sistema experimental y los líquidos de lavado se sometie----ron a recuento de actividad mediante la técnica de cente----lleo líquido usando la misma mezcla centelleadora.

El filtrado se trató en un embudo de decantación con iso-octano (técnica de extracción recomendada para el compuesto organoclorado por M.C. Bowman, (116). Después de la decantación, se midieron porciones de ambos líquidos. - Las muestras de iso-octano se midieron de forma análoga a la descrita anteriormente y las de agua (3 ml) se sometieron a conteo adicionándoles 12 ml de mezcla centelleadora consistente en 80 g/l de naftaleno, 6 g/l de butil-PBD y 1 litro de dioxano.

El residuo separado en la filtración (vermiculita) se llevó a un Soxhlet y se trató con ciclohexano durante ocho horas. Porciones del extracto se midieron con mezcla centelleadora (PPO y POPOP), como en los casos anteriores.

4.- RESULTADOS OBTENIDOS

4.- RESULTADOS OBTENIDOS

4.1.- ESTUDIO DE LA INTERFASE AGUA-AIRE

Se realizó una medida de 5 minutos de duración de cada una de las muestras preparadas en la forma en que se indicó en el apartado 3.9.1. Se midió en primer lugar la muestra de Glucosa- ^{14}C y a continuación la de DDT- ^{14}C . En dichas medidas obtuvimos los siguientes resultados:

Plancheta que contenía la disolución de glucosa- ^{14}C = 27 c.p.m.

Plancheta que contenía la disolución de p-p'-DDT- ^{14}C = 108 c.p.m.

Una plancheta conteniendo DDT en disolución acuosa con características análogas a las indicadas en la tabla V fué colocada en la posición de contaje y, sin separarla en ningún momento de dicha posición, determinamos su actividad a intervalos regulares de tiempo (10 min). De esta forma intentábamos comprobar si el DDT se acumulaba o nó progresivamente en la interfase agua-aire.

Los resultados obtenidos se expresan en la tabla XII.

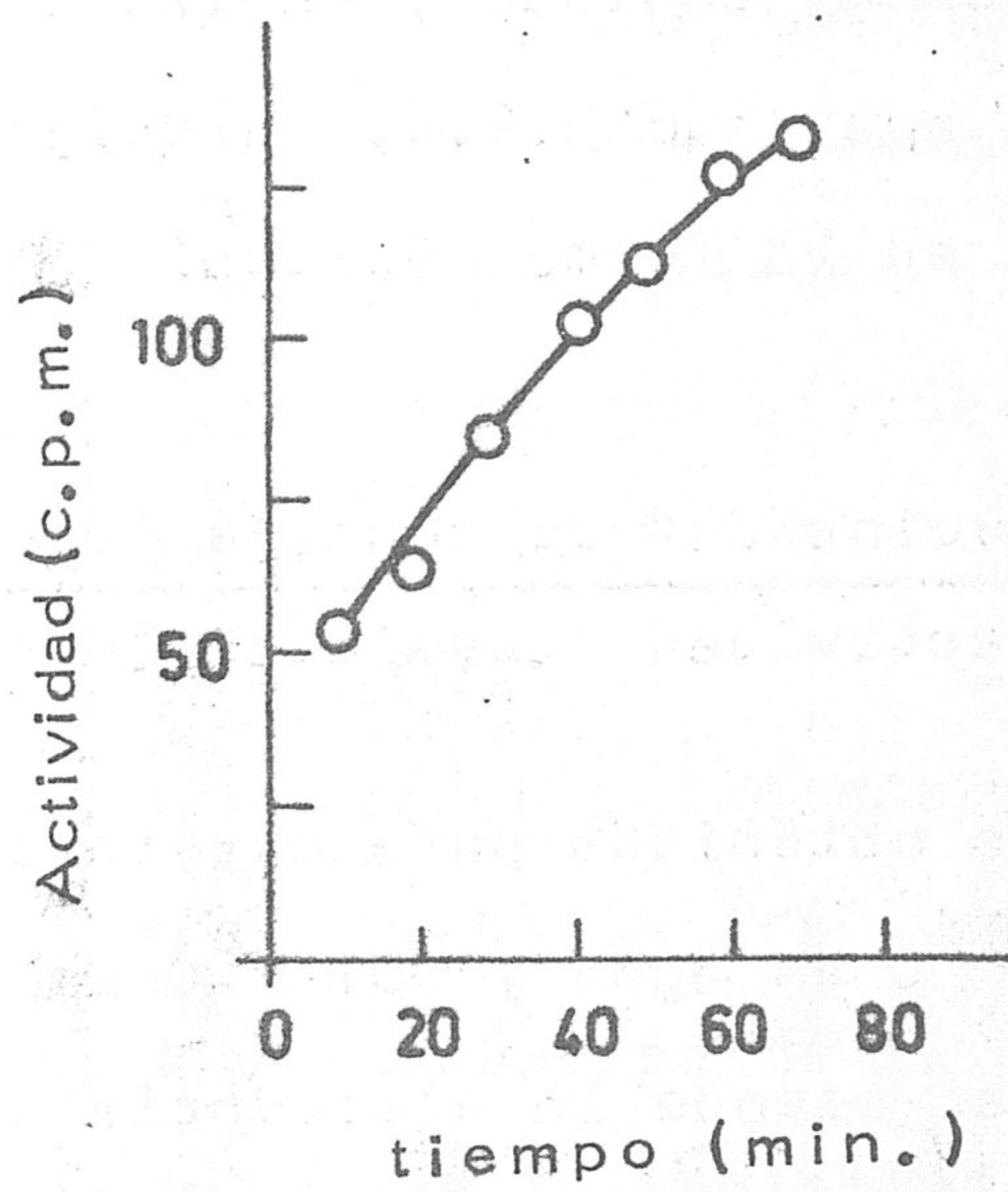
T A B L A XII

VELOCIDAD DE CONTAJE DE UNA MUESTRA DE DDT-¹⁴C EN DISOLUCION ACUOSA, MEDIDA A INTERVALOS REGULARES DE TIEMPO

medida	cuentas acumuladas	Tiempo min.	c.p.m.	c.p.m. corregidas
Fondo	457	10	46	--
muestra	1032	10	103	57
"	1134	10	113	67
"	1323	10	132	86
"	1550	10	155	109
"	1623	10	162	116
"	1768	10	177	131
"	1843	10	184	138

Estos valores han sido representados en la figura 12.

Al final de la experiencia se determinó nuevamente el valor de la radiación de fondo encontrándose que ésta había aumentado hasta alcanzar el valor de 103 c.p.m.



Fíg. 12. - Velocidad de contaje de una muestra de DDT en medio acuoso, medida a intervalos regulares de tiempo.

4.1.1.- Determinación de la eficiencia del contador Geiger-Müller.

Una vez obtenido el dato de la actividad experimental detectada por el contador, en las condiciones que se exponen en el apartado 3.9.2, calculamos la eficiencia, de contaje en la forma habitual:

$$\text{Eficiencia \%} = \frac{\text{velocidad de contaje (c.p.m.)}}{\text{actividad absoluta (d.p.m.)}} \times 100$$

Los valores obtenidos para muestras preparadas a partir de glucosa-¹⁴C en agua y DDT-¹⁴C en benceno eran perfectamente acordes, siendo la eficiencia obtenida en ambos casos, del orden del 13%. Sin embargo, la muestra preparada a partir de DDT-¹⁴C en disolución acuosa nos dió un resultado de eficiencia del 1,2%, es decir, menos de la décima parte del valor encontrado para las otras muestras (glucosa-¹⁴C en agua y DDT-¹⁴C en benceno).

4.2.- RETENCION DE DDT SOBRE SILICA-GEL

4.2.1.- Experiencias con sílica-gel sobre placas de vidrio

La única razón que aparentemente podría justificar los resultados anteriores, es que el DDT escapa de la interfase agua-aire, volatilizándose. Para comprobarlo, realizamos las experiencias con sílica-gel sobre placas de vidrio en la forma ya descrita en el apartado 3.9.3.1.

Los resultados obtenidos se expresan en las tablas XIII, XIV, XV y están gráficamente representados en la figura 13. A continuación de la medida de cada placa se determinó el valor de la radiación de fondo propia del equipo durante un período de tiempo de 10 minutos. Estos valores, expresados en c.p.m., se incluyen en la última columna de la tabla XIII.

T A B L A XIII

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DE PLACAS DE VIDRIO RECUBIERTAS DE SILICA-GEL SOBRE
DISOLUCION ACUOSA DE DDT-14C.

Muestra	Tiempo de contacto	Cuentas acumuladas	T min	c.p.m.	c.p.m. corregidas	Fondo medido después de cada determinación de actividad.
Fondo	-	4031	100	40	-	-
Placa nº 1	15 min.	479	5	96	46	41
" 2	30 min.	698	5	140	99	39
" 3	45 min.	804	5	161	122	42
" 4	1 h.	841	5	168	126	39
" 5	2 h.	931	5	186	147	43
" 6	4 h.	1658	5	332	289	43
" 7	6 h.	2625	5	525	482	51
" 8	8 h.	2577	5	515	464	58
" 9	16 h.	3225	5	645	587	70
" 10	24 h.	3360	5	672	602	72
" 11	30 h.	3733	5	747	675	76

T A B L A X I V

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DE PLACAS DE VIDRIO RECUBIERTAS CON SILICA-GEL SOBRE DISOLUCION BENCENICA DE DDT-14C.

Muestra	Tiempo de contacto	Cuentas acumuladas	Tiempo min.	c.p.m.	c.p.m. corregidas
Fondo	-	7710	100	77	-
Placa nº 1	15 min	402	5	80	3
" " 2	30 min	404	5	81	4
" " 3	45 min	377	5	75	0
" " 4	1 h.	393	5	79	2
" " 5	2 h.	382	5	76	0
" " 6	4 h.	386	5	77	0
" " 7	6 h.	392	5	78	1
" " 8	8 h.	379	5	76	0
" " 9	16 h.	368	5	74	0
" " 10	24 h.	387	5	77	0
" " 11	30 h.	390	5	78	1

T A B L A XV

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DE PLACAS DE VIDRIO RECUBIERTAS CON SILICA-GEL SOBRE DISOLUCION ACUOSA DE GLUCOSA-¹⁴C

Muestra	Tiempo de contacto	Cuentas acumuladas	Tiempo min.	c.p.m.	c.p.m. corregidas
Fondo:	-	7710	100	77	-
Placa nº 1	15 min	383	5	77	0
" " 2	30 min	406	5	81	4
" " 3	45 min	408	5	82	5
" " 4	1 h.	362	5	72	0
" " 5	2 h.	375	5	75	0
" " 6	4 h.	389	5	78	1
" " 7	6 h.	384	5	77	0
" " 8	8 h.	390	5	78	1
" " 9	16 h.	398	5	80	3
" " 10	24 h.	420	5	84	7
" " 11	30 h.	373	5	75	0

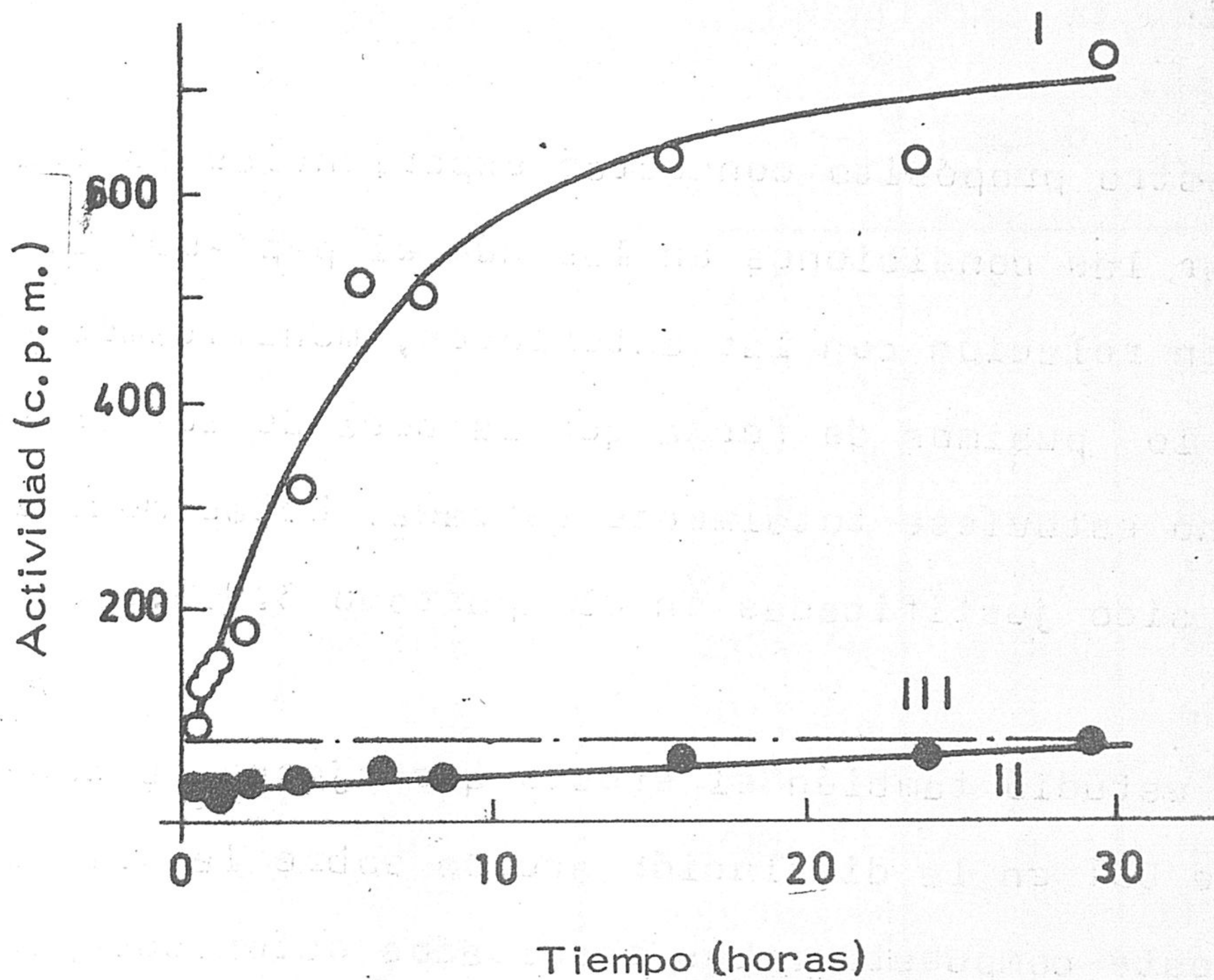


Fig. 13.- Retención del DDT-¹⁴C volatilizado sobre placas de vidrio recubiertas con silica-gel.

- I.- Actividad detectada en los soportes adsorbentes colocados sobre la disolución acuosa de DDT-¹⁴C.
- II.- Fondo del equipo de contaje medido con posterioridad a la determinación de actividad de cada placa adsorbente.
- III.- Actividad detectada en los adsorbentes dispuestos sobre disoluciones de glucosa-¹⁴C en agua y DDT-¹⁴C en benceno.

4.2.2.- Experiencias con sílica-gel sobre soportes de aluminio.

Nuestro propósito con estas experiencias es tratar de aclarar las condiciones en las que el p-p'-DDT se volatiliza. En relación con las anteriores, modificamos el adsorbente y lo pusimos de forma que la boca de los cristalizadores no estuviese totalmente cerrada. Estas modificaciones han sido justificadas en el apartado 3.9.3.2.

Se estudió también el efecto que ejerce la concentración de DDT en la disolución acuosa sobre la volatilización de este compuesto. Los resultados obtenidos para las tres disoluciones se expresan respectivamente en las tbs. XVI, XVII y XVIII. Con ellos hemos construido la figura 14.

Las características de las disoluciones I, II, y III empleadas en esta experiencia ya fueron descritas en el apartado 3.9.3.2.

T A B L A XVI

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DE CROMATOFOLIOS DE SILICA-GEL SOBRE DISOLUCION ACUOSA (I) DE DDT-¹⁴C.

Muestra	Tiempo de contacto horas	Cuentas acumuladas	Tiempo min.	c.p.m.	c.p.m. corregidas
Fondo	-	3067	50	61	-
Placa Nº 1	1 h.	1119	5	224	163
" "	2 h.	1611	5	322	261
" "	3 h.	2005	5	401	340
" "	4 h.	2271	5	454	393
" "	6'5 h.	2920	5	584	523
" "	7'5 h.	3015	5	603	542
" "	8'5 h.	3730	5	746	685
" "	10 h.	4980	5	996	935
" "	16 h.	5896	5	1179	1118
" "	24 h.	6235	5	1247	1186
" "	26 h.	8650	5	1730	1669
" "	28 h.	7310	5	1462	1401
" "	31 h.	8090	5	1618	1557
" "	34 h.	7598	5	1519	1458
" "	50 h.	10040	5	2008	1937
" "	56 h.	10460	5	2092	2031
" "	72 h.	12077	5	2415	2354
" "	144 h.	15924	5	3184	3123

T A B L A XVII

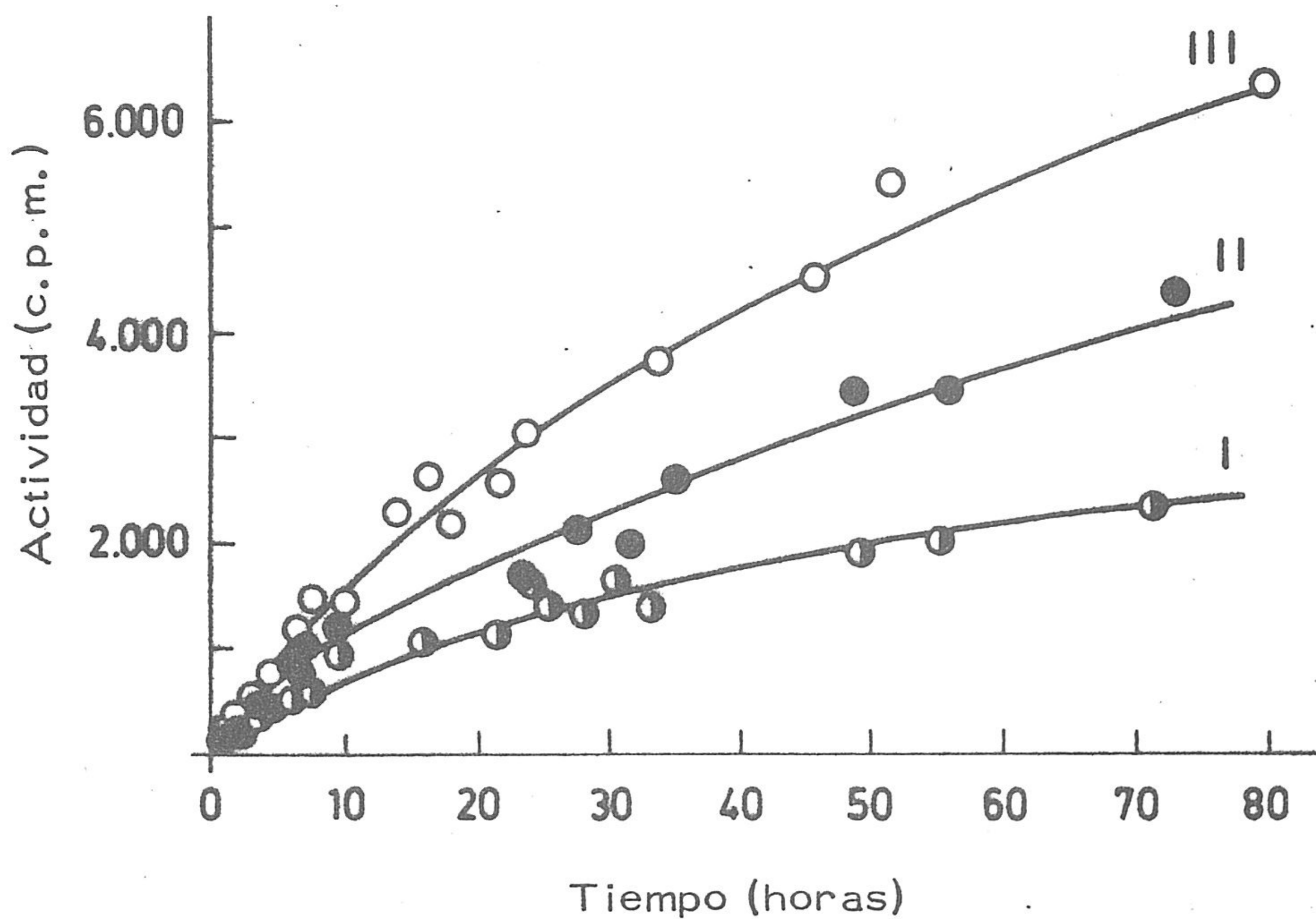
RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DE CROMATOFOLIOS DE SILI
CA-GEL SOBRE DISOLUCION ACUOSA (II) DE DDT-¹⁴C

Muestras	Tiempo de contacto	Cuentas acumuladas	Tiempo	c.p.m.	c.p.m. corregidas
Fondo	-	6210	100	62	-
Placa nº 1	1 h.	1285	5	257	195
" " 2	2 h.	2395	5	479	417
" " 3	3 h.	3137	5	627	565
" " 4	4 h.	3482	5	696	634
" " 5	6 h.	4002	5	800	738
" " 6	7 h.	4940	5	988	926
" " 7	8 h.	4601	5	920	858
" " 8	9 h.	5630	5	1126	1064
" " 9	10 h.	6579	5	1315	1253
" " 10	20 h.	8897	5	1779	1717
" " 11	28 h.	11110	5	2222	2160
" " 12	32 h.	10331	5	2066	2004
" " 13	49 h.	17606	5	3521	3459
" " 14	58 h.	17857	5	3571	3509
" " 15	74 h.	22320	5	4464	4402
" " 16	144 h.	24752	5	4950	4888

T A B L A XVIII

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DE CROMATOFOLIOS DE SI-
LICA-GEL SOBRE DISOLUCION ACUOSA (III) DE DDT-¹⁴C

Muestras	Tiempo de contacto	Cuentas acumuladas	Tiempo min	c.p.m.	c.p.m. corregidas
Fondo	1 h.	6490	100	65	-
Placa nº 1	1 h.	1100	5	220	155
" " 2	2 h.	2344	5	469	404
" " 3	3 h.	3229	5	646	581
" " 4	4 h.	3810	5	762	697
" " 5	6'5 h.	6565	5	1313	1248
" " 6	7 h.	6588	5	1317	1242
" " 7	8 h.	8161	5	1632	1567
" " 8	10 h.	7583	5	1516	1441
" " 9	14 h.	11983	5	2397	2332
" " 10	16 h.	13470	5	2694	2629
" " 11	18 h.	11362	5	2272	2207
" " 12	22 h.	13112	5	2622	2557
" " 13	24 h.	15797	5	3159	3094
" " 14	34 h.	19012	5	3802	3737
" " 15	46 h.	23154	5	4631	4566
" " 16	52 h.	27604	5	5520	5465
" " 17	80 h.	32021	5	6404	6339



Fíg.: 14. - Retención del DDT-¹⁴C volatilizado sobre hojas de aluminio recubiertas con sílica-gel.

Curva I. - Actividad detectada en los soportes adsorbentes (sílica-gel sobre aluminio) colocados sobre disolución acuosa - (I) de DDT-¹⁴C.

Curva II. - Actividad detectada en los soportes adsorbentes (sílica-gel sobre aluminio) colocados sobre disolución acuosa - II.

Curva III. - Actividad detectada en los soportes adsorbentes (sílica-gel sobre aluminio) colocados sobre disolución acuosa III.

4.3.- RETENCION CON TOLUENO DEL p-p'-DDT-¹⁴C VOLATILIZADO
A PARTIR DE UN MEDIC ACUOSO, EN FUNCION DEL TIEMPO.

Las experiencias anteriores nos indican las condiciones en las que se produce la volatilización del p-p'-DDT. Con el fin de estudiar estos fenómenos de forma más cuantitativa diseñamos el aparato descrito en el apartado 3.9.4 y esquematizado en la fig. 10.

Se plantearon dos tipos de experiencias:

a. Influencia de la concentración del p-p'-DDT en la disolución acuosa sobre la volatilización del mismo.

b. Influencia de la presencia de un electrolito en la disolución sobre la volatilización del p-p'-DDT.

4.3.1.- Influencia de la concentración del p-p'-DDT en la disolución acuosa, sobre la volatilización de este compuesto.

Las características de las disoluciones y la técnica experimental utilizada han sido expuestas en el apartado 3.9.4.1.

Los resultados, que se expresan en las tablas - XIX a XXI, corresponden a los valores medios de volatilización del DDT obtenidos a partir de las celdas de tratamiento tipo A. Con ellos se han representado las figuras 15 a 17, las cuales se refieren a las disoluciones I, II, y III, respectivamente.

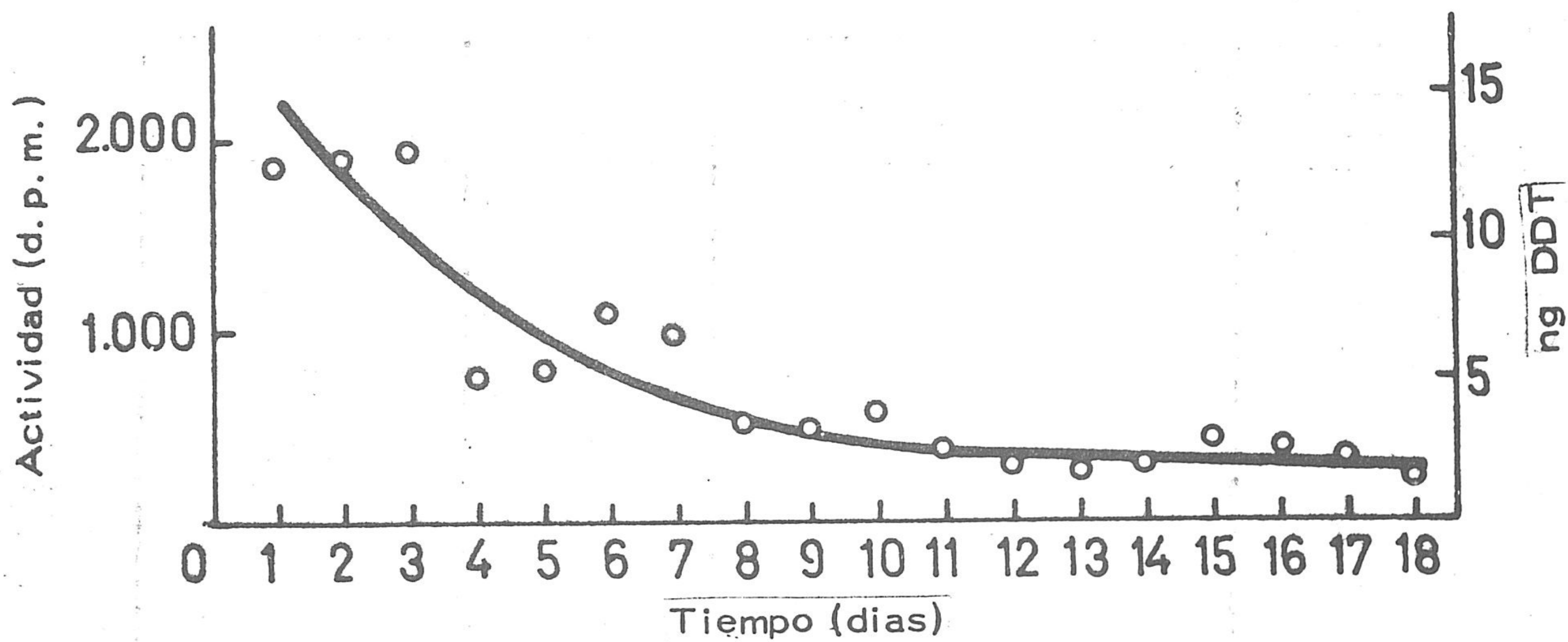
Las tablas XXII a XXIV y las figuras 18 a 20 corresponden a las cantidades medias de plaguicida volatilizadas a partir de las celdas tipo B y, lo mismo que en el caso anterior, se refieren, respectivamente, a las disoluciones I, II y III.

La comparación entre las experiencias realizadas en los dos tipos de celdillas diseñadas nos indican la influencia de la superficie de la interfase agua-aire sobre la volatilización del insecticida en cuestión.

T A B L A X I X

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DEL ESTUDIO CUANTITATIVO DE LA VOLATILIZACION DEL DDT A PARTIR DE UNA DISOLUCION ACUOSA (I). CELDAS A

Tiempo dias	Actividad media retenida diariamente en el tolueno (d.p.m.).	ng DDT diarios	ng DDT acumulados
1	1860	12'5	12'5
2	1912	12'8	25'3
3	1952	13'1	38'4
4	734	4'9	43'3
5	800	5'4	48'7
6	1107	7'4	56'1
7	985	6'6	62'7
8	532	3'6	66'3
9	496	3'3	69'6
10	568	3'8	73'4
11	381	2'6	76'0
12	300	2'0	78'0
13	269	1'8	79'8
14	300	2'0	81'8
15	468	3'1	84'9
16	401	2'7	87'6
17	362	2'4	90'0
18	239	1'6	91'6



Fí. 15. - Cantidades de DDT-¹⁴C movilizadas por volatilización a partir - de las celdas tipo A llenas con disolución acuosa (I) del plaguicida.

T A B L A X X

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DEL ESTUDIO CUAN
TITATIVO DE LA VOLATILIZACION DEL DDT A PARTIR DE UNA
DISOLUCION ACUOSA (II). CELDAS A

Tiempo dias	Actividad mediarete nida diariamente en el tolueno (d.p.m.)	ng DDT diarios	ng DDT acumulados
1	7257	48'8	48'8
2	7854	52'8	101'6
3	6812	45'8	147'4
4	3872	26'0	173'4
5	3784	25'4	198'8
6	3003	20'2	219'0
7	3784	25'4	244'4
8	3099	20'8	265'2
9	2568	17'3	282'5
10	2242	15'1	297'6
11	1917	12'9	310'5
12	1477	9'9	320'4
13	1208	8'1	328'5
14	982	6'6	335'1
15	806	5'4	340'5
16	761	5'1	345'6
17	621	4'1	349'8
18	704	4'7	354'5

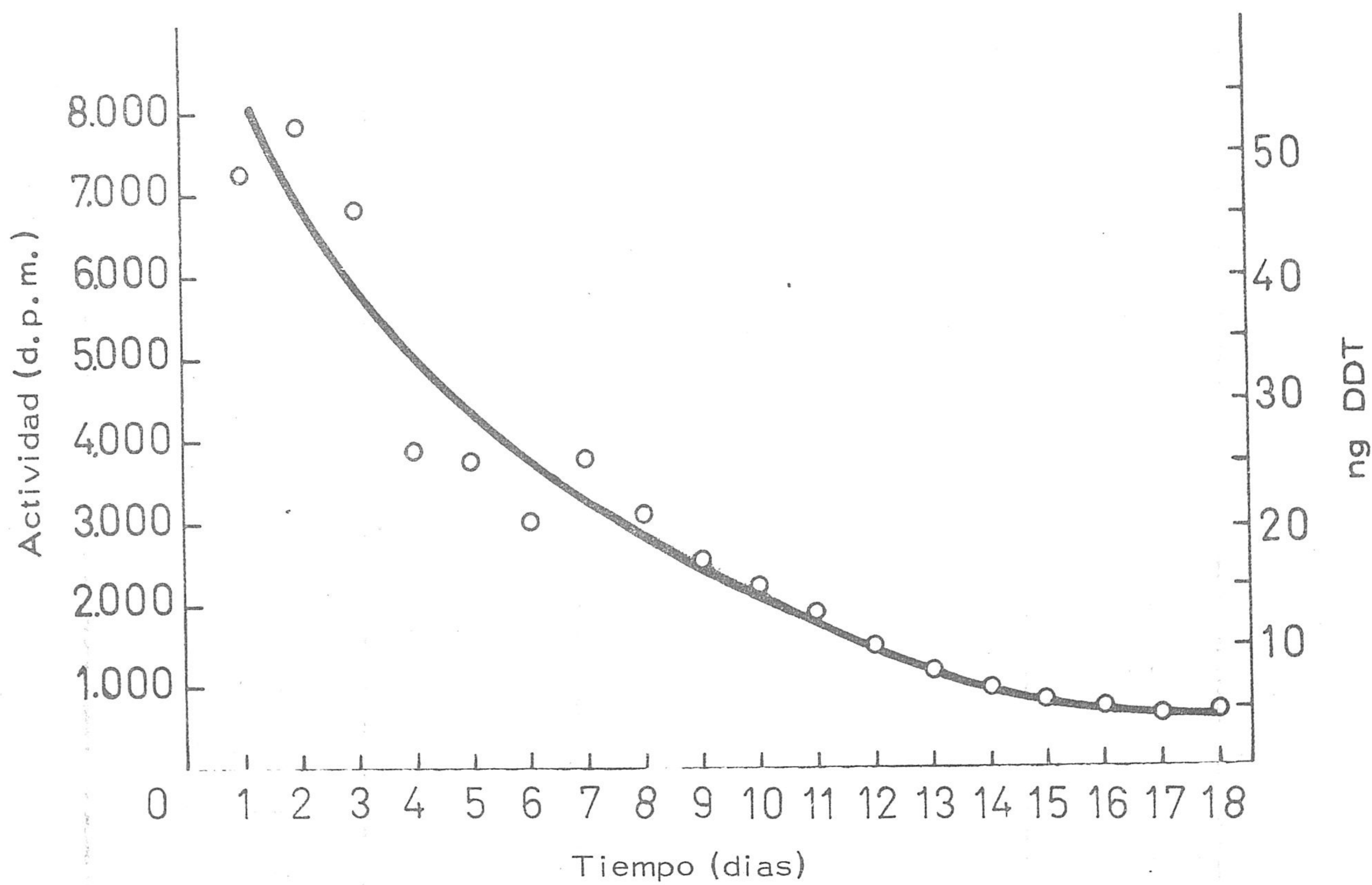


Fig. 16.- Cantidades de DDT-¹⁴C movilizadas por volatilización a partir de las celdas tipo A llenas con disolución acuosa (II) del plaguicida.

T A B L A X X I

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DEL ESTUDIO CUANTITATIVO DE LA VOLATILIZACION DEL DDT A PARTIR DE UNA DISOLUCION ACUOSA (III). CELDAS A

Tiempo días	Actividad media retenida diariamente en el tolueno (d.p.m.)	ng DDT diarios	ng DDT acumulados
1	58158	391'0	391'0
2	12044	81'0	472'0
3	4334	29'0	501'0
4	2430	16'2	517'2
5	1639	11'1	528'3
6	1184	8'0	536'3
7	739	5'0	541'3
8	601	4'0	545'3
9	583	3'9	549'2
10	457	3'1	552'3
11	566	3'8	556'1
12	291	1'9	558'0
13	261	1'7	559'7
14	179	1'2	560'9
15	171	1'1	562'0
16	172	1'1	563'1
17	175	1'2	564'3
18	164	1'1	565'4

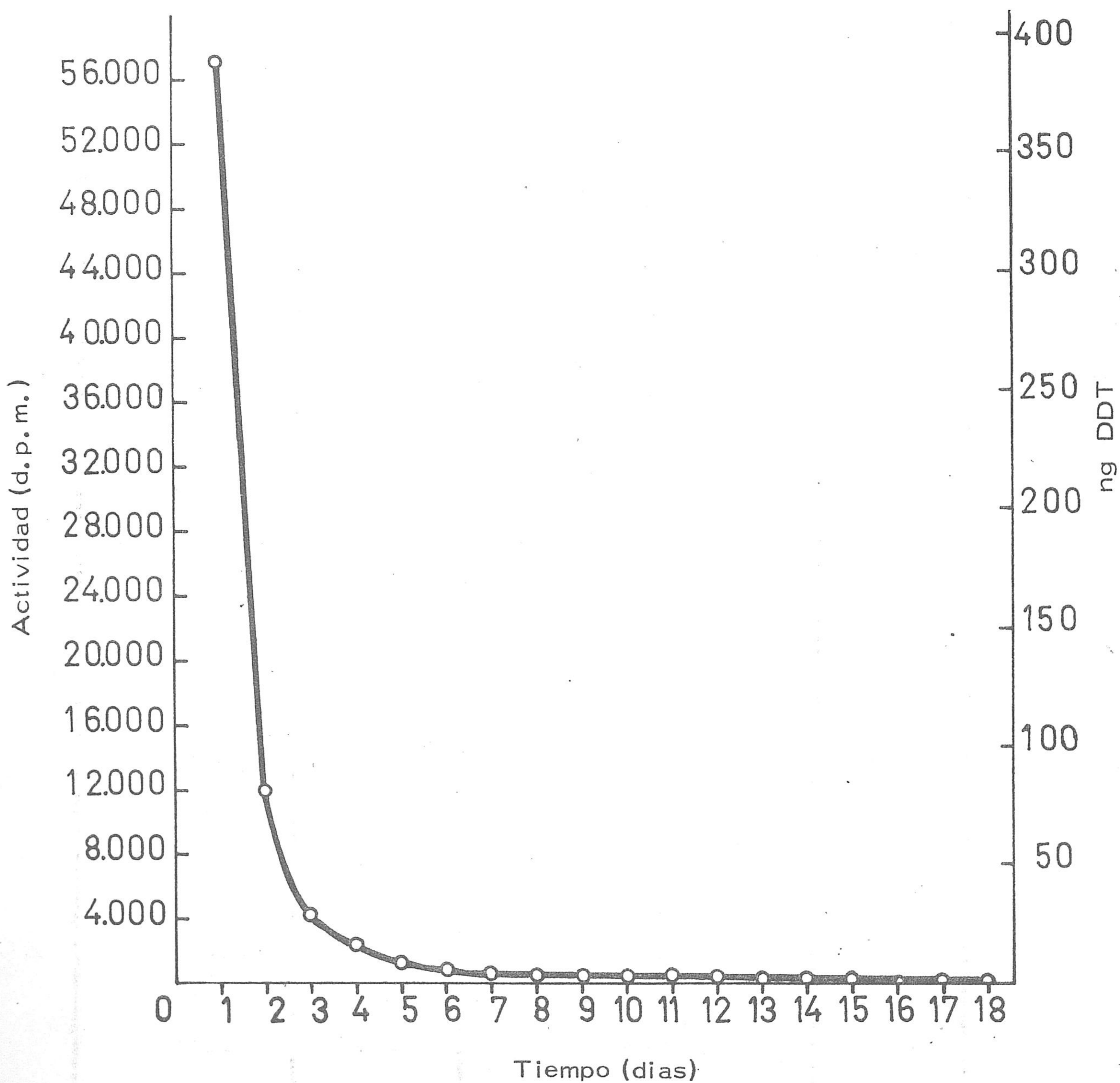


Fig. 17.- Cantidades de DDT-¹⁴C movilizadas por volatilización a partir de las celdas tipo A llenas con disolución acuosa (III) del plaguicida.

T A B L A . XXII

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DEL ESTUDIO CUANTITATIVO DE LA VOLATILIZACION DEL DDT A PARTIR DE UNA DISOLUCION ACUOSA (I). CELDAS B

Tiempo dias	Actividad media retenida diariamente en el tolueno (d.p.m.)	ng DDT diarios	ng DDT acumulados
1	847	5'7	5'7
2	722	4'9	10'6
3	1110	7'5	18'1
4	701	4'7	22'8
5	356	2'4	25'2
6	634	4'3	29'5
7	728	4'9	34'4
8	314	2'1	36'5
9	262	1'8	38'3
10	242	1'6	39'9
11	221	1'5	41'4
12	204	1'4	42'8
13	169	1'1	43'9
14	179	1'2	45'1
15	162	1'1	46'2
16	152	1'0	47'2
17	182	1'2	48'4
18	163	1'1	49'5

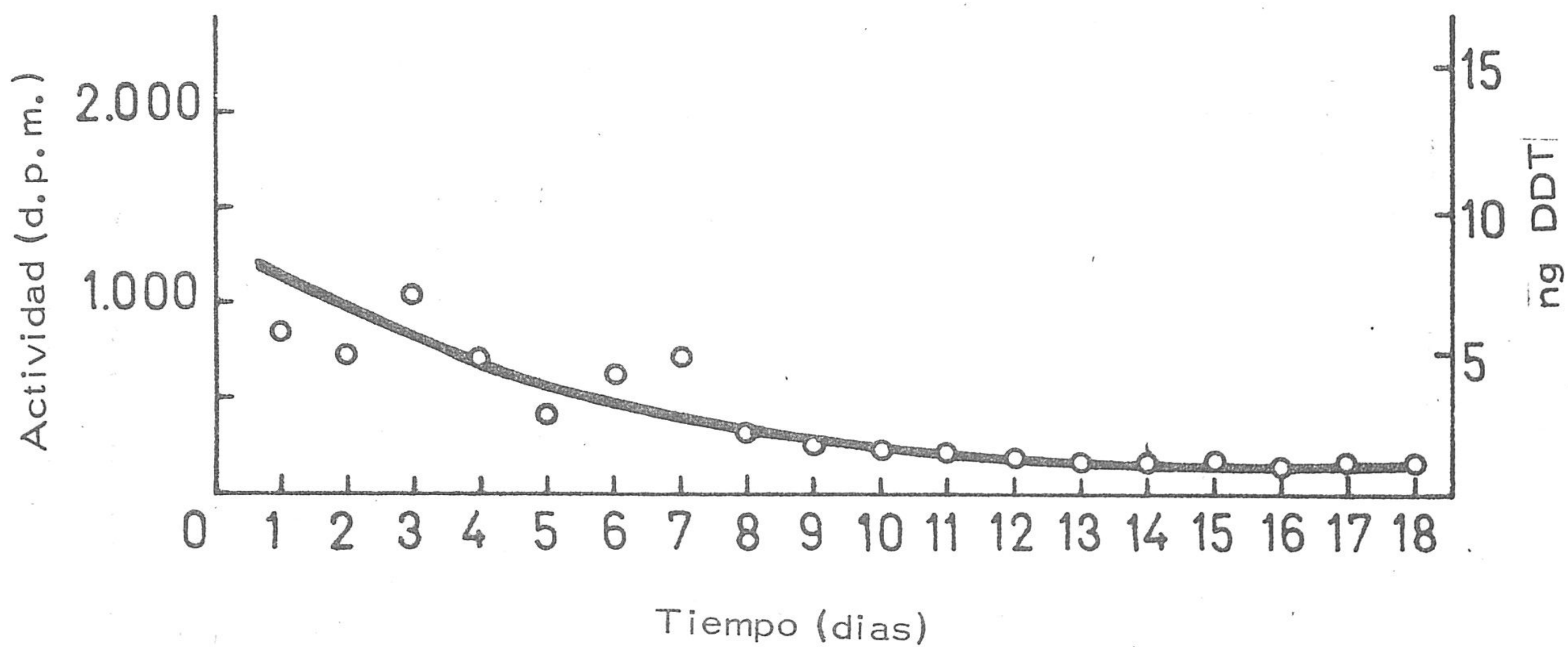
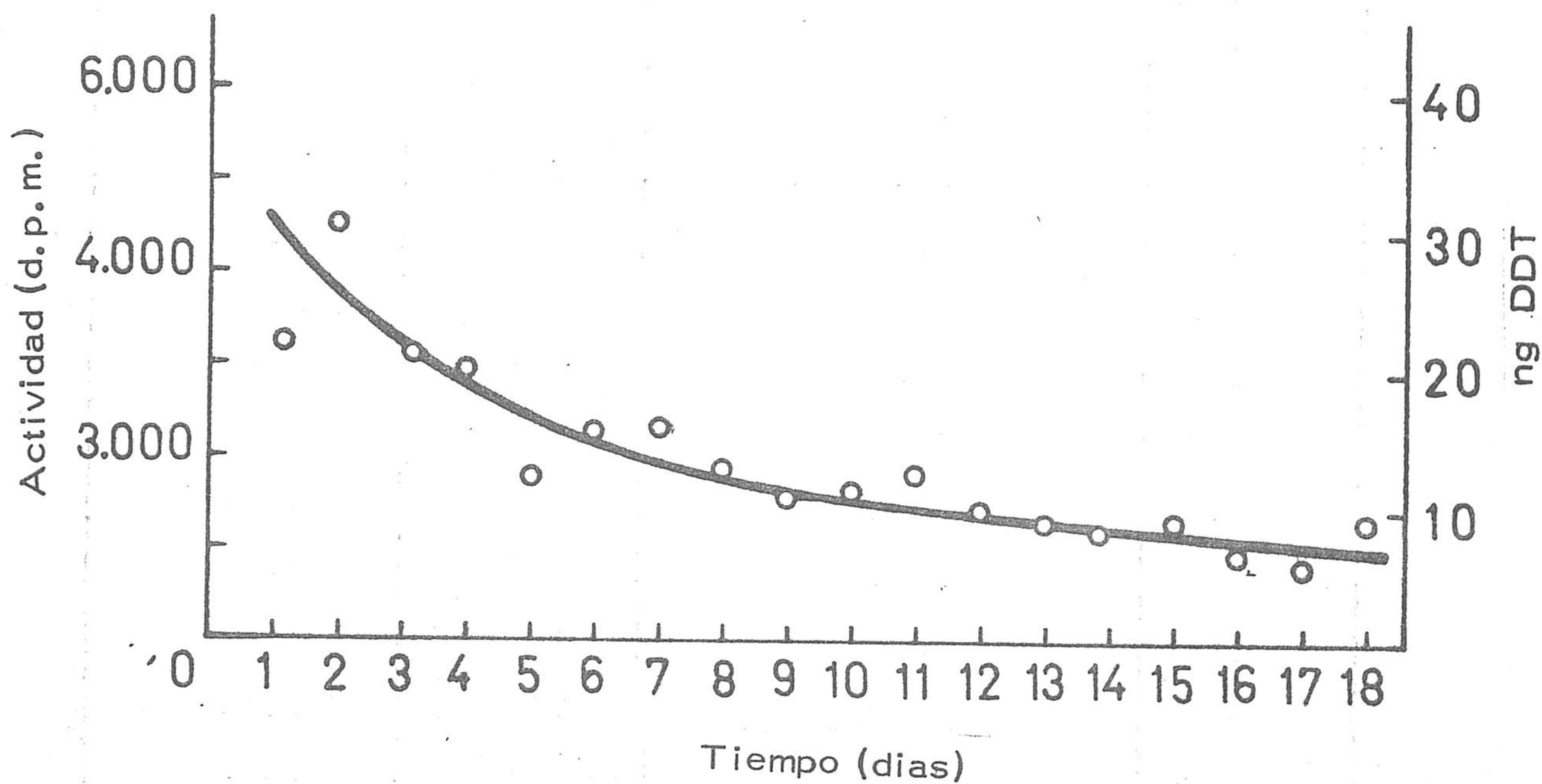


Fig. 18. - Cantidades de DDT-¹⁴C movilizadas por volatilización a partir de las celdas tipo B llenas con disolución acuosa (I) del plaguicida.

T A B L A X X I I I

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DEL ESTUDIO CUAN
TITATIVO DE LA VOLATILIZACION DEL DDT A PARTIR DE UNA DI
SOLUCION ACUOSA (II), CELDAS B

Tiempo dias	Actividad media rete nida diariamente en el tolueno (d.p.m.)	ng DDT diarios	ng DDT acumulados
1	3235	21'7	21'7
2	4522	30'4	52'1
3	3139	21'1	73'2
4	2951	19'8	93'0
5	1789	12'0	105'0
6	2308	15'5	120'5
7	2320	15'6	136'1
8	1872	12'6	148'7
9	1585	10'7	159'4
10	1686	11'3	170'7
11	1831	12'3	183'0
12	1486	10'0	193'0
13	1322	8'9	201'9
14	1230	8'3	210'2
15	1351	9'1	219'3
16	978	6'6	225'9
17	840	5'6	231'5
18	1356	9'1	240'6

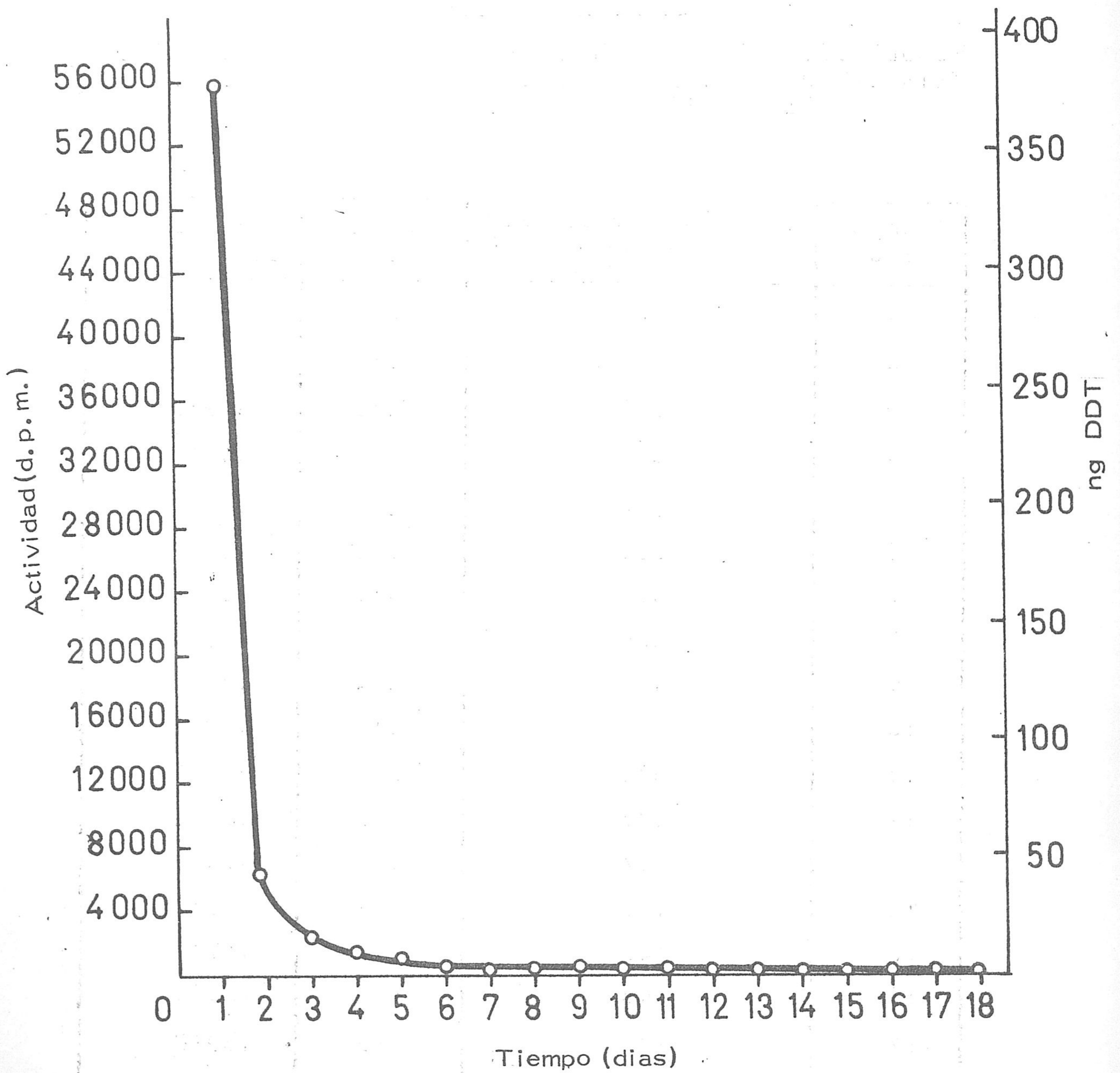


Fíg. 19.- Cantidades de DDT-¹⁴C movilizadas por volatilización a partir - de las celdas tipo B llenas con disolución acuosa (II) del plagui- cida.

T A B L A X X I V

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DEL ESTUDIO CUANTITATIVO DE LA VOLATILIZACION DEL DDT A PARTIR DE UNA DISOLUCION ACUOSA (III). CELDAS B

Tiempo dias	Actividad media retenida diariamente en el tolueno (d.p.m.)	ng DDT diarios	ng DDT acumulados
1	56820	382'0	382'0
2	6286	42'3	424'3
3	2217	14'9	439'2
4	1527	10'3	449'5
5	1209	8'1	457'6
6	1061	7'1	464'7
7	698	4'7	469'4
8	529	3'5	472'9
9	499	3'4	476'3
10	409	2'7	479'0
11	373	2'5	481'5
12	277	1'9	483'4
13	227	1'5	484'9
14	180	1'2	486'1
15	148	1'0	487'1
16	143	1'0	488'1
17	139	0'9	489'0
18	149	1'0	490'0



Fíg. 20.- Cantidades de DDT-¹⁴C movilizadas por volatilización a partir de las celdas tipo B llenas con disolución acuosa (III) del plaguicida.

4.3.2.- Influencia de la presencia de un electrolito en la disolución acuosa de p-p'-DDT, sobre el fenómeno de volatilización de este compuesto.

Los resultados obtenidos en esta experiencia están tabulados y representados gráficamente en las tablas XXV a XXVIII y figuras 21 a 24, respectivamente:

1	2	3	4
5	6	7	8
9	10	11	12
13	14	15	16
17	18	19	20
21	22	23	24
25	26	27	28
29	30	31	32
33	34	35	36
37	38	39	40
41	42	43	44
45	46	47	48
49	50	51	52
53	54	55	56
57	58	59	60
61	62	63	64
65	66	67	68
69	70	71	72
73	74	75	76
77	78	79	80
81	82	83	84
85	86	87	88
89	90	91	92
93	94	95	96
97	98	99	100

T A B L A XXV

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DEL ESTUDIO CUANTITATIVO DE LA VOLATILIZACION DEL DDT A PARTIR DE UNA DISOLUCION DE C₁N_a (1g/1). CELDAS A

Tiempo días	Actividad media retenida diariamente en el tolueno (d.p.m.)	ng DDT diarios	ng DDT acumulados
1	3998	26'9	26'9
2	14560	97'9	124'8
3	5133	34'5	159'3
4	4227	28'4	187'7
5	3263	21'9	209'6
6	3044	20'5	230'1
7	2625	17'6	247'7
8	1563	10'5	258'2
9	1335	9'0	267'2
10	1033	6'9	274'1
11	742	5'0	279'1
12	602	4'0	283'1
13	557	3'7	286'8
14	698	4'7	291'5
15	519	3'5	295'0
16	440	3'0	298'0
17	456	3'1	301'1
18	356	2'4	303'5

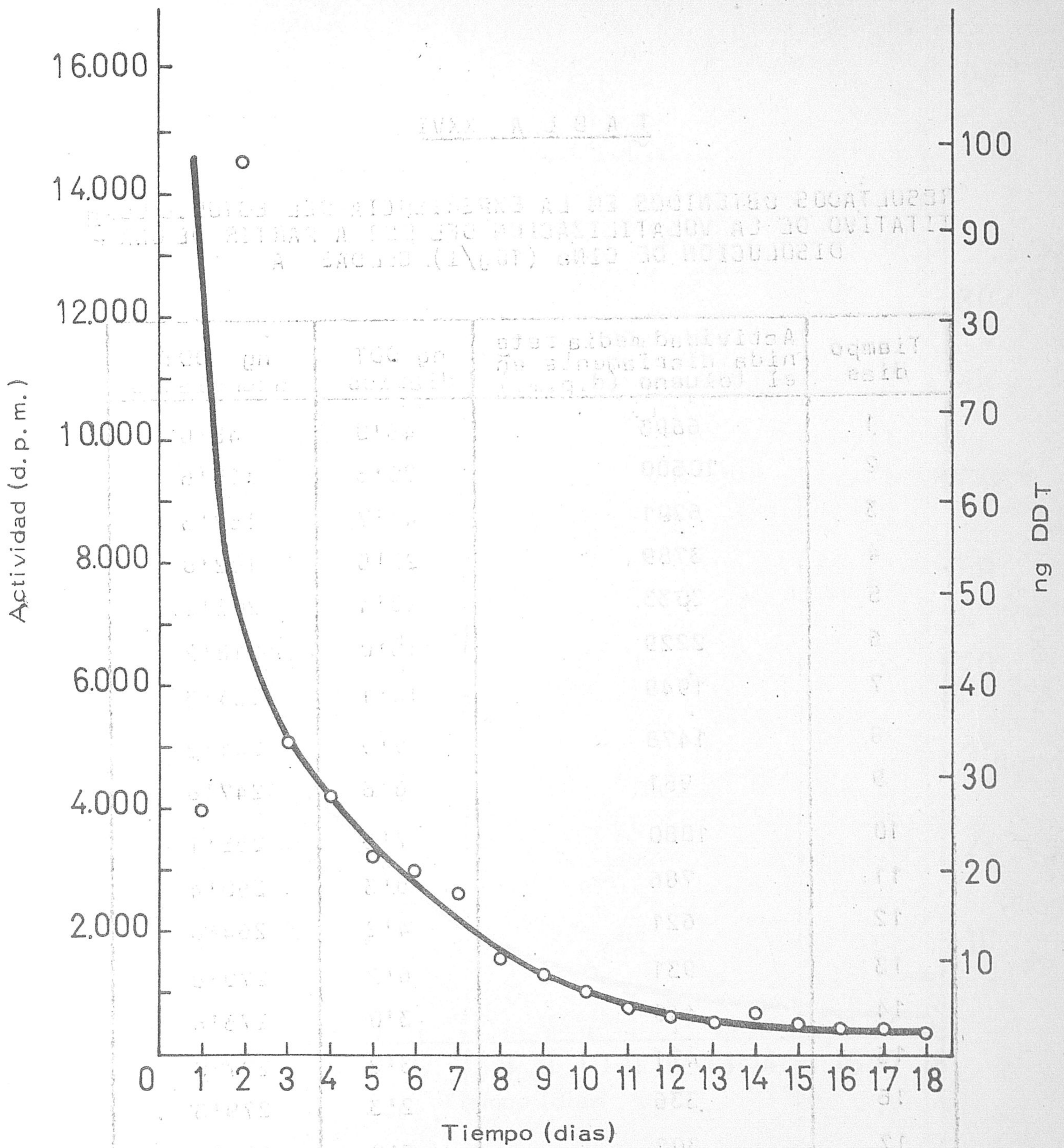
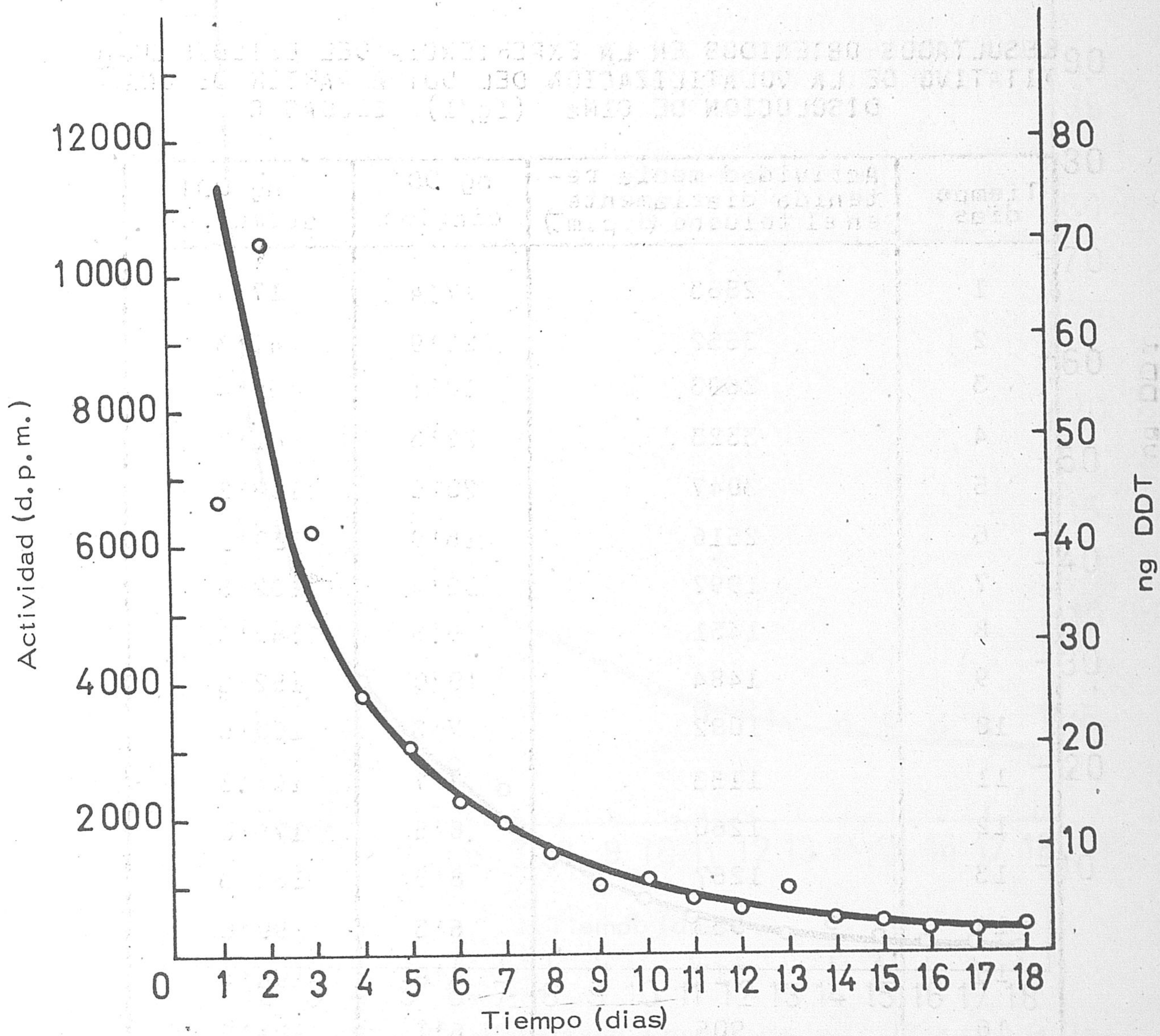


Fig. 21.- Cantidades de DDT-¹⁴C volatilizadas a partir de las celdas tipo A llenas con disolución de plaguicida en un medio acuoso con 1 g/l de ClNa.

T A B L A XXVI

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DEL ESTUDIO CUANTITATIVO DE LA VOLATILIZACION DEL DDT A PARTIR DE UNA DISOLUCION DE C1Na (10g/l). CELDAS A

Tiempo días	Actividad media retenida diariamente en el tolueno (d.p.m.)	ng DDT diarios	ng DDT acumulados
1	6693	45'0	45'0
2	10500	70'6	115'6
3	6201	41'7	157'3
4	3789	25'5	182'8
5	3033	20'4	203'2
6	2229	15'0	218'2
7	1949	13'1	231'3
8	1478	9'9	241'2
9	981	6'6	247'8
10	1080	7'3	255'1
11	786	5'3	260'4
12	621	4'2	264'6
13	931	6'2	270'8
14	449	3'0	273'8
15	471	3'2	277'0
16	336	2'3	279'3
17	302	2'0	281'3
18	412	2'8	284'1



Fíg. 22.- Cantidades de DDT-¹⁴C volatilizadas a partir de las celdas tipo A llenas con una disolución del plaguicida en un medio acuoso con 10 g/l. de CNa.

T A B L A XXVII

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DEL ESTUDIO CUANTITATIVO DE LA VOLATILIZACION DEL DDT A PARTIR DE UNA DISOLUCION DE $CINa$ (1g/1). CELDAS B.

Tiempo días	Actividad media retenida diariamente en el tolueno (d.p.m.)	ng DDT diarios	ng DDT acumulados
1	2583	17'4	17'4
2	3552	23'9	41'3
3	2693	18'1	59'4
4	3323	22'3	81'7
5	3047	20'5	102'2
6	2516	16'9	119'1
7	1997	13'4	132'5
8	1451	9'8	142'3
9	1484	10'0	152'3
10	1082	7'3	159'6
11	1153	7'7	167'3
12	1260	8'5	175'8
13	1267	8'5	184'3
14	933	6'3	190'6
15	717	4'8	195'4
16	905	6'1	201'5
17	812	5'5	207'0
18	783	5'3	212'3

TABLA I

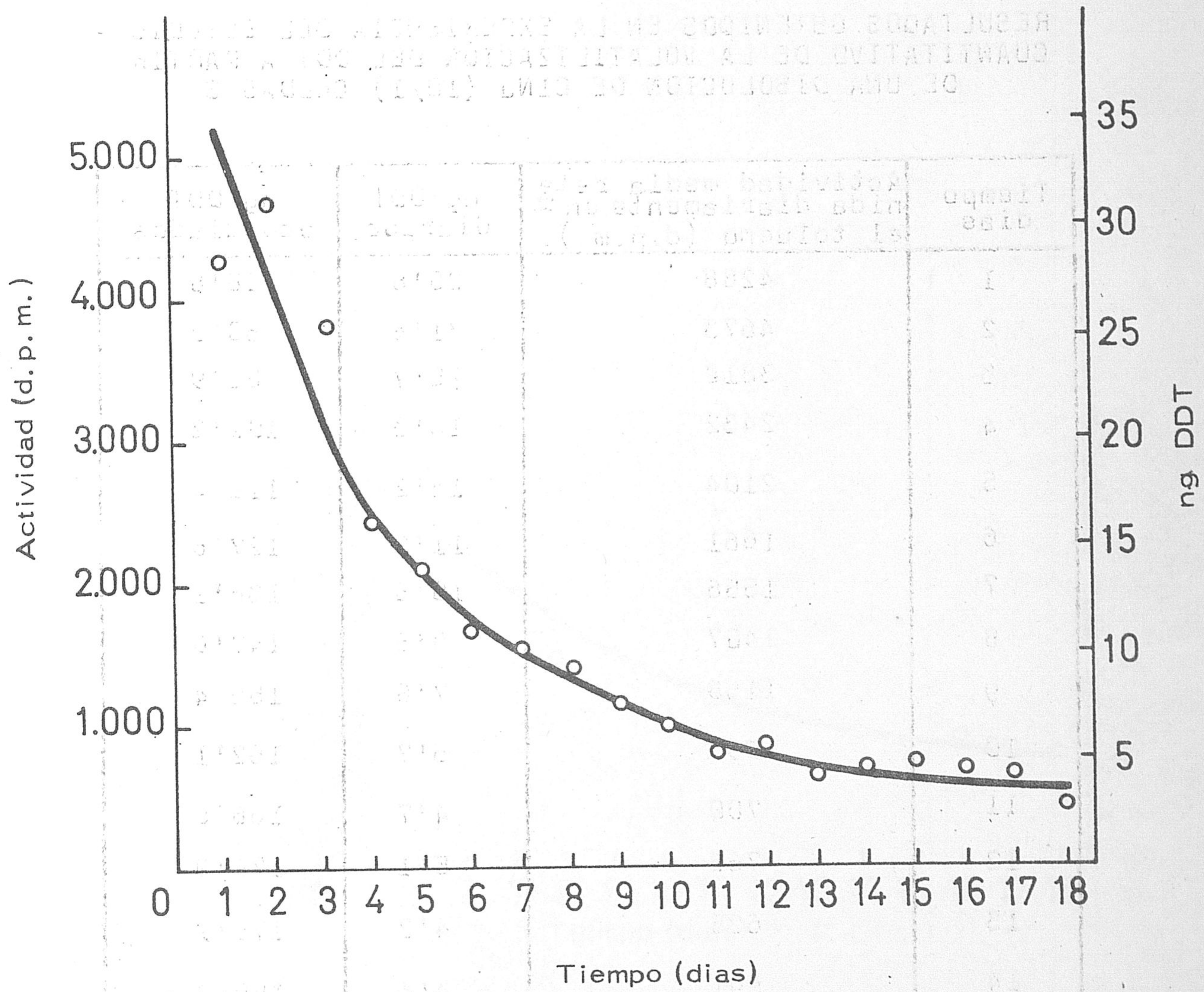


Fig. 23.- Cantidad de DDT-¹⁴C volatilizado a partir de las celdas tipo B llenas con una disolución del plaguicida en un medio acuoso con 1 g/l. de ClNa.

T A B L A XXVIII

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DEL ESTUDIO -
 CUANTITATIVO DE LA VOLATILIZACION DEL DDT A PARTIR
 DE UNA DISOLUCION DE C1Na (10/1) CELDAS B

Tiempo días	Actividad media rete- nida diariamente en = el tolueno (d.p.m.).	ng DDT diarios	ng DDT acumulados
1	4288	28'8	28'8
2	4673	31'4	60'2
3	3818	25'7	85'9
4	2432	16'3	102'2
5	2104	14'2	116'4
6	1661	11'2	127'6
7	1556	10'5	138'1
8	1407	9'5	147'6
9	1158	7'8	155'4
10	992	6'7	162'1
11	700	4'7	166'8
12	765	5'1	171'9
13	628	4'2	176'1
14	691	4'6	180'7
15	727	4'9	185'6
16	675	4'5	190'1
17	645	4'3	194'4
18	405	2'7	197'1

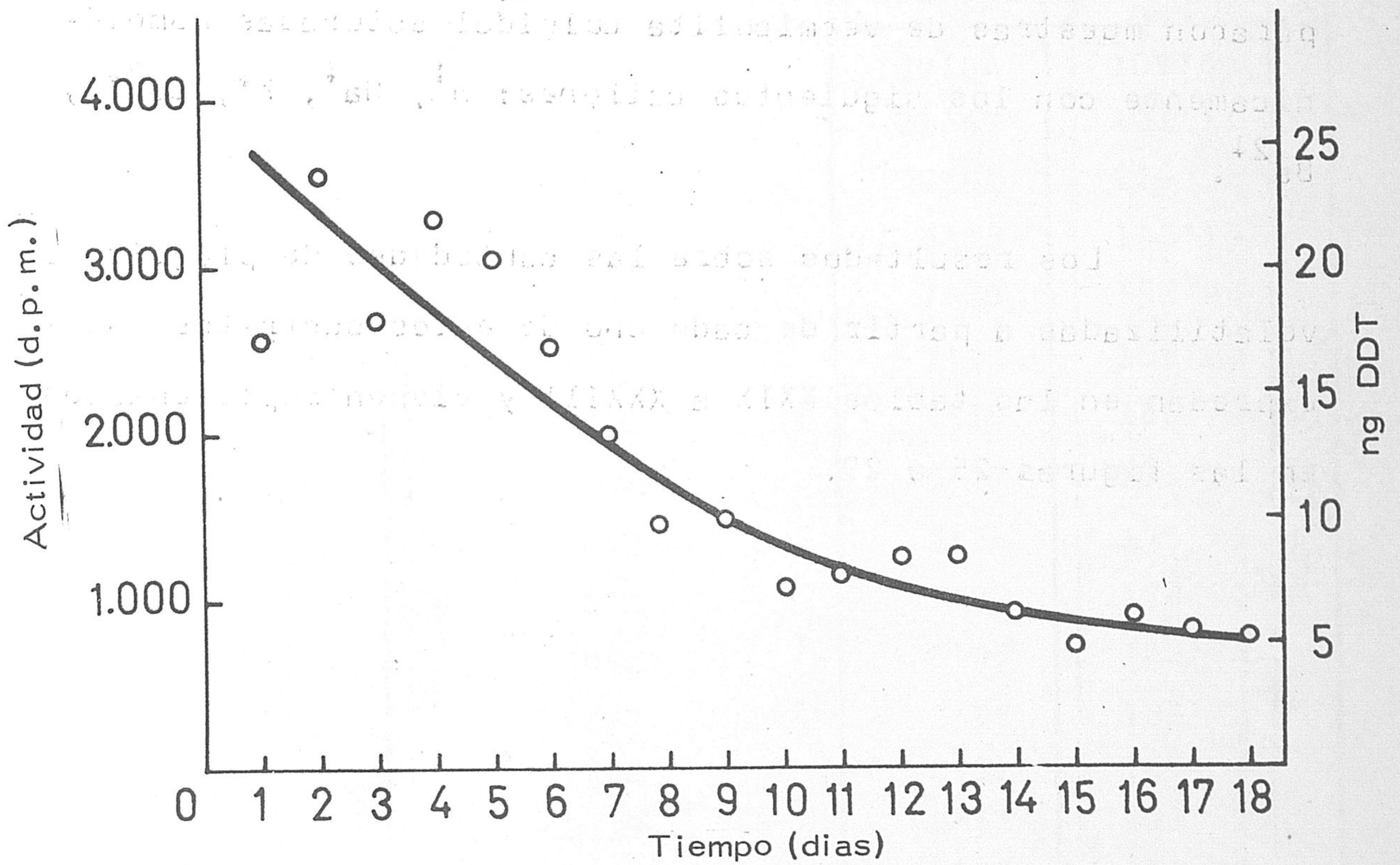


Fig. 24. - Cantidades de DDT-¹⁴C volatilizadas a partir de las celdas tipo B llenas con disolución del plaguicida en un medio acuoso con 10 g/l. de -CINa.

4.4.- VOLATILIZACION, EN MEDIO ACUOSO, DEL DDT RETENIDO SOBRE VERMICULITA COLOIDAL HOMOIONICA

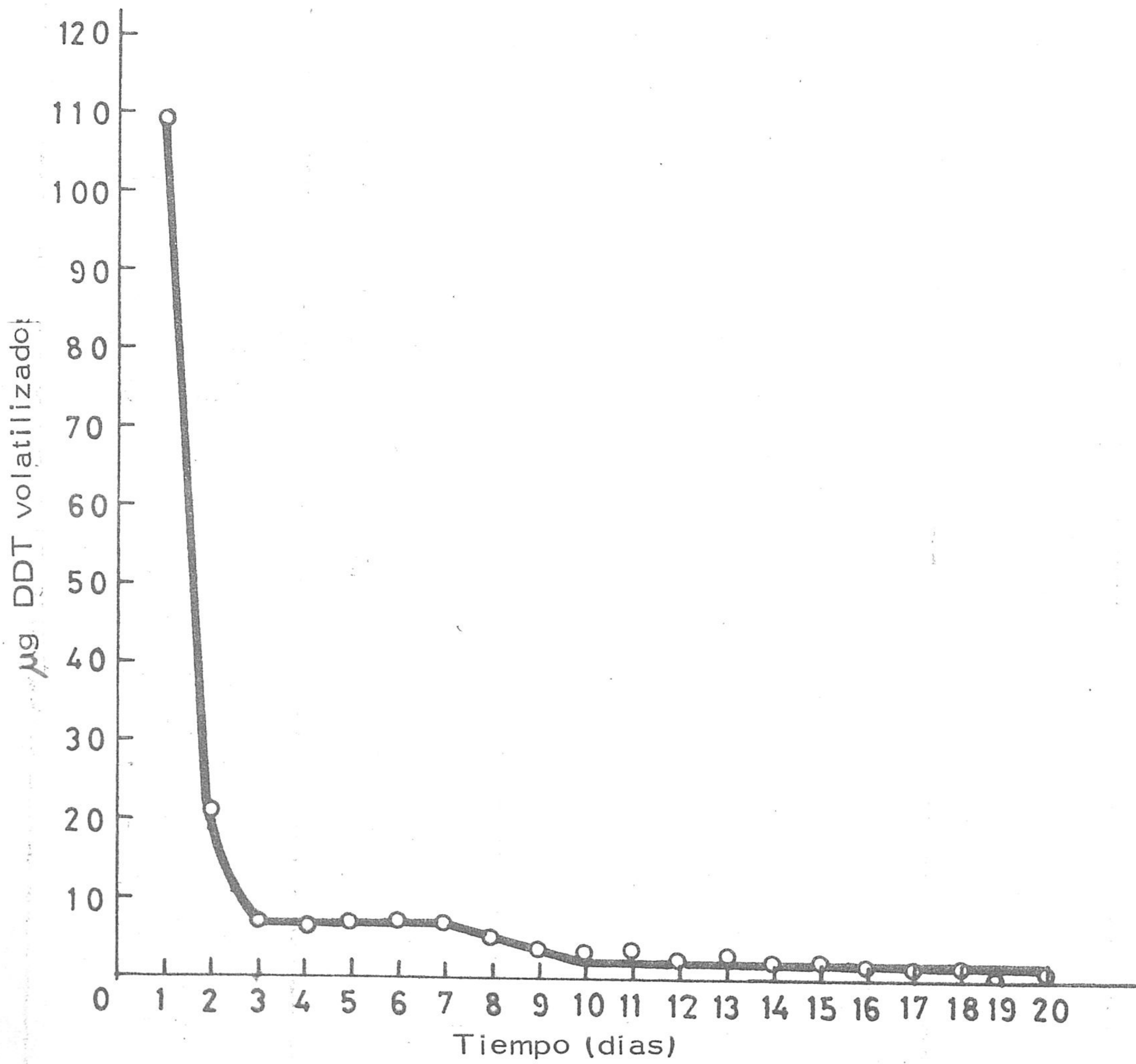
Como se ha expuesto en el apartado 3.9.5.2, se prepararon muestras de vermiculita coloidal saturadas homoiónicamente con los siguientes cationes: H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Ba^{2+} .

Los resultados sobre las cantidades de plaguicida volatilizadas a partir de cada uno de estos sustratos se expresan en las tablas XXIX a XXXIII y vienen representados en las figuras 25 a 29.

T A B L A XXIX

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DE VOLATILIZACION EN MEDIO ACUOSO DEL DDT RETENIDO SOBRE VERMICULITA HOMOIONICA ACIDA (V-H⁺)

Tiempo días	Actividad retenida diariamente en el tolueno (d.p.m.).	µg DDT diarios	µg DDT acumulados
1	57013	109'64	109'64
2	11163	21'47	131'11
3	4116	7'91	139'02
4	3205	6'16	145'18
5	3798	7'30	152'48
6	3703	7'12	159'60
7	3740	7'19	166'79
8	2686	5'17	171'96
9	1949	3'75	175'71
10	1672	3'22	178'93
11	2052	3'95	182'88
12	1537	2'95	185'83
13	1824	3'51	189'34
14	1317	2'53	191'87
15	1034	1'99	193'86
16	1034	1'99	195'85
17	817	1'57	197'42
18	930	1'79	199'21
19	265	0'51	199'72
20	354	0'68	200'40

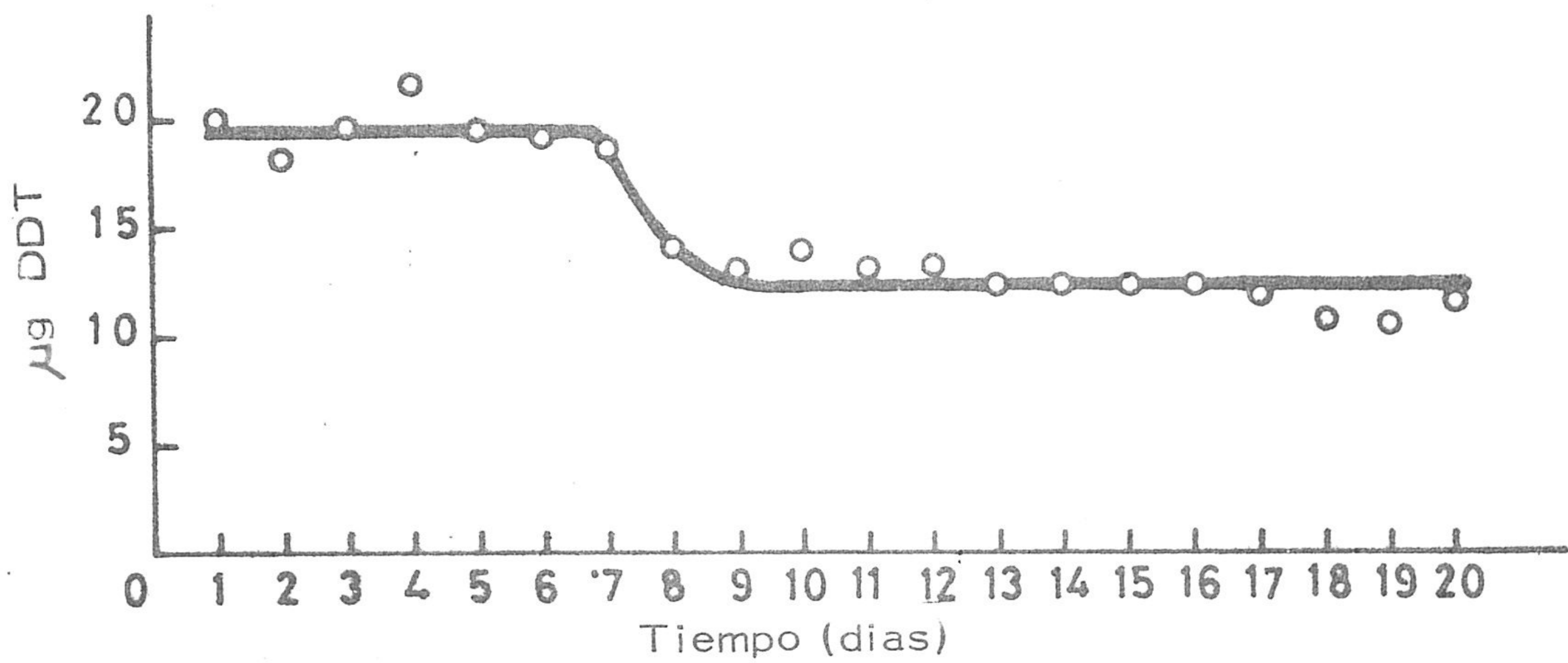


Fíg. 25. - Cantidades de DDT-¹⁴C volatilizadas a partir de V-H[†].

T A B L A X X X

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DE VOLATILIZACION EN MEDIO ACUOSO DEL DDT RETENIDO SOBRE VERMICULITA HOMOIONICA SODICA (V-Na⁺).

Tiempo días	Actividad retenida diariamente en el tolueno (d.p.m.)	μg DDT diarios	μg DDT acumulados
1	10405	20'00	20'00
2	9505	18'28	38'28
3	10245	19'70	57'98
4	11265	21'66	79'64
5	10136	19'49	99'13
6	9853	18'95	118'08
7	9677	18'60	136'68
8	7328	14'10	150'78
9	6788	13'05	163'83
10	7313	14'06	177'89
11	6859	13'19	191'08
12	6843	13'16	204'24
13	6617	12'72	216'96
14	6480	12'46	229'42
15	6366	12'24	241'66
16	6492	12'48	254'14
17	6217	11'96	266'10
18	5448	10'48	276'58
19	5506	10'59	287'17
20	5892	11'33	298'50

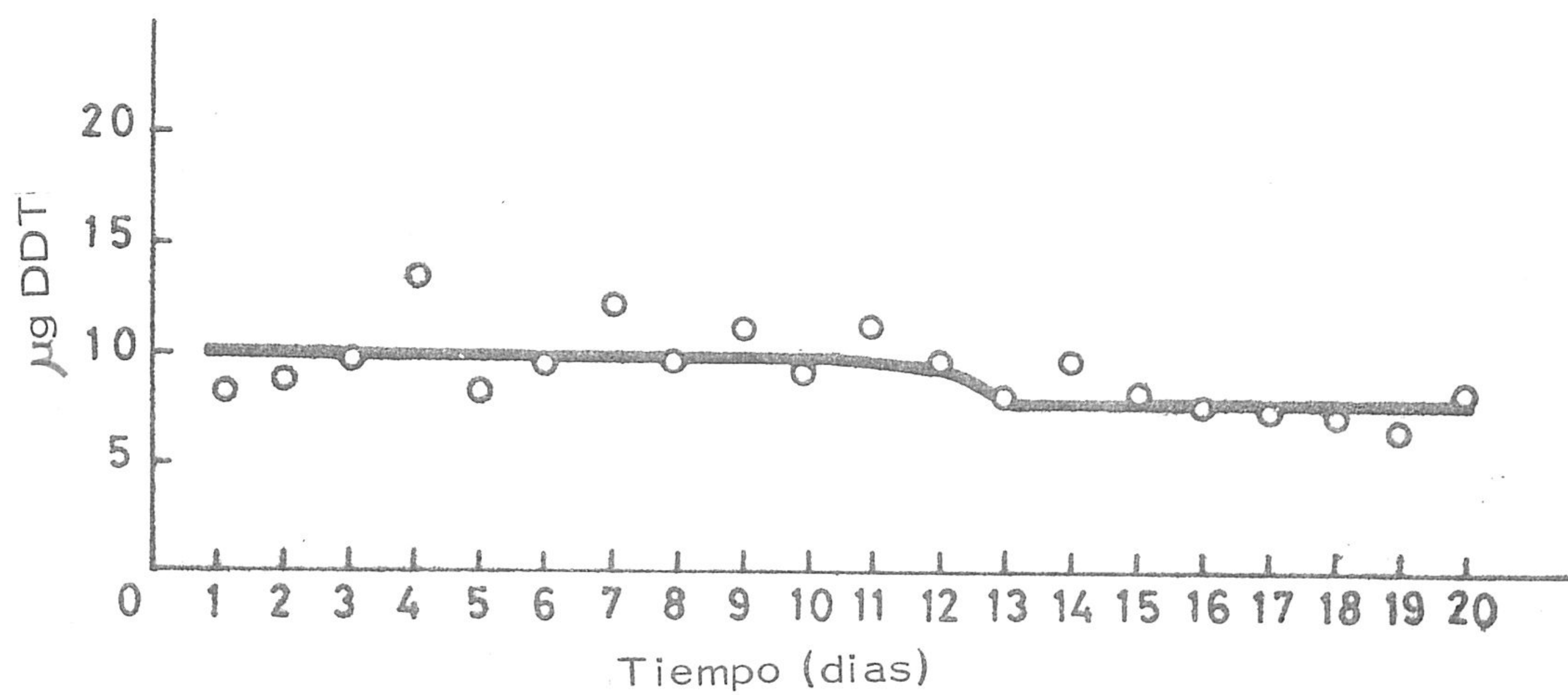


Fíg. 26.- Cantidades de DDT-¹⁴C volatilizadas a partir de V-Na⁺.

T A B L A XXXI

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DE VOLATILIZACION EN MEDIO ACUOSO DEL DDT RETENIDO SOBRE VERMICULITA HOMOIIONICA POTASICA (V-K⁺).

Tiempo días	Actividad retenida diariamente en el tolueno (d.p.m.).	µg DDT diarios	µg DDT acumulados
1	3917	7'53	7'53
2	4319	8'30	15'83
3	5090	9'79	25'62
4	6508	12'51	38'13
5	4391	8'44	46'57
6	5016	9'64	56'21
7	6393	12'29	68'50
8	5020	9'65	78'15
9	5923	11'39	89'54
10	4767	9'17	98'71
11	5931	11'40	110'11
12	5110	9'83	119'94
13	3729	7'17	127'11
14	5058	9'73	136'84
15	4299	8'27	145'11
16	4063	7'81	152'92
17	3938	7'57	160'49
18	3740	7'19	167'68
19	3366	6'47	174'15
20	4120	7'92	182'07

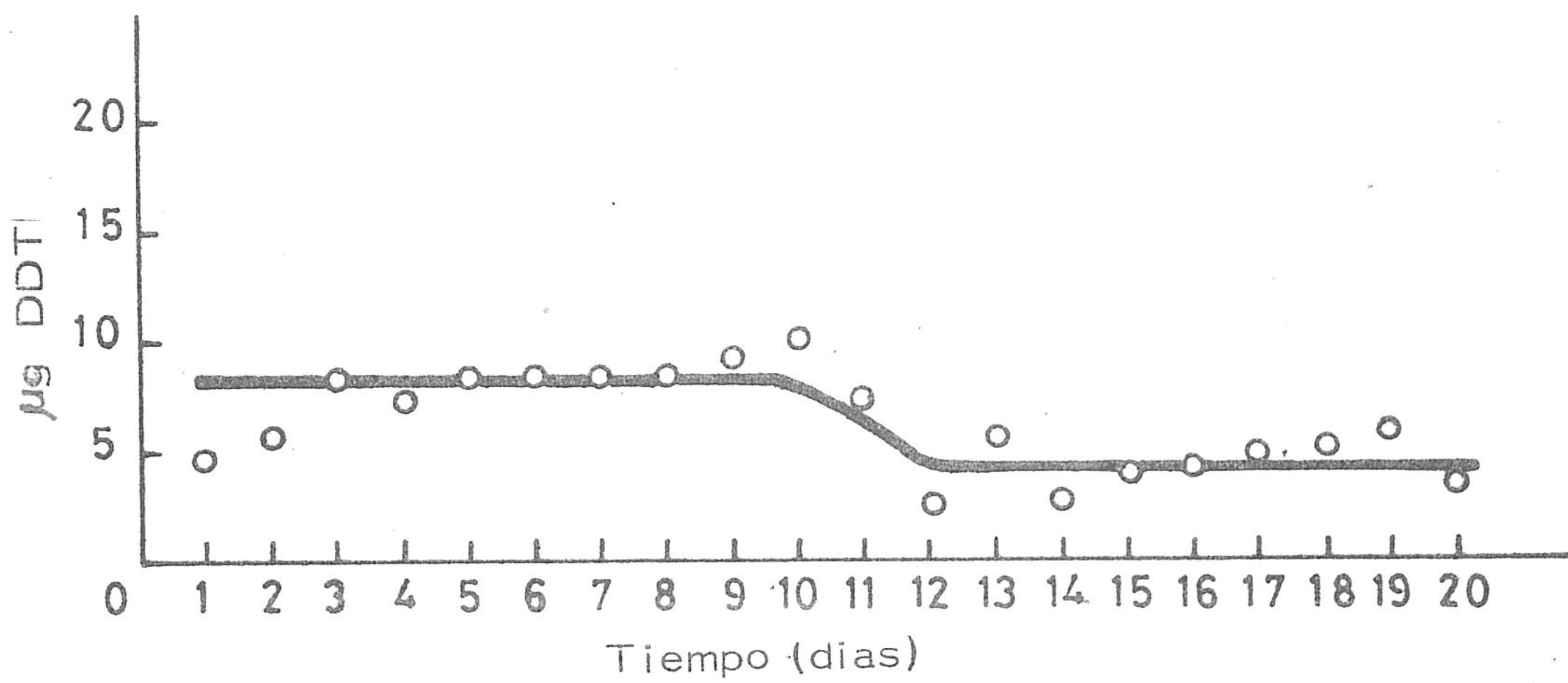


Fíg. 27.- Cantidades de DDT-¹⁴C volatilizadas a partir del V-K[‡].

T A B L A XXXII

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DE VOLATILIZACION EN MEDIO ACUOSO DEL DDT RETENIDO SOBRE VERMICULITA HOMOIONICA CALCICA (V-Ca²⁺).

Tiempo días	Actividad retenida diariamente en el tolueno (d.p.m.)	µg DDT diarios	µg DDT acumulados
1	2508	4'82	4'82
2	2877	5'53	10'35
3	4395	8'45	18'80
4	4137	7'96	26'76
5	4434	8'53	35'29
6	4404	8'47	43'76
7	4503	8'66	52'42
8	4882	9'39	61'81
9	5298	10'19	72'00
10	3864	7'43	79'43
11	2746	5'28	84'71
12	1338	2'57	87'28
13	2825	5'43	92'71
14	1334	2'56	95'27
15	1990	3'83	99'10
16	2215	4'26	103'36
17	2534	4'87	108'23
18	2594	4'99	113'22
19	2797	5'38	118'60
20	1960	3'77	122'37



Fíg. 28.- Cantidades de DDT-¹⁴C volatilizadas a partir de V-Ca²⁺.

T A B L A X X X I I I

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA DE VOLATILIZACION EN MEDIO ACUOSO DEL DDT RETENIDO SOBRE VERMICULITA HOMOIONICA BARICA (V-Ba²⁺).

Tiempo días	Actividad retenida diariamente en el tolueno (d.p.m.).	µg DDT diarios	µg DDT acumulados
1	7118	13'69	13'69
2	5935	11'41	25'10
3	6926	13'32	38'42
4	6953	13'37	51'79
5	7751	14'90	66'69
6	8132	15'64	82'33
7	9147	17'59	99'92
8	7905	15'20	115'12
9	8497	16'34	131'46
10	6256	12'03	143'49
11	8836	16'99	160'48
12	6349	12'21	172'69
13	8814	16'95	189'64
14	7362	14'16	203'80
15	7455	14'34	218'14
16	7385	14'20	232'34
17	8096	15'57	247'91
18	8496	16'34	264'25
19	8526	16'39	280'64
20	7629	14'67	295'31

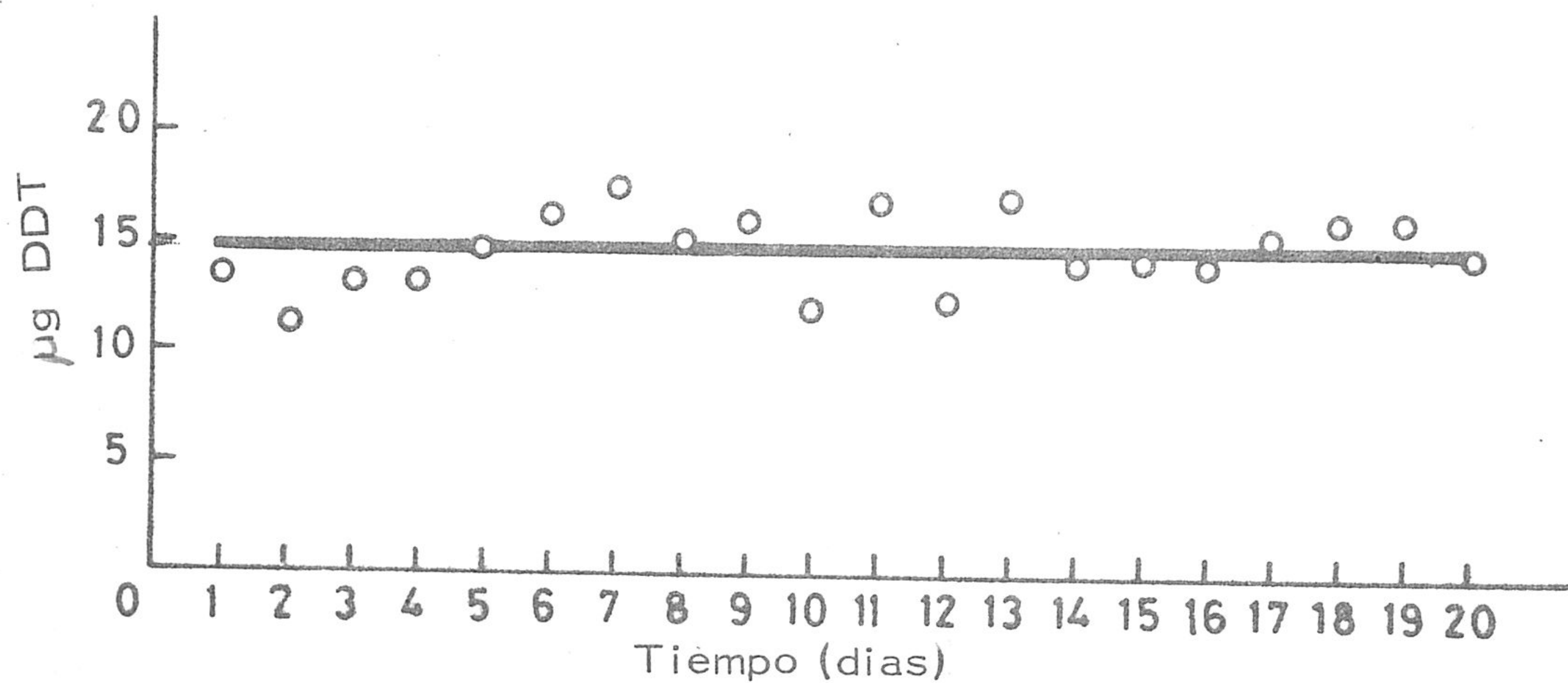


Fig. 29.- Cantidades de DDT-¹⁴C volatilizadas a partir de V-Ba²⁺.

Los resultados de las extracciones de recuperación del p-p'-DDT al término de cada experiencia los hemos agrupado en la tabla XXXIV.

Partiendo de estos datos, hemos calculado las cantidades de plaguicida recuperadas. Los resultados se reflejan en la tabla XXXV.

T A B L A XXXIV

ACTIVIDADES MEDIDAS EN LAS EXTRACCIONES REALIZADAS A CADA FASE EL SISTEMA EXPERIMENTAL DE LAS MUESTRAS DE -
VERMICULITA - DDT

Muestras	Actividad recogida en las trampas de tolueno (d.p.m.)	Actividad medida en los líquidos de lavado de la celda de tratamiento (dpm)	Actividad extraída del agua (d.p.m.)	Actividad que permanece en el agua después de la extracción (d.p.m.)	Actividad extraída de la arcilla (dpm) (d.p.m.)	Actividad total recuperada (d.p.m.)
V-H ⁺	104.209	56.840	30380	18400	2.339.840	2.550.000
V-Na ⁺	149.729	66.770	33960	51690	2.237.140	2.540.000
V-K ⁺	94.698	47.322	30080	38010	2.344.160	2.554.000
V-Ca ²⁺	59.626	43.682	37440	57020	2.350.500	2.550.000
V-Ba ²⁺	153.568	23.400 ...	48800	91480	2.266.420	2.580.000

T A B L A XXXV

CANTIDADES DE DDT RECUPERADAS A PARTIR DE CADA FASE DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

Muestras	DDT volatilizado (µg)	DDT extraído de la celda de tratamiento (µg)	DDT extraído del agua (µg)	DDT que permanece en el agua después de la extracción (µg)	DDT extraído de la arcilla (mg).	Cantidad total de DDT extraído (mg)	% recuperado
V-H ⁺	200'4	109'3	58'4	35'3	4'497	4'904	98 %
V-Na ⁺	298'5	128'4	65'3	99'4	4'302	4'893	97'9 %
V-K ⁺	182'1	91'0	59'0	73'0	4'508	4'913	98'3 %
V-Ca ²⁺	122'4	84'0	72'0	109'5	4'520	4'908	98'2 %
V-Ba ²⁺	295'3	45'0	94'0	176'3	4'355	4'963	99'3 %

5.- DISCUSION DE RESULTADOS

5.- DISCUSION DE RESULTADOS

Después de una revisión de los métodos descritos en la bibliografía consultada por nosotros (106, 108, 154-160), para el análisis de residuos de plaguicidas en suelos o aguas, hemos elegido un procedimiento radioquímico para realizar las determinaciones analíticas de nuestro trabajo, considerando que este procedimiento, al reunir las ventajas de su gran sensibilidad, rapidez y facilidad en su aplicación era el más adecuado a nuestros fines.

Las técnicas de medida utilizadas por nosotros para detectar la radiación beta del ^{14}C han sido descritas en los apartados 3.1. a 3.8. del presente trabajo.

Aunque los detectores Geiger-Müller han sido actualmente muy superados por los procedimientos -

de centelleo sólido ó líquido y más aún por los modernos sistemas de semiconductores, hemos empleado, en alguna de nuestras experiencias, el contaje Geiger-Müller por ser el que mejor se adapta a la observación del fenómeno en estudio. En efecto, ha sido usada esta técnica, para poner de manifiesto las condiciones en las que se produce la volatilidad del DDT y consideramos satisfactorios los resultados obtenidos. El hecho de que la naturaleza de esa parte del trabajo sea fundamentalmente indicativa, disminuye los inconvenientes de las pérdidas de eficiencia ocasionadas por causa de la adsorción en la sílica-gel, de las partículas beta emitidas por el radioisótopo utilizado, la adsorción de dichas partículas en la ventana del contador ó los factores geométricos que afectan a la medida.

Por otra parte, hemos tenido muy en cuenta que las condiciones de la geometría de las muestras en relación con la ventana del contador fuesen, en todos los casos, lo más reproducibles posible para las

distintas muestras analizadas. Para ello diseñamos un cambiador automático de muestras, accionado eléctricamente, con el fin de que todas las muestras acuosas analizadas presentasen exactamente la misma disposición geométrica bajo la ventana del contador. Al mismo tiempo, dicho cambiador automático facilitaba un movimiento uniforme y suave a la plancheta, evitando derrames o salpicaduras del líquido contenido en la misma. Este dispositivo ha sido descrito en el apartado 3.1.

Las placas de vidrio recubiertas de silica-gel y los cromatofolios de aluminio se sometieron a contaje usando el castillete de plomo del equipo Geiger-Müller descrito en el apartado 3.1, utilizándose siempre la posición 2 del mencionado castillete.

En las experiencias de retención en tolueno del DDT volatilizado a partir de un medio acuoso, se ha

utilizado el contaje con centelleo líquido. Esta técnica es la ideal para determinaciones de actividad de muestras que contengan isótopos emisores de partículas beta de baja energía, como es el caso del carbono-14 empleado en este trabajo.

El contaje de las muestras radiactivas conteniendo este radioisótopo es prácticamente absoluto, ya que para una muestra de ^{14}C de baja extinción, con una relación de canales de 0,9, la eficiencia es de un 92 % para el caso de medidas realizadas en el modo de contaje diferencial y con la ganancia ajustada al punto de balance. La eficiencia de este mismo vial utilizando el método integral llega a ser de hasta un 96%.

Las muestras medidas por nosotros dieron en todos los casos, una relación de canales comprendida entre 0,7 y 0,8, que correspondía a eficiencias entre el 80 y el 90%. Como se indicó en el apartado 3.8, la corrección del "quenching" se realizó por el método de la relación de canales externos, pasando, de esta forma, a actividades absolutas. Este procedimiento de corrección

es muy efectivo y, por tanto, las determinaciones analíticas pueden considerarse suficientemente exactas.

A la vista de los resultados obtenidos en el estudio de la interfase agua-aire (apartado 4.1), se pone de manifiesto un comportamiento peculiar del DDT en disolución acuosa. Los resultados obtenidos en el conteo de las planchetas que contenían DDT- ^{14}C ó glucosa- ^{14}C en agua parecían indicar, en principio, la existencia de una acumulación del DDT- ^{14}C en la superficie del líquido. En efecto, debido a la baja energía (0,158 MeV) y, por tanto a la poca penetrabilidad en la materia de las partículas beta emitidas por el carbono-14, la radiación que llegase al contador sería solamente la procedente de la capa superior del líquido, ya que las radiaciones procedentes de capas más bajas cederían toda o parte de su energía al medio, no llegando a alcanzar el interior del contador Geiger-Müller, cuya ventana, pese a ser muy delgada (25mg/cm^2), supone un nuevo obstáculo a dichas partículas.

Por estas razones, consideramos que la actividad detectada podría ser un claro indicio de la acumulación en la superficie del líquido de las moléculas del insecticida en estudio.

Se empleó glucosa-¹⁴C como sustancia de referencia debido a su buena solubilidad en agua a las concentraciones empleadas y a disponer la casa suministradora (The Radiochemical Centre, Amersham) de dicho compuesto marcado con el mismo radioisótopo empleado para marcar el DDT. De esta forma las emisiones radiactivas de ambos compuestos serían idénticas.

Ambas planchetas (DDT-¹⁴C en agua y glucosa-¹⁴C en agua) se prepararon con la misma actividad y los valores tan diferentes obtenidos (108 c.p.m. y 27 c.p.m. respectivamente) expresan claramente un comportamiento bien distinto para ambos sistemas.

En la siguiente experiencia, al tratar de observar la forma en que se verificaba la acumulación de DDT en la superficie del líquido, nos encontra-

mos con unos valores (tab. XII) que, aunque en principio nos parecieron válidos por sí mismos para interpretar el fenómeno en estudio, pudimos, sin embargo, comprobar que el aumento de actividad observado se debía fundamentalmente a un incremento en la radiación de fondo, como consecuencia de una contaminación del equipo de medida por condensación de vapores de DDT-¹⁴C.

Si al valor de la radiación de fondo determinado al final de la experiencia 103 c.p.m. le restamos el correspondiente valor de fondo obtenido al comienzo (46 c.p.m.) nos encontramos con un incremento neto de 57 c.p.m. al cabo de los 70 minutos que duraron las medidas.

Por otra parte, al tratar de determinar las eficiencias de contaje del equipo Geiger-Müller utilizado, se llegó a unos valores muy dispares. Dicha determinación se realizó empleando muestras sólidas de DDT-¹⁴C y glucosa-¹⁴C, obtenidas por evaporación de las dos soluciones de DDT-¹⁴C (bencénica y acuosa) y de la disolución de glucosa-¹⁴C en agua.

La actividad específica en volumen de las tres disoluciones fué cuidadosamente determinada por nosotros empleando la técnica de centelleo líquido y realizando la corrección de actividades experimentales a absolutas por el procedimiento de normalización de relación de canales externos, ya descrito en el apartado 3.8.2 y cuyos resultados los consideramos de garantía.

Los valores de eficiencias obtenidos para la - muestras sólidas fueron de casi un 13% para las preparadas a partir de las disoluciones bencénica de DDT-¹⁴C y acuosa de glucosa-¹⁴C, mientras que para la preparada a partir de la disolución acuosa de DDT-¹⁴C fué del 1,2% solamente.

A la vista de este resultado, fué comprobada - varias veces la determinación de esta eficiencia, obteniéndose valores algo diferentes del 1,2% pero siempre muy inferiores al 13% obtenido en los casos anteriores. Esta disparidad de valores no podría ser explicada en nuestro caso, por un efecto de autoabsorción, ya que el espesor del residuo sólido, sobre las planchetas, era prácticamente cero, no siendo apenas apreciable a simple vista.

Pudimos, finalmente, interpretar estos hechos, considerando que, en el caso de la disolución acuosa de DDT-¹⁴C, gran parte de este compuesto había desaparecido por volatilización, durante el proceso de evaporación del agua.

Si tenemos en cuenta los resultados obtenidos para las otras dos disoluciones de referencia utilizadas, en las que este fenómeno no fué apreciado, es significativa la circunstancia de que dicha volatilización supusiera, aproximadamente, un 90% del DDT-¹⁴C presente inicialmente en la plancheta.

El resultado de esta experiencia, juntamente con los de la anterior, nos pusieron de manifiesto que las moléculas de DDT-¹⁴C, no sólo se acumulan en la superficie del agua sino que continuamente están escapando de dicha interfase, depositándose parte de ellas sobre diversas superficies, haciendolo incluso como ya quedó anteriormente expuesto en una de nuestras experiencias, sobre el propio equipo de medida, contaminándolo (ventana del contador, soporte, cámara de contaje, etc.).

Los citados resultados nos indujeron a realizar unas nuevas experiencias para el estudio de la volatilización del DDT, basadas, precisamente, en la deposición de dicho compuesto sobre una superficie adsorbente. Con dicho fin, se prepararon las placas de vidrio recubiertas de sílica-gel, descritas en el apartado 3.9.3.1. así como unos cristalizadores que contenían las diferentes disoluciones radiactivas. Las disoluciones utilizadas fueron preparadas con unas concentraciones dentro del margen de solubilidad del DDT encontradas en la bibliografía.

En este caso fueron utilizados dos sistemas de referencia: Glucosa- ^{14}C en agua, cuya elección ya hemos justificado antes, y DDT- ^{14}C benceno, dada la alta solubilidad del insecticida en dicho disolvente. Hemos considerado y confirmado a lo largo de nuestras experiencias que la solubilidad tiene una gran influencia en el fenómeno de volatilización estudiado.

A la vista de los resultados expuestos en las tablas XIII, XIV y XV y agrupados en la figura 13, podemos establecer que según ha quedado de manifiesto en nues

tra experiencia, la volatilización solo se ha presentado en las muestras que contenían DDT-¹⁴C en agua, no habiendo sido observada en ninguno de los otros dos sistemas estudiados: DDT-¹⁴C en benceno y Glucosa-¹⁴C en agua.

En estos dos últimos casos la actividad detectada no ha sido superior al fondo que presentaba el -- equipo (tablas XIV y XV y línea III de la fig. 13).

Por otra parte se observa en la curva I de la citada figura, que la adsorción de DDT-¹⁴C, por el gel de sílice aumenta más rápidamente al comienzo de la experiencia que al final de la misma; esto podría ser explicado por el hecho de que, en cada momento la cantidad de DDT-¹⁴C presente en la placa sería el resultado de -- dos procesos opuestos: Por una parte, los vapores de -- DDT-¹⁴C serían adsorbidos por la placa; por otra, debido a la condensación de vapor de agua procedente de la disolución sobre dicha placa, debe existir cierta tendencia a expulsar el DDT-¹⁴C retenido, del mismo modo -- que ocurría en la superficie del líquido. Al comienzo -- de la experiencia, el primer proceso predomina sobre el segundo, tendiéndose hacia un estado de equilibrio, en el que la velocidad de adsorción igualaría a la de expulsión de

las moléculas de DDT retenidas en la placa. A partir de ese momento se llegaría a alcanzar un valor constante para la actividad de dicha placa.

Esta expulsión del DDT-¹⁴C retenido sobre el adsorbente, queda claramente demostrada por el aumento de la radiación de fondo del equipo de contaje, debido a la contaminación del mismo durante los tiempos de medida de las sucesivas placas (línea II, fig. 13, y según se indica en la última columna de la tabla XIII).

Como ya se ha dicho, la línea III de la mencionada fig. 13, corresponde a los valores de actividad obtenidos con las placas procedentes de los dos sistemas de referencia utilizados (DDT-¹⁴C en benceno y glucosa-¹⁴C en agua), aunque en dichas medidas aparecieron unos valores de actividad relativamente elevados (77 c.p.m.), estos fueron debidos a encontrarse ya contaminado el equipo por las medidas efectuadas de las placas procedentes del sistema DDT-¹⁴C en agua.

En efecto, dichas placas fueron medidas en primer término, y con el fin de facilitar la representación y comprensión de dichos valores, consideramos más

conveniente no realizar, en cada caso, la correspondiente sustracción del fondo que presentaba el equipo de medida, que se había contaminado con anterioridad al conteo de las placas procedentes de ambos sistemas de referencia.

El soporte de sílica-gel sobre placas de vidrio utilizado en las anteriores experiencias, fue preparado por nosotros utilizando un aparato comercial para la preparación de placas de cromatografía en capa fina. Estas placas adsorbentes pueden presentar ciertas irregularidades en el espesor de sílica-gel. Dichas irregularidades, podrían originar variaciones en los valores de actividad obtenidos, por causa de una mayor o menor penetración de moléculas marcadas en el interior del adsorbente. Esta irregular penetración originaría variaciones en las actividades detectadas, debido a una diferente absorción de partículas beta en el recubrimiento de unas placas, con respecto a otras.

Con el fin de reducir, en lo posible, dichas variaciones de espesor, decidimos utilizar en las siguientes experiencias unas láminas de aluminio, que nos

fueron suministradas por la casa Merck, recubiertas con un espesor homogéneo de sílica-gel de 0,25 mm.

Estas láminas, conocidas comercialmente con el nombre de "cromatofolios", se fabrican para su utilización en la técnica de cromatografía en capa fina.

A la vista de los resultados expuestos en las tablas XVI, XVII y XVIII y que se agrupan en la figura 14 podemos ver una clara influencia de la cantidad de DDT- ^{14}C presente en el agua sobre el proceso de volatilización del compuesto estudiado.

Se observa en dicha figura, que, aparentemente, no existe una relación lineal entre el DDT- ^{14}C volatilizado y su correspondiente concentración inicial en agua; en efecto, podemos considerar que si bien la línea II (fig. 14) presenta unas actividades que se aproximan al doble de las de la línea I, la línea III, sin embargo, dista mucho de presentar actividades cinco veces mayores que las correspondientes a las de la línea I (concentración en DDT 5 veces menor).

Comparando los resultados representados en la línea III de la fig. 14 (tab. XVIII), con los de la línea I de la figura 13 (tab. XIII), que corresponden a idénticas concentraciones de DDT-¹⁴C en agua, podemos observar en primer lugar que, en las primeras 30 horas de cada experiencia, los valores de actividad obtenidos en la medida de las láminas de aluminio son de 4 a 5 veces superiores a los correspondientes obtenidos en las medidas de las placas de vidrio.

Esta aparente anomalía podría ser explicada si tenemos en cuenta dos hechos que diferencian ambas experiencias y cuya influencia puede haber incidido sobre los resultados obtenidos. Por una parte, en la primera de las experiencias indicadas, el espesor del recubrimiento adsorbente era, aproximadamente doble que en la segunda. Esto origina una distinta penetración de las moléculas marcadas en los respectivos adsorbentes y, por tanto, distinta relación entre las moléculas realmente retenidas en la sílica-gel y las radiaciones detectadas por el contador Geiger-Müller. Evidentemente, a mayor espesor de adsorbente, mayor será la posibilidad de que las moléculas de DDT-¹⁴C, penetren a profundidades del adsorbente

tales que la radiación beta emitida por el carbono-14 -
quede totalmente frenada, no llegando a interaccionar -
con el sistema de medida.

Por otra parte, en la primera de ambas expe-
riencias, las placas de vidrio, con su recubrimiento de
sílica-gel, cerraban totalmente la boca del vaso (apar-
tado 3.9.3.1), facilitándose de este modo la saturación
por vapor de agua en el interior del sistema. Este hecho
podría conducir a que se alcanzase el equilibrio entre
las velocidades de adsorción y expulsión de DDT con ma-
yor rapidez que en el caso de los cromatofolios, ya que
en este último caso, las láminas de aluminio no cerra-
ban totalmente el sistema experimental.

Otra circunstancia a considerar es que el ma-
yor grado de humedad de la sílica-gel en el caso de las
placas de vidrio, originado por la saturación con va-
por de agua del sistema, contribuiría, del mismo modo,
al frenado de las partículas beta, por absorción de es-
tas en el agua retenida en la sílica-gel.

Observando nuevamente la figura 14 se comprue-
ba que la actividad registrada en las medidas de cada -

adsorbente, crece, análogamente a la anterior experiencia, más rápidamente al comienzo de la misma que al final de ella. Sin embargo, pese a haber aumentado a más del doble el tiempo de duración de la segunda experiencia en relación con la anterior, no nos hemos aproximado tanto al valor de equilibrio como en el primer caso, observando que, al final de la segunda experiencia, las actividades continúan aumentando al cabo de 70 horas -- más que en la primera al cabo de 25. Esto puede ser debido al hecho de no hallarse totalmente cerrados los -- cristalizadores, como ocurría en el primer caso.

Consideramos que las condiciones experimentales de la segunda de las experiencias comparadas en los anteriores párrafos, se aproximan más a las condiciones reales que se dan en la naturaleza, en la que el sistema estará, normalmente, abierto a la atmósfera.

En lo que se refiere a las experiencias realizadas utilizando el dispositivo esquematizado en la fig. 10] hemos utilizado los valores medios de la actividad recogida en las trampas de tolueno para cada tipo de celdilla. La utilización de estos valores medios se deriva

de la dificultad encontrada para lograr una buena regulación del flujo de aire. Lógicamente la cantidad de plaguicida que se moviliza mediante la volatilización dependerá de la velocidad de evaporación del agua; por ésto, evidentemente, el caudal de aire que pasa por cada celda influirá, decisivamente, sobre estos valores. Tratando de evitar, en lo posible, este inconveniente y con el objeto de que el volumen medio de aire que circulase por cada tipo de celda fuese comparativamente igual, empleamos cinco unidades de cada uno de los tipos A y B.

Los resultados así obtenidos pueden considerarse más representativos del proceso en estudio que los obtenidos individualmente, máxime si tenemos en cuenta que las cantidades de plaguicida volatilizadas son del orden de 10^{-9} g y que las determinaciones de cantidades de este orden de magnitud son difíciles de apreciar por procedimientos analíticos convencionales. La técnica radioquímica y, sobre todo, el contaje con centelleo líquido constituye un procedimiento adecuado para este tipo de análisis.

Con el fin de aproximarnos, lo más posible, a las condiciones naturales, consideramos más adecuado para nuestros fines, emplear aire como gas de arrastre del DDT-¹⁴C en vez de emplear cualquier otro gas.

En el apartado 3.9.4 hemos descrito el sistema empleado para lograr un aire limpio y seco. Esta purificación la hemos considerado suficiente para nuestro estudio.

La razón de haber utilizado tolueno en las trampas para retener el DDT-¹⁴C volatilizado ha sido la alta solubilidad del plaguicida en dicho disolvente. En unas experiencias previas pudimos comprobar que el plaguicida quedaba prácticamente retenido en su totalidad en la primera de las trampas. El motivo de haber incluido en el dispositivo experimental una segunda trampa para cada celdilla, fué simplemente para una mayor seguridad en la retención total de las moléculas del DDT-¹⁴C volatilizado.

Con una cierta periodicidad se midió la actividad del tolueno de las segundas trampas, siendo igual, en todos los casos, dicha actividad a la radiación de fondo del equipo de medida.

En las tablas XIX a XXI, relativas a los valores obtenidos con las celdillas tipo A, hemos incluido una columna en la que se expresan, de forma acumulativa, las cantidades de DDT-¹⁴C volatilizadas a lo largo de toda la experiencia.

Representando dichos valores acumulativos en función del tiempo transcurrido desde el comienzo de la experiencia, hemos realizado la representación gráfica de la figura 30.

En dicha gráfica queda de manifiesto, lo mismo que ocurría con la fig. 14, que la concentración inicial de DDT-¹⁴C tiene una notable influencia sobre la velocidad de expulsión de este compuesto previamente acumulado en la interfase agua-aire. Esta diferente velocidad de expulsión del DDT se hace más notable al comienzo de la experiencia, puesto que en ese momento, las diferencias entre las tres concentraciones iniciales empleadas son también mayores.

En efecto, si comparamos los primeros valores de volatilización de las figuras 15, 16 y 17, queda de -

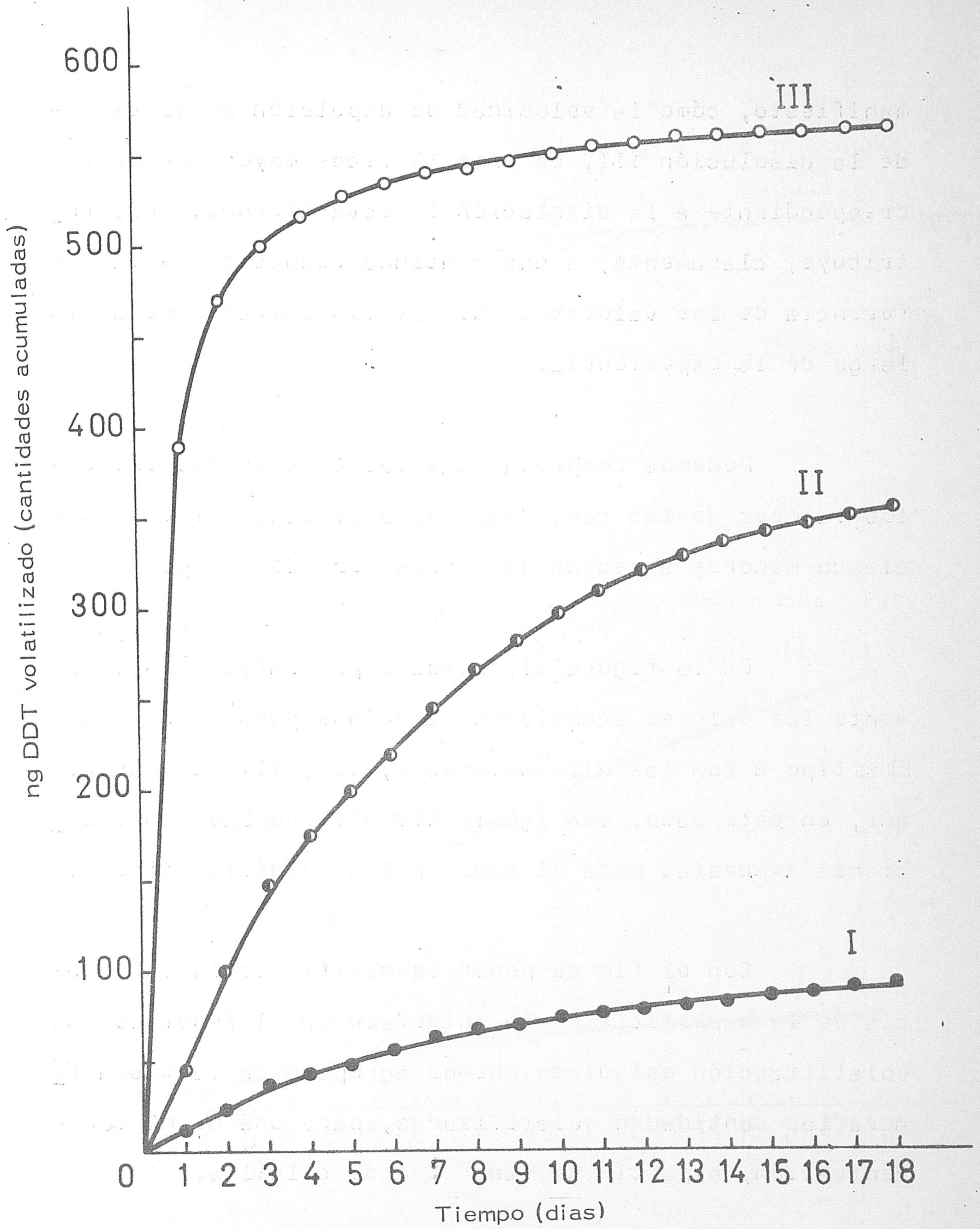


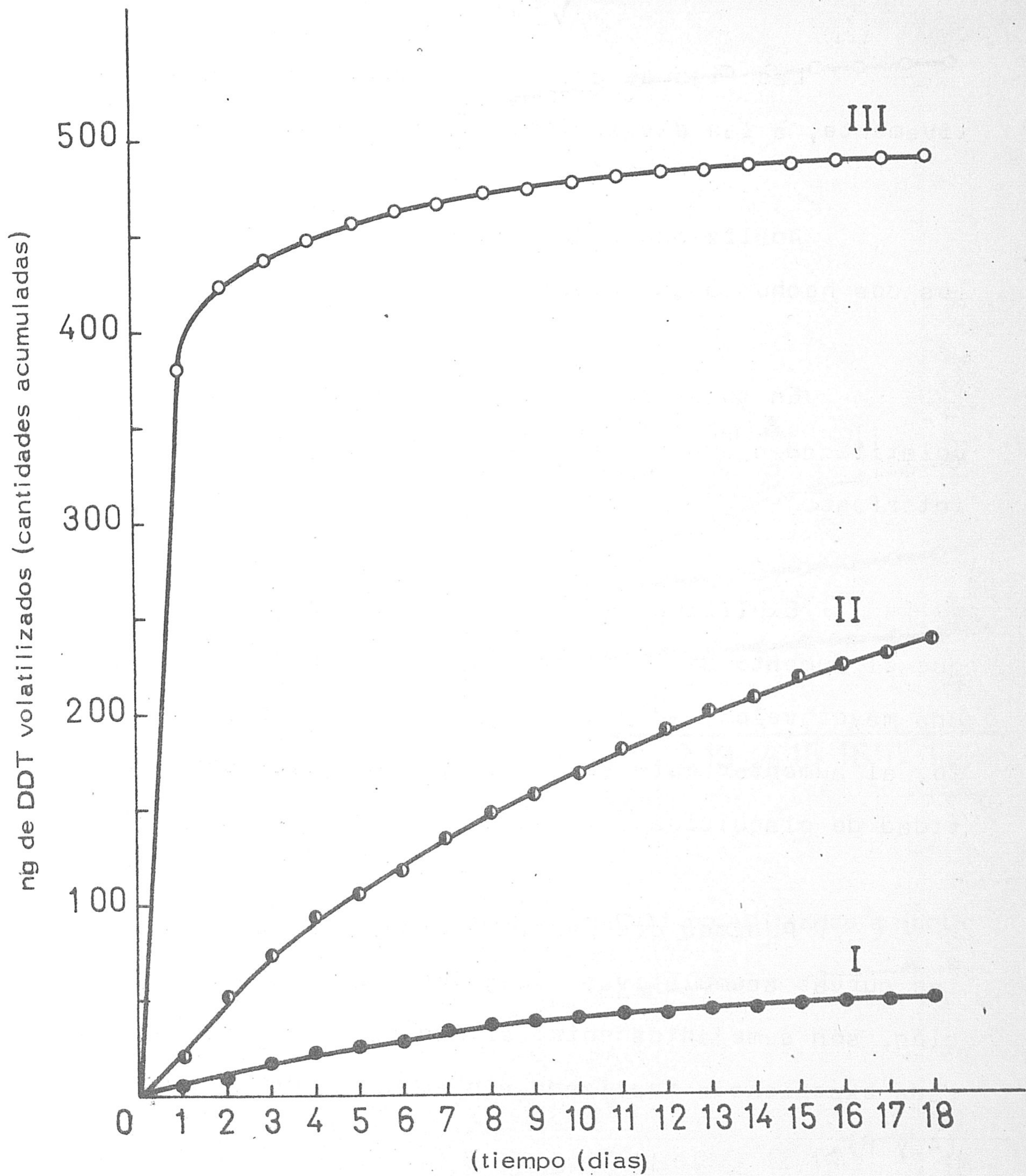
Fig. 30.- DDT-¹⁴C volatilizado a partir de las disoluciones I, II, y III. Cantidades acumuladas. Celdas A.

manifiesto, cómo la velocidad de expulsión en el caso - de la disolución III, es unas 30 veces mayor que la correspondiente a la disolución I. Esta circunstancia contribuye, claramente, a una continua reducción en la diferencia de los valores de dichas concentraciones a lo largo de la experiencia.

Podemos comprobar que las diferencias entre - los valores de las cantidades volatilizadas se van haciendo menores a medida que transcurre el tiempo.

En la figura 31, hemos representado conjuntamente los valores acumulados obtenidos para las celdillas tipo B con las disoluciones I, II y III. Se observa que, en este caso, son igualmente válidas las consideraciones expuestas para el caso de las celdillas tipo A.

Con el fin de poner de manifiesto la influencia de la superficie de la interfase en el fenómeno de volatilización estudiado, hemos agrupado en la misma figura las cantidades volatilizadas, para una misma concentración, a partir de cada tipo de celdilla.



Fíg. 31.- DDT volatilizado a partir de las disoluciones I, II, III. Cantidades acumuladas. Celdas B.

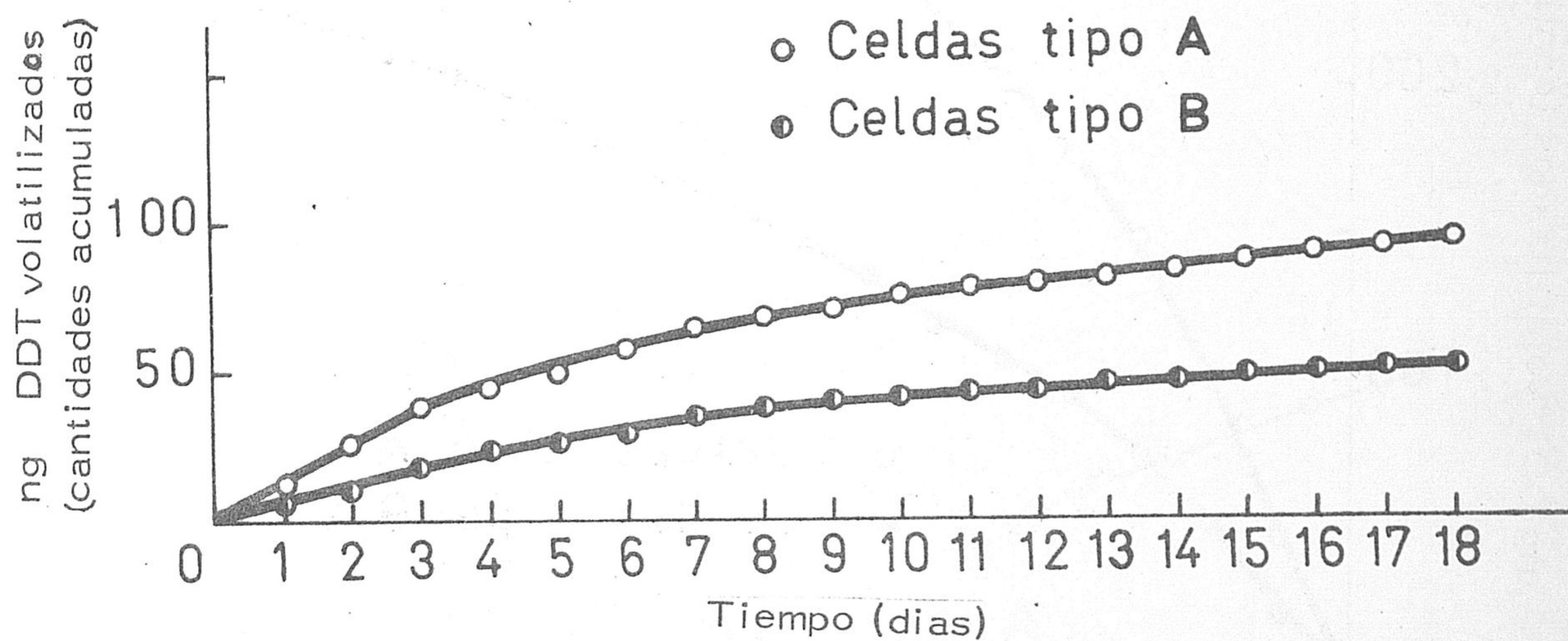
Las figuras 32, 33 y 34 corresponden, respectivamente, a las disoluciones I, II, y III.

Analizando dichas figuras, podemos apreciar los dos hechos siguientes:

En todos los casos, las cantidades de DDT-¹⁴C volatilizadas son mayores, al serlo la superficie de la interfase.

Explicamos este resultado, teniendo en cuenta que el aumento de la superficie de la interfase origina una mayor velocidad de evaporación del agua y, por tanto, al aumentar esta superficie, mayor debe ser la cantidad de plaguicida movilizado por volatilización.

Podemos observar, también, que las formas de las curvas acumulativas dibujadas para cada concentración, son semejantes entre sí, en todos los casos, para cada experiencia realizada con ambos tipos de celdillas (A y B).



Fíg. 32. - Comparación entre las cantidades de DDT volatilizadas a partir de la disolución I, celdas A y B.

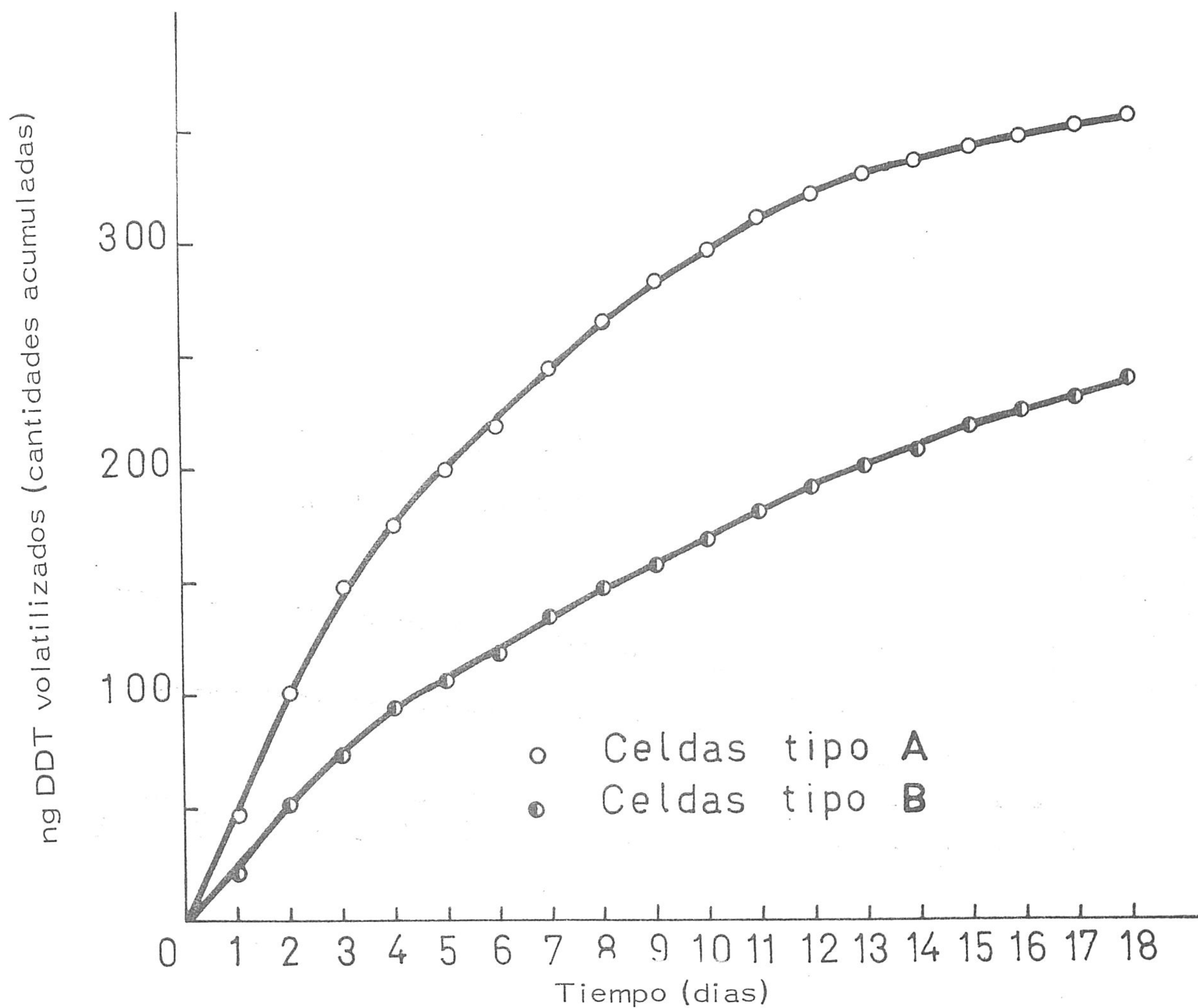


Fig. 33.- Comparación entre las cantidades de DDT volatilizadas a partir de la disolución II, celdas A y B.

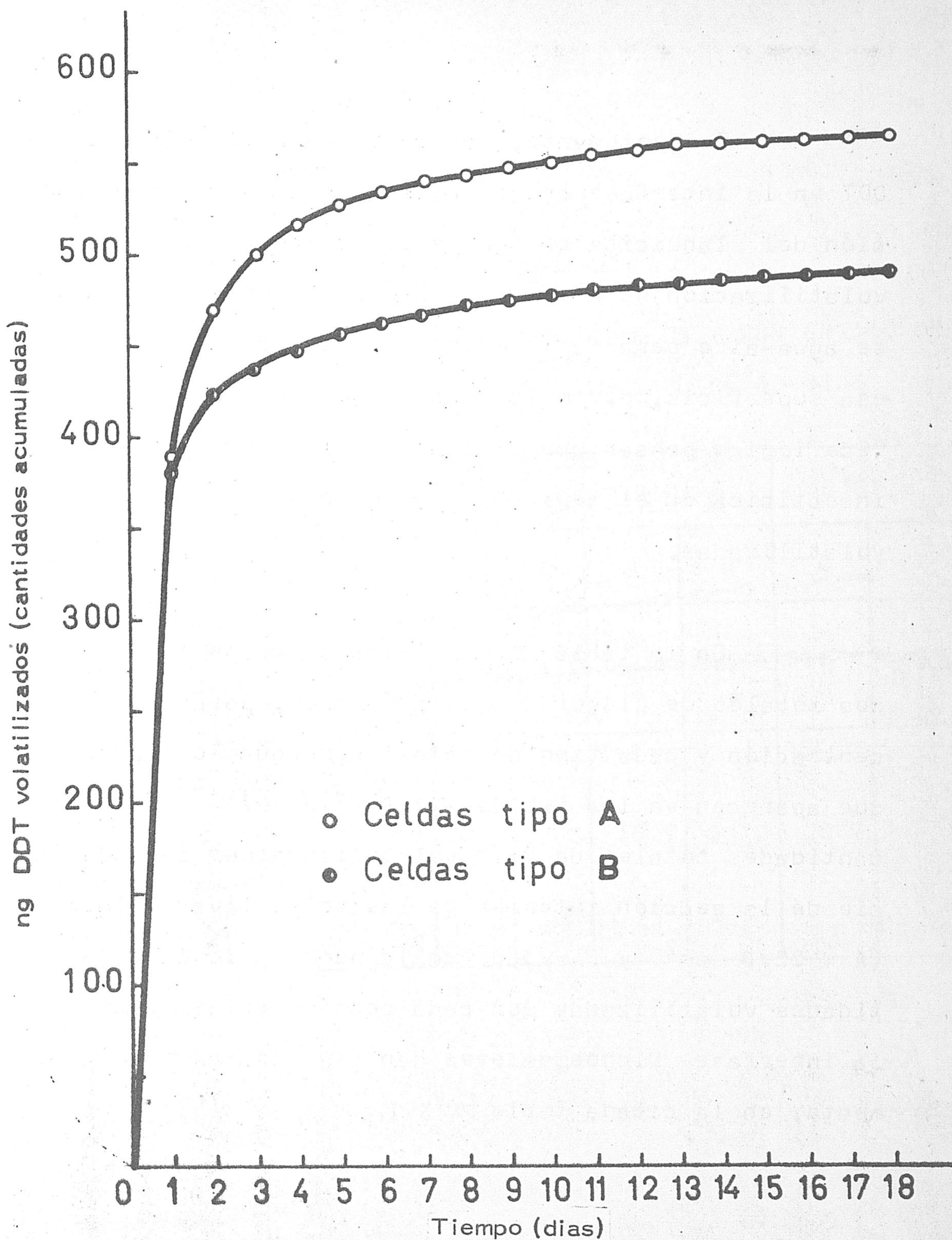


Fig. 34.- Comparación de las cantidades de DDT volatilizadas a partir de la disolución

Evidentemente, la acumulación de moléculas de DDT en la interfase estará relacionada con la concentración del plaguicida en agua, y es obvio suponer, que la volatilización de este compuesto a través de la interfase agua-aire será tanto mayor cuanto más ocupada esté esa superficie, por moléculas de DDT. En principio, parece lógico pensar que al aumentar la concentración de insecticida en el medio acuoso aumenten las cantidades volatilizadas.

En la tabla XXXVI hemos agrupado las cantidades totales de plaguicida volatilizado, para cada concentración y cada tipo de celdilla, según los valores que aparecen en las tablas XIX a XXIV. Dividiendo estas cantidades totales de DDT volatilizado por la superficie de la sección interior de las respectivas celdillas ($A = 22,0 \text{ cm}^2$ y $B = 3,8 \text{ cm}^2$), hemos calculado las cantidades volatilizadas por cada centímetro cuadrado de la interfase. Dichos valores han sido incluidos, igualmente, en la citada tabla XXXVI.

T A B L A XXXVI

CANTIDADES DE DDT VOLATILIZADAS: TOTALES Y POR UNIDAD DE SUPERFICIE DE LA INTERFASE, AL CABO DE 18 DIAS

Concentración (mg/l)	0'0075		0'0150		0'0225	
Tipo de celdilla	A	B	A	B	A	B
Cantidades totales de DDT volatilizadas (ng)	91'6	49'5	354'5	240'6	565'4	490'0
Cantidad total de DDT volatilizado por cm^2 de sección de celdilla (ng/cm^2)	4'2	13'0	16'7	63'3	25'7	128'9

Representando las ya expuestas cantidades totales de plaguicida volatilizado (tabla XXXVI) en función de su concentración en agua, hemos obtenido la figura 35, en la cual se observa cierta dependencia lineal entre ambas magnitudes.

Del mismo modo, a partir de la tabla XXXVI hemos representado las cantidades de DDT volatilizado por unidad de superficie de la interfase, en función de las respectivas concentraciones, obteniendo la gráfica de la figura 36. En esta representación se observa que la volatilización por unidad de superficie es apreciablemente mayor en las celdillas tipo 3, que son las de menor diámetro. Esto concuerda con lo anteriormente dicho sobre la acumulación del DDT en la interfase de la disolución, puesto que al ser las disoluciones utilizadas, en ambos tipos de celdillas, análogas en actividad y en concentración, el porcentaje de ocupación de la interfase agua-aire por moléculas del plaguicida, deberá ser mayor cuanto menor sea la superficie interfacial y, por tanto, los valores de volatilización expresados como cantidades volatilizadas por unidad de superficie, también

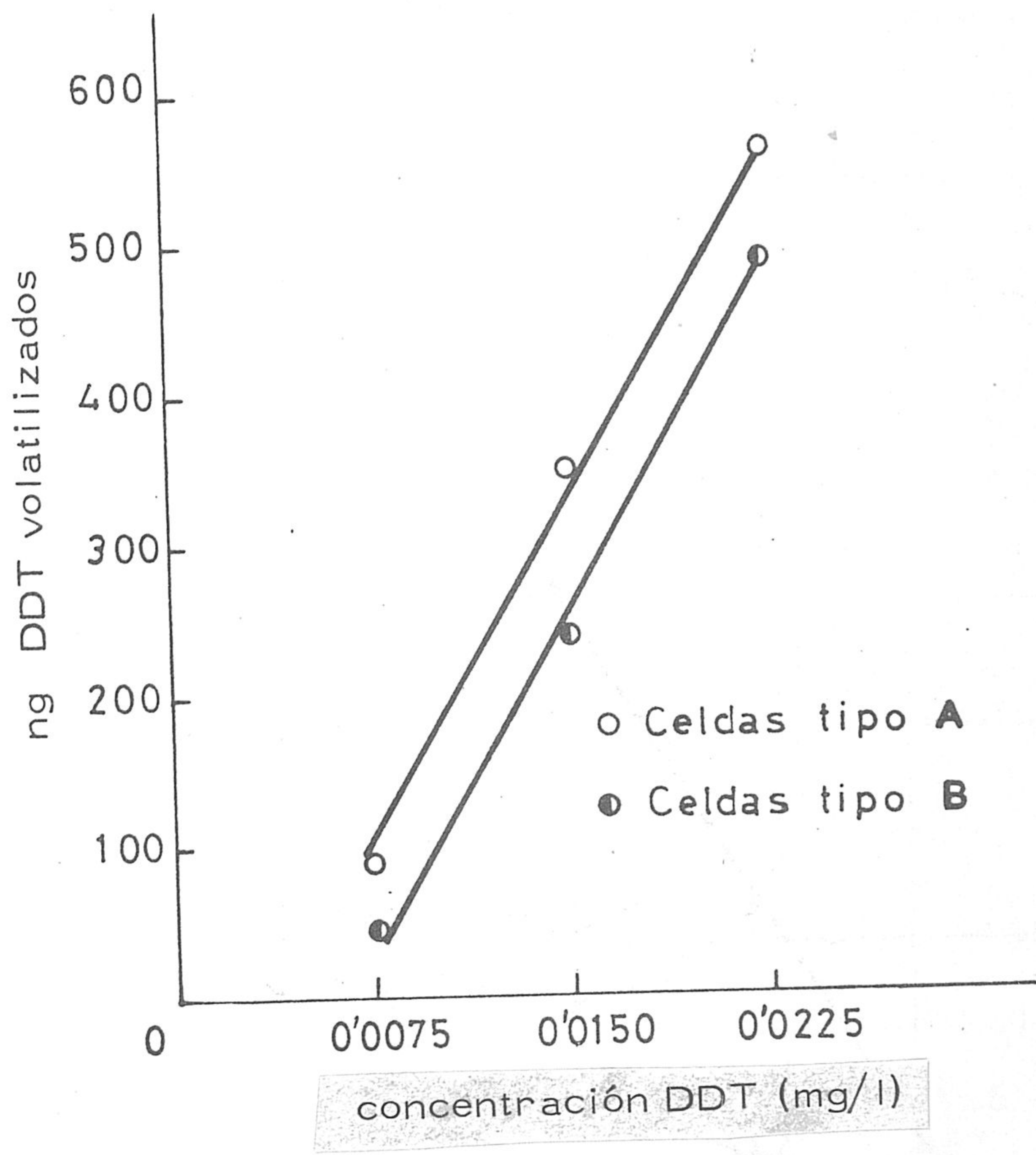
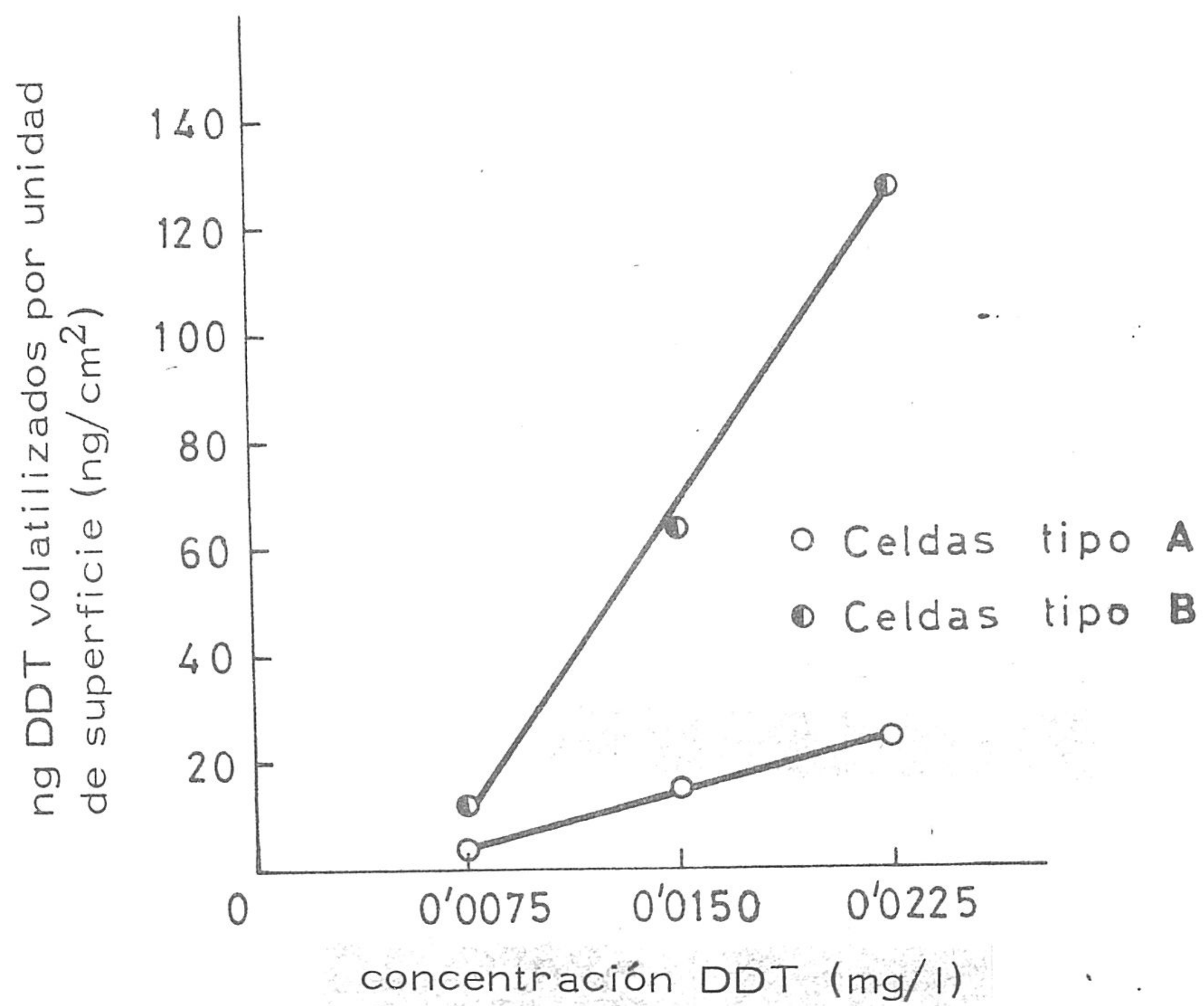


Fig. 35. - Cantidades de DDT volatilizadas en función de la concentración. Celdas A y B.



Fíg. 36.- Cantidades de DDT volatilizadas por unidad de superficie, en función de la concentración. Celdas A y B.

deberán aumentar al disminuir la magnitud de la interfase.

Si comparamos las secciones internas de ambos tipos de celdillas utilizados se comprueba que las interfases están en una relación que se aproxima a 6:1.

Al calcular, a partir de los correspondientes valores de la tabla XXXVI la relación existente entre las cantidades totales volatilizadas de la celdilla A con respecto a las de la B para una misma concentración hemos obtenido los resultados que se expresan en la tabla XXXVII.

T A B L A XXXVII

RELACION ENTRE LAS CANTIDADES TOTALES DE DDT VOLATILIZADAS DE LAS CELDILLAS A Y B PARA CADA CONCENTRACION AL CABO DE 18 DIAS.

disolución	concentración mg/l	$\frac{\text{DDT volatilizado celdilla A}}{\text{DDT volatilizado celdilla B}}$
I	0,0075	1,85
II	0,0150	1,47
III	0,0225	1,15

A la vista de dichos valores se puede apreciar que la influencia de la superficie de la interfase es, en todos los casos, muy inferior a la relación 6:1, la cual debería cumplirse si el proceso se viese afectado solamente por la magnitud de la superficie de las interfases.

Si aceptamos que el DDT se acumula en la interfase agua-aire, hasta llegar a formar una monocapa sobre ella, y que el resto permanece en disolución, las moléculas del plaguicida volatilizadas que escapan de la interfase serían reemplazadas por otras moléculas procedentes de la disolución y este proceso se repetiría sucesivamente mientras existiese DDT en el interior de las celdillas.

Como ya anteriormente se indicó, el porcentaje de "saturación" de la interfase por moléculas de DDT, será tanto mayor cuanto menor sea su superficie. Por un razonamiento análogo podemos suponer que, en nuestras condiciones experimentales, el tiempo que permanecerá la interfase "saturada" de moléculas de DDT será tanto mayor cuanto menor sea la sección interior de las celdillas utilizadas.

Estas consideraciones podrían explicarnos el - hecho de que las cantidades totales de DDT volatilizadas por unidad de superficie de interfase, sean mayores en el caso de las celdillas de menor diámetro y, también, podrían orientarnos en la interpretación de las diferencias observadas entre los resultados expuestos en la tabla XXXVII y los que podrían haberse previsto teniendo en cuenta sólo la relación 6:1 entre las secciones de las celdillas empleadas.

Con el fin de poner de manifiesto la influencia de las sales disueltas en el agua sobre el proceso de volatilización en estudio, fueron realizadas las experiencias descritas en el apartado 3.9.4.2 y cuyos resultados han sido expuestos en 4.3.2.

Del mismo modo que en los casos anteriores hemos presentado las cantidades de DDT-¹⁴C volatilizadas, en forma acumulativa a lo largo de toda la experiencia. Dichos valores acumulativos vienen expresados en las últimas columnas de las tbs. XXV a XXVIII y con ellos hemos realizado las correspondientes gráficas de las figuras 37 y 38.

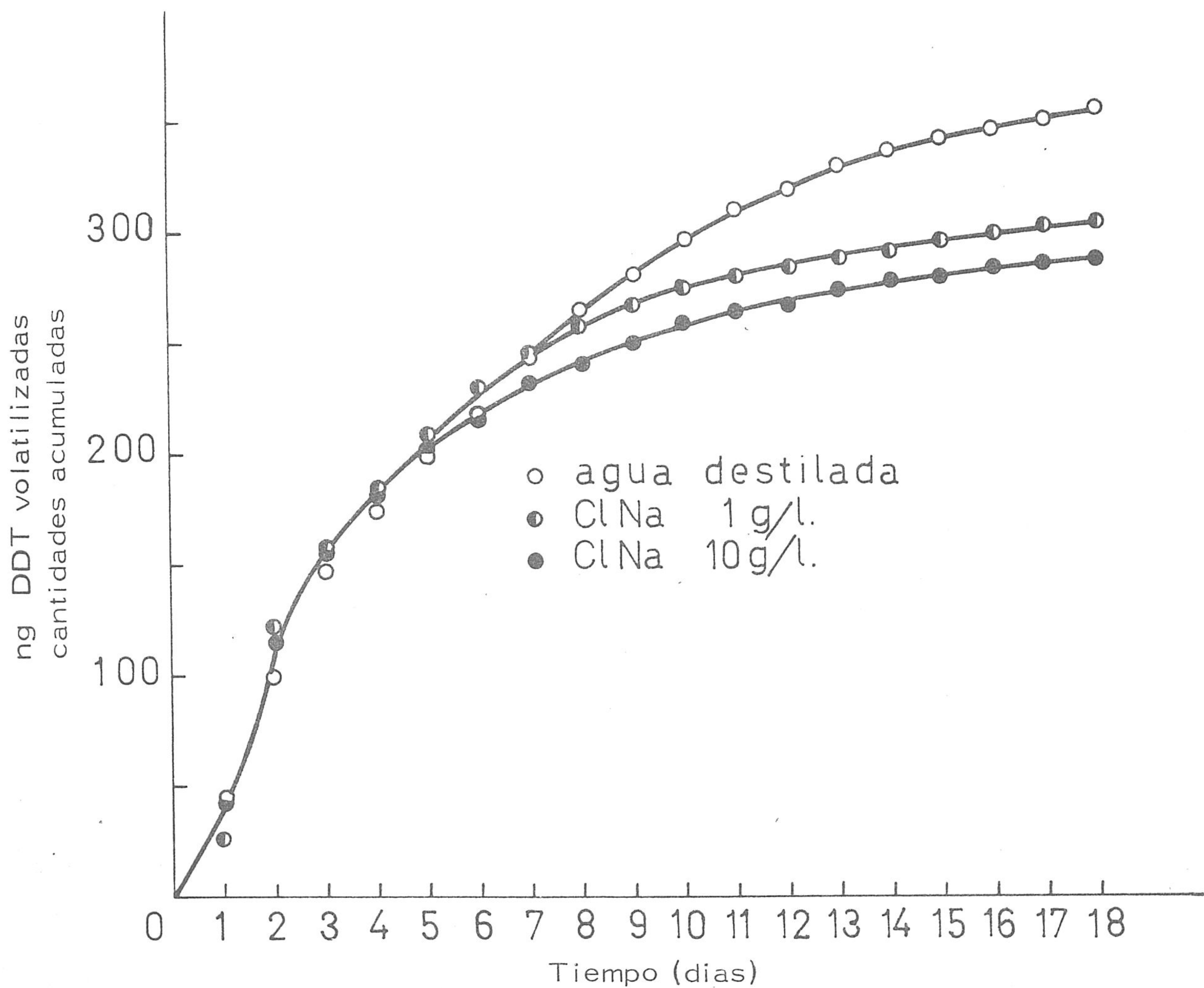


Fig. 37.- DDT volatilizado a partir de distintos medios acuosos. Cantidades acumuladas. Celdas A.

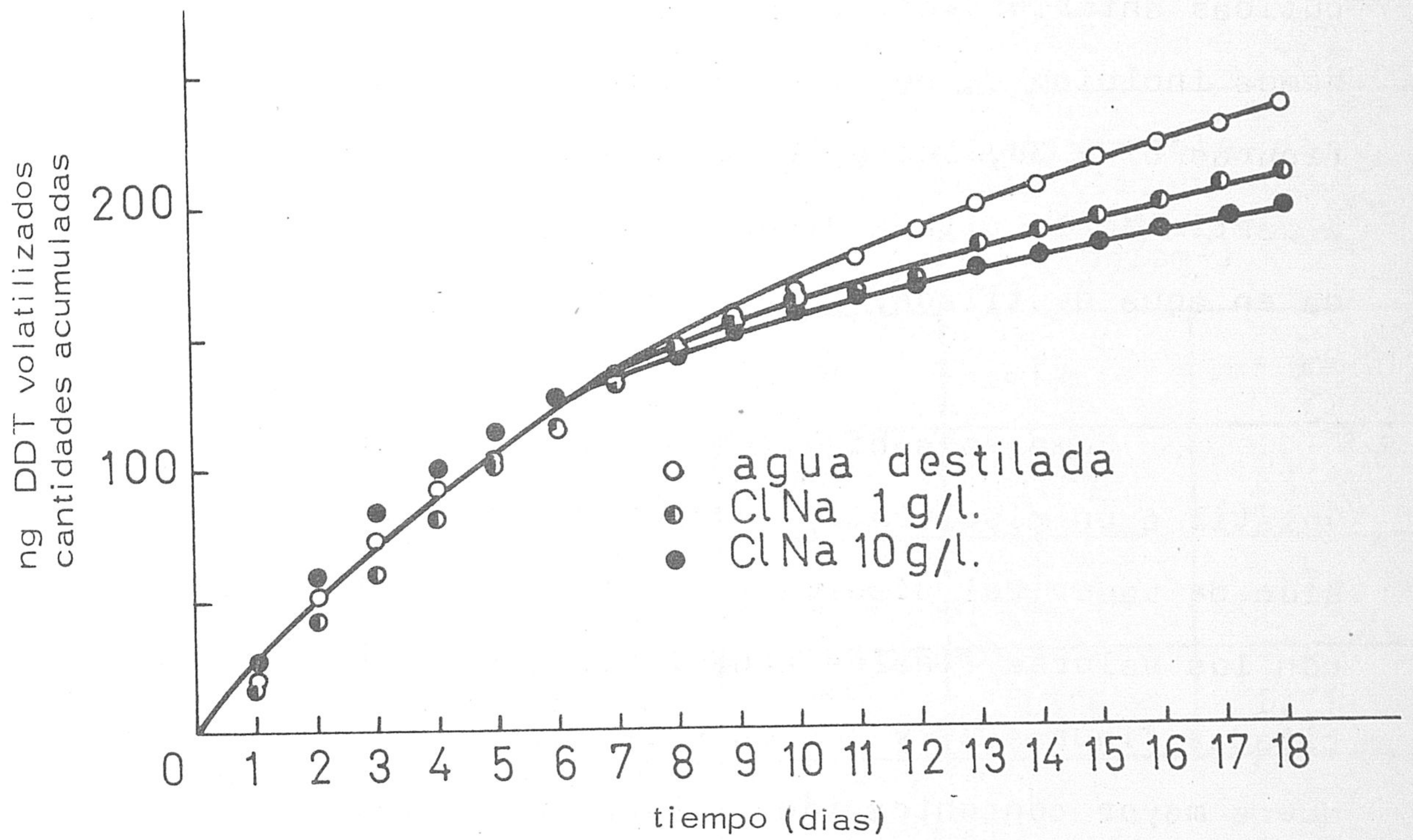


Fig. 38.- DDT volatilizado a partir de distintos medios acuosos. Cantidades acumuladas. Celdas B.

Como ya quedó anteriormente dicho, fueron empleados dos medios salinos diferentes: ClNa 1g/l y ClNa 10 g/l. Puesto que la concentración del insecticida era la misma que en la disolución II de las experiencias discutidas anteriormente (véanse apartados 3.9.4.1 y 3.9.4.2) hemos incluido de nuevo, con fines comparativos, en las figuras 37 y 38, los valores de volatilización obtenidos a partir de la citada disolución II, la cual fue preparada en agua destilada.

Como es sabido, cuando se añade un soluto no volátil a un disolvente, se produce un descenso en la presión de vapor del disolvente; este hecho está de acuerdo con los valores finales acumulados que aparecen en las citadas figuras 37 y 38. En ellas se observa claramente que a mayor concentración de ClNa hay un descenso en las cantidades de plaguicida volatilizadas. Hemos agrupado en la tabla XXXVIII los valores totales de DDT-¹⁴C volatilizados al cabo de 18 días que duró la experiencia así como los correspondientes valores de concentración salina del medio. Con dichos valores hemos construido la fig 39 en la que se observa claramente la disminución, en todos

T A B L A XXXVIII

CANTIDADES DE DDT VOLATILIZADAS: TOTALES Y POR UNIDAD DE SUPERFICIE DE LA INTERFASE

Tipo de celdilla	Cantidades totales de DDT volatilizado (ng)		Cantidad total de DDT volatilizado por cm ² de sección de celdilla (ng/cm ²)	
	A	B	A	B
Agua destilada	354'5	240'6	15'7	63'3
C1Na 1g/l	303'5	212'3	13'5	55'9
C1Na 10g/l	284'1	197'1	12'6	51'9

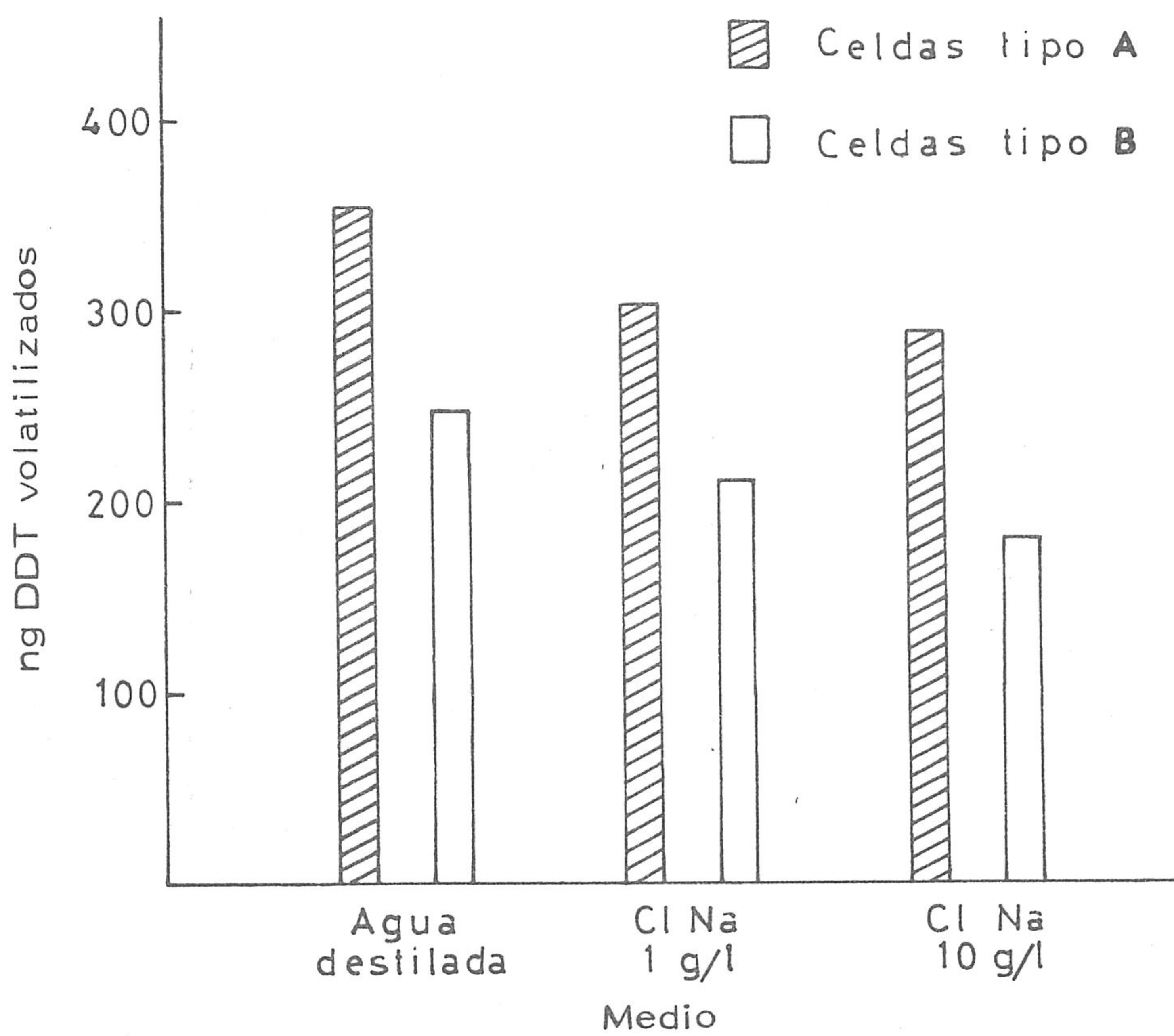


Fig. 39.- Comparación entre las cantidades totales de DDT volatilizado a partir de distintos medios acuosos.

los casos, del DDT-¹⁴C volatilizado al aumentar la concentración de ClNa.

En la citada tabla XXXVIII hemos incluido también, para cada concentración salina, el cálculo de las cantidades de DDT-¹⁴C volatilizadas por cada centímetro cuadrado de superficie de la interfase. En la fig. 40 aparece la comparación gráfica de dichos valores para cada tipo de celdilla y cada medio acuoso.

A la vista de dicha representación gráfica se observa un claro descenso de la volatilización por unidad de superficie de la interfase al aumentar la concentración salina en el medio, pudiéndose apreciar, también, la mayor volatilización relativa que presentaron las celdillas de menor diámetro con relación a las del tipo A; este aspecto ya fué discutido en otro lugar de este capítulo.

Podemos considerar que la presencia del cloruro sódico en el medio dará origen a una cierta competencia en la ocupación de la interfase entre las moléculas del

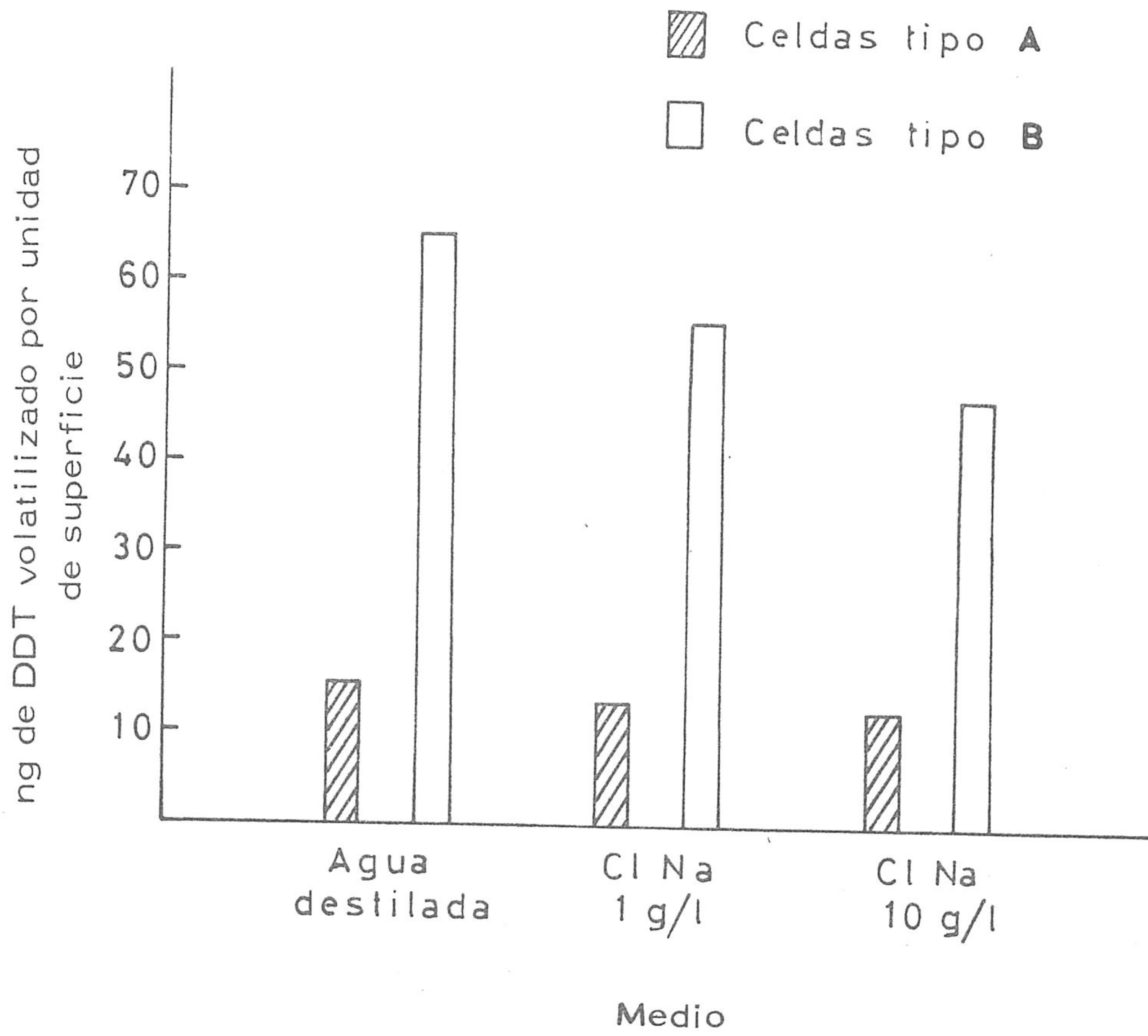


Fig. 40.- Comparación entre las cantidades totales de DDT volatilizadas por unidad de superficie a partir de distintos medios acuosos.

insecticida y los iones Cl^- y Na^+ , lo cual podría justificar la disminución de las cantidades de DDT volatilizadas.

Por otra parte, la presencia de iones en el medio acuoso podría originar un incremento de la solubilidad en agua debido a un efecto sinérgico, lo cual originaría una disminución en la volatilización. Actualmente estamos realizando investigaciones en este sentido.

Las dispersiones que se observan en las curvas de volatilización del insecticida en función del tiempo las hemos atribuido a pequeñas modificaciones en el valor medio del flujo que pasa a través de las celdillas.

Vamos a referirnos ahora a los resultados obtenidos considerando el sistema compuesto por tres fases que fue descrito en el apartado 3.9.5.

La finalidad de estas experiencias fué la de aproximarnos más a las condiciones en las que el agua procedente de las lluvias o los riegos, encontrará el DDT que fué aplicado sobre los suelos de cultivo.

La elección de vermiculita fue realizada teniendo en cuenta que se trata de un componente ampliamente extendido en la fracción mineral del suelo.

Con el fin de comprobar la posible influencia del catión de cambio, fueron preparadas cinco muestras distintas por saturación de la arcilla en otros tantos cationes. Para efectuar estas operaciones seguimos el procedimiento descrito en el apartado 3.9.5.2.

El dispositivo experimental utilizado en estas experiencias y que está esquematizado en la fig. 11, ha sido descrito en el apartado 3.9.5.4.

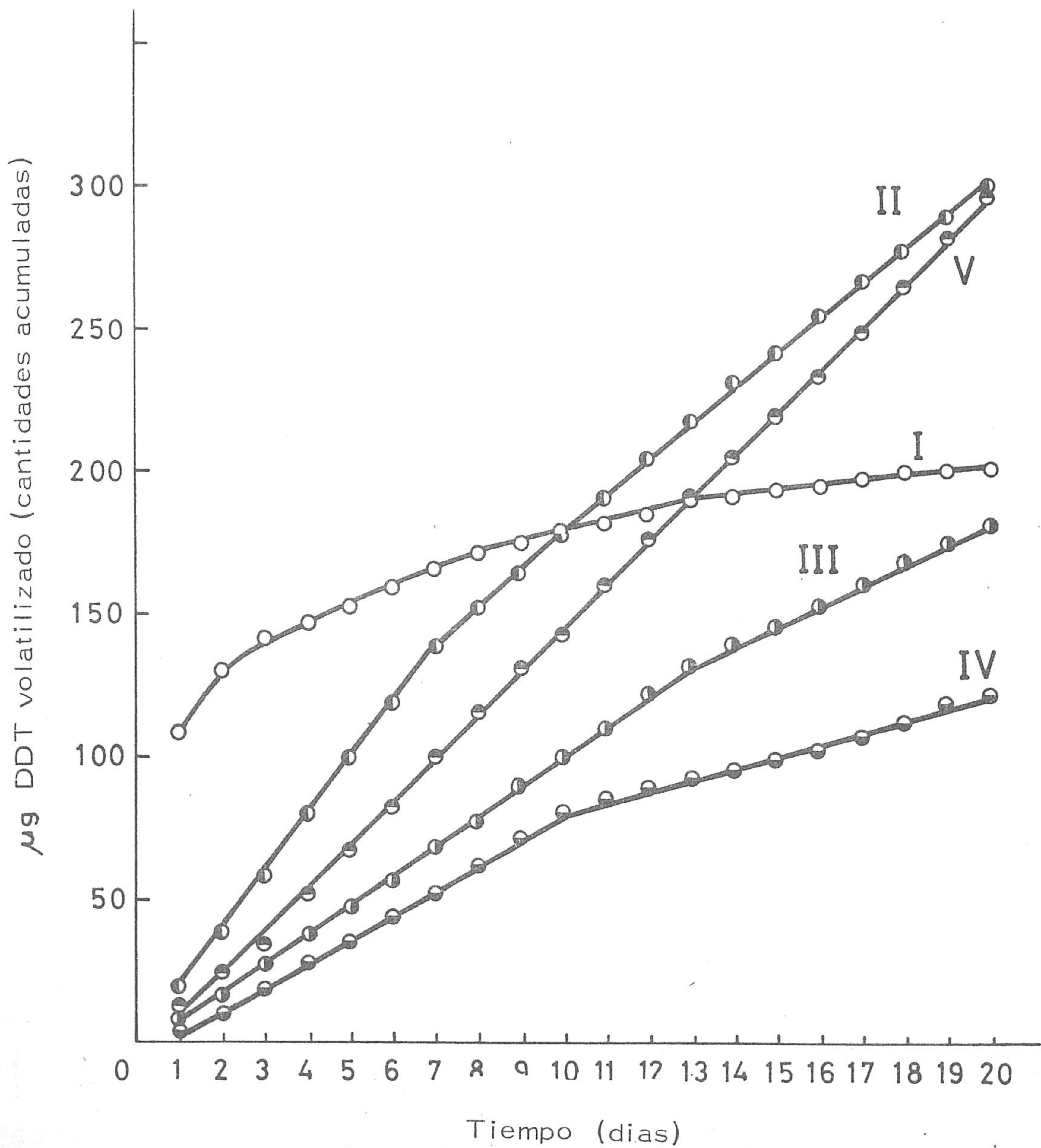
Para conseguir una mejor regulación del flujo de aire que pasa a través del sistema, fueron utilizados unos capilares calibrados "Pyrex". Se empleó en estas experiencias, una placa difusora de gases, situada al fondo de la celda de tratamiento, consiguiendo, de esta forma, aumentar las superficies de contacto del aire con la suspensión y, al mismo tiempo, mantener el sistema en continua agitación, evitando así que las partículas de vermiculita sedimentasen.

Según queda de manifiesto en nuestras experiencias, las moléculas de DDT, retenidas por la vermiculita son movilizadas por el agua pasando a la disolución, y son posteriormente, volatilizadas de manera análoga a lo observado en las anteriores experiencias.

En estas experiencias hemos encontrado que el cation de saturación de las muestras afecta notoriamente a la desorción del plaguicida retenido en el sustrato y, por tanto, a su posterior volatilización.

Con los valores acumulados de las cantidades de DDT volatilizadas, a partir de cada una de las muestras de vermiculita homoiónica preparadas, y que están tabulados en las tbs. XXIX a XXXIII, hemos construido la figura 41.

Del analisis de estas gráficas podemos establecer que existe una dependencia prácticamente lineal entre las pérdidas por volatilización del insecticida y el tiempo de duración de la experiencia. Con la única excepción de la muestra V-Ba²⁺, en los restantes casos hemos encon



Fíg. 41.- DDT volatilizado a partir de las muestras homoiónicas de vermiculita. Cantidades acumuladas.
 I: V-H⁺, II: V-Na⁺, III: V-K⁺, IV: V-Ca²⁺, V: V-Ba²⁺

trado unos cambios más o menos acusados en la pendiente de las mencionadas gráficas. Este hecho es especialmente notable en el caso de la $V-H^+$.

Si pensamos que la superficie específica de las muestras de vermiculita fué determinada con fines exclusivamente comparativos mediante adsorción de n-butano y que dicha molécula posee una configuración estérica muy diferente a la del p-p'-DDT, existe la posibilidad de que la superficie de la vermiculita realmente accesible al plaguicida, sea considerablemente menor que la determinada mediante la adsorción de n-butano siguiendo el método B.E.T. ($0^\circ C$)

De igual forma, hacemos notar que las condiciones experimentales existentes en la determinación de las superficies específicas de las muestras, son claramente diferentes a las de nuestras experiencias. En el primer caso se trata de la adsorción de un gas directamente sobre la superficie de un sólido, mientras que en el segundo, el insecticida se encuentra en disolución bencénica, y la adsorción sobre las muestras de vermiculita

tiene lugar en un medio líquido y en presencia de las moléculas del disolvente.

El cambio de pendiente observado en las lineas de la figura 40 podría explicarse sobre la base de suponer diferentes energías de retención de las moléculas de DDT sobre las diferentes muestras de vermiculita. Este hecho ya ha sido observado en otros casos análogos (153).

En el caso de la vermiculita saturada homoiónicamente con H^+ (línea I, fig. 41) este hecho parece claro y el elevado valor de la cantidad volatilizada - en el primer día, indica que el plaguicida había sido añadido en exceso, rebasándose ampliamente la capacidad de retención de la arcilla. En la experiencia realizada con la citada muestra, las cantidades volatilizadas disminuyen muy rápidamente hasta alcanzar a partir del tercer día de tratamiento, un valor de volatilización - que se mantiene aproximadamente constante hasta el sép^o t^o día, experimentando entonces un nuevo descenso que le lleva hasta alcanzar, desde el día 13 hasta el térmi^o no de la experiencia, un valor que podemos considerar - prácticamente constante.

Así pues, del análisis detenido de la curva I de dicha figura, puede deducirse la existencia de moléculas de p-p'-DDT muy poco retenidas que se desorben con facilidad; una segunda zona cuya velocidad de desorción y por lo tanto de volatilización es prácticamente constante, y por último, después de un periodo de transición se alcanza nuevamente, en la zona recta final de la gráfica, un valor de volatilización prácticamente constante.

Análogas consideraciones podemos hacer con relación a los resultados obtenidos a partir de las muestras de vermiculita saturadas con Na^+ , K^+ y Ca^{2+} , observándose una transición entre los días 7 al 9 para la V- Na^+ , entre los días 10 al 12 para la V- Ca^{2+} y entre los días 11 al 13 para la V- K^+ .

Otro factor que evidentemente podría influir en la velocidad de volatilización del insecticida, es la posibilidad de que el p-p'-DDT sufra una reacción de descomposición catalítica. Resultados que confirman esta descomposición catalítica, han sido obtenidos con anterioridad en el Departamento de Química Inorgánica, encon

trándose una descomposición del p-p'-DDT en p-p'-DDE durante el estudio de la difusión del primero en arcillas homoiónicas saturadas de humedad (109). Otras investigaciones cuyos resultados parecen indicar una descomposición del plaguicida, se refieren al estudio de la movilización por el agua del DDT retenido sobre arcillas homoiónicas (132).

Los productos de descomposición originados pueden ser más solubles en agua (132), con lo que al establecerse una competencia en la ocupación de la interfase agua-aire entre las moléculas de DDT y las de sus productos de descomposición, menos volátiles, debe esperarse una disminución en la actividad que es recogida en las trampas de tolueno. En consecuencia creemos que deben tenerse en cuenta ambas posibilidades, es decir tanto el hecho de que existan moléculas retenidas con diferente energía como la posible descomposición catalítica de las mismas, dando origen así a productos más solubles. Por otra parte, el procedimiento utilizado por nosotros para las determinaciones analíticas del plaguicida volatilizado, si bien nos permite analizar cantidades hasta

de 10^{-10} g presenta en cambio, la desventaja de no permitirnos la identificación de las moléculas o si estas han sufrido, o nó, una descomposición catalítica en el transcurso de las experiencias. Por tanto, no podemos confirmar una u otra, o ambas hipótesis, y hemos de limitarnos por el momento, a indicarlas como meras posibilidades.

A partir de la pendiente del último tramo recto de las líneas de la figura 41 hemos calculado el valor medio de las cantidades de DDT volatilizadas diariamente y correspondientes a dicha zona recta. Como ya anteriormente expusimos, esa zona parece indicar que se ha alcanzado un "equilibrio" entre la desorción y la volatilización del DDT. Por esta razón hemos considerado de interés ver que posible relación puede existir entre los citados valores medios de volatilización y las correspondientes superficies de las vermiculitas utilizadas.

En la tabla XXXIX se exponen los citados valores medios, habiéndose incluido en la misma, con fines comparativos, los correspondientes a las superficies específicas accesibles al n-butano. Representando los da-

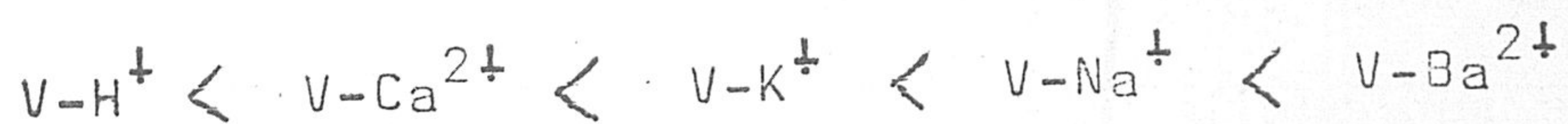
T A B L A XXXIX

CANTIDAD MEDIA DE DDT VOLATILIZADO POR DIA, A PARTIR DE CADA UNA DE LAS MUESTRAS HOMOIIONICAS UTILIZADAS (ZONA RECTA DE LAS LINEAS ACUMULATIVAS, Fig 41).

Cation de cambio	S. esp. m ² /g	DDT volatilizado por día (μg)
H ⁺	89'0	2'2
Na ⁺	40'1	12'2
K ⁺	41'2	83'3
Ca ²⁺	44'5	4'3
Ba ²⁺	35'7	11'5

tos de la referida tabla hemos obtenido la figura 42.

Observando dicha figura, podemos establecer - que los distintos cationes de cambio con los que ha - sido saturada homoiónicamente la vermiculita, influyen sobre el proceso de volatilización del DDT, modifican- do notablemente la cantidad media diaria de insec- ticida volatilizado en la última zona uniforme de cada experiencia. La influencia del catión de cambio parece afectar en el siguiente sentido:



que es precisamente, el orden inverso al que estable- ceríamos si clasificásemos las arcillas atendiendo al valor de su superficie específica:



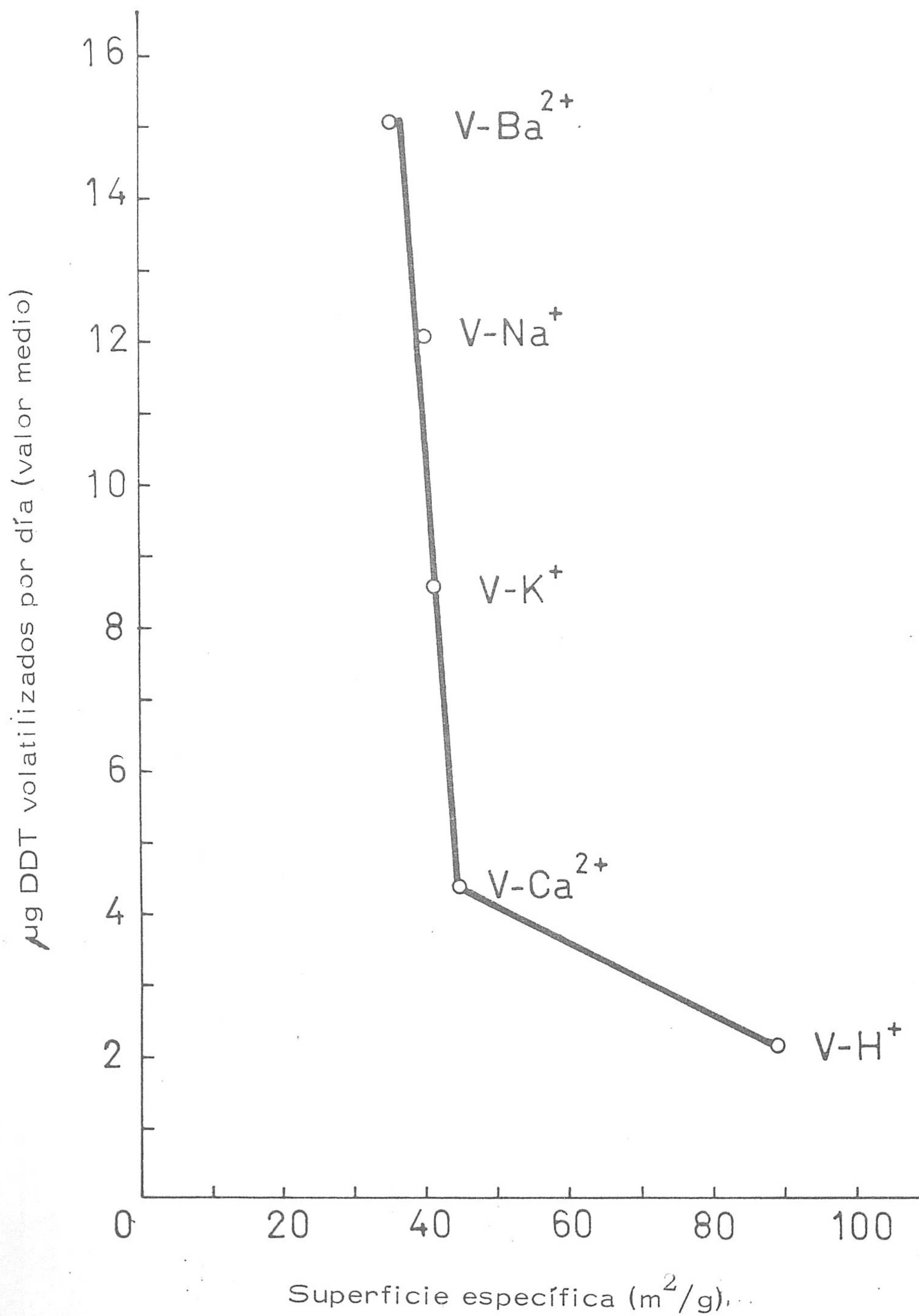


Fig. 42. - Influencia de la superficie específica sobre las cantidades medias diarias de DDT volatilizado.

Al término de cada una de las experiencias realizadas con las muestras de vermiculita, fueron realizadas extracciones del DDT-¹⁴C que quedaba en cada una de las distintas fases y zonas del sistema experimental utilizado. Posteriormente se midió la actividad de cada uno de los extractos, deduciéndose, a partir de dichas medidas (tab. XXXIV), el peso total de DDT presente en cada fracción. En la tabla XXXV se expusieron los resultados de dichas extracciones pudiendo comprobarse que los valores totales se aproximan bastante al 100% del DDT puesto inicialmente.

En la citada tabla se observa que, después de la extracción con iso-octano, queda una cierta cantidad de DDT en el agua, lo cual se manifiesta por la presencia de actividad en la misma. Esto podríamos explicarlo teniendo en cuenta que existe la posibilidad de que parte del coloide pase a través de la placa filtrante y que en estos casos, la simple extracción con iso-octano en embudo de decantación no es suficiente como para conseguir una extracción cuantitativa.

.....

Antes de finalizar este estudio sobre la volatilización en medio acuoso del DDT-¹⁴C, estimamos conveniente exponer algunas consideraciones generales sobre distintos aspectos de los resultados discutidos a lo largo de este trabajo.

Hemos venido llamando "disolución" al sistema formado por el DDT en el agua; sin embargo tenemos que considerar que si por el término "disolución" se debe entender un sistema homogéneo, en el que no existe ninguna diferencia fundamental entre el comportamiento del soluto y del disolvente, creemos que ese término no es el adecuado para denominar el sistema estudiado.

El peculiar comportamiento del DDT en medio acuoso puede justificar la diversidad de valores de solubilidad en agua encontrados en la bibliografía y que fueron expuestos en la página 4 de este trabajo.

En efecto, suponemos que este fenómeno de la volatilización puede haber interferido en mayor o menor intensidad, sobre los diferentes sistemas experimenta-

les utilizados en la determinación de la solubilidad del DDT dependiendo ello del procedimiento experimental seguido por cada autor.

M.C. Bowman (116) ha estudiado el comportamiento del p-p'-DDT en medio acuoso; utilizando las bases teóricas de las presiones de vapor de líquidos completamente inmiscibles, determina la presión de vapor del DDT. La utilización de esta teoría, supone aceptar (137) que independientemente de las cantidades de DDT iniciales, el peso de cada uno de los componentes en la fase vapor estará regido por la relación:

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{M_A \cdot P_A^0}{M_B \cdot P_B^0}$$

Dónde W_A y W_B son las cantidades de agua y DDT presentes en el destilado, M_A y M_B los pesos moleculares de ambos componentes y P_A^0 y P_B^0 las respectivas presiones vapor de cada sustancia pura.

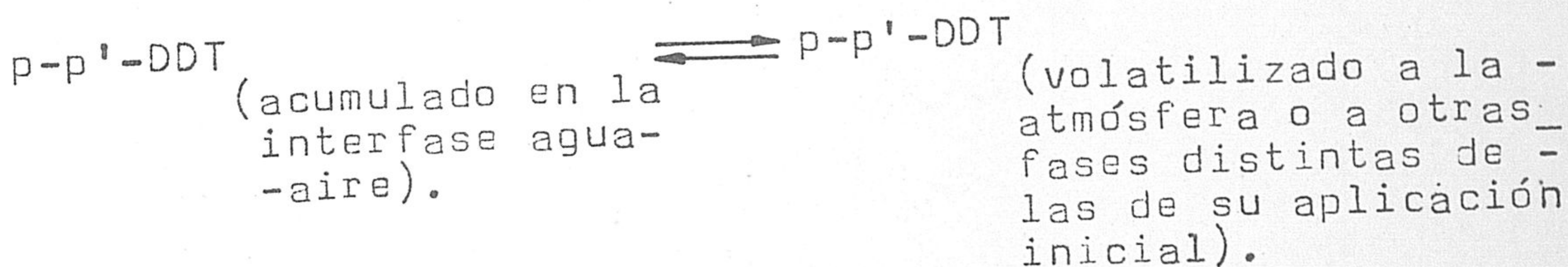
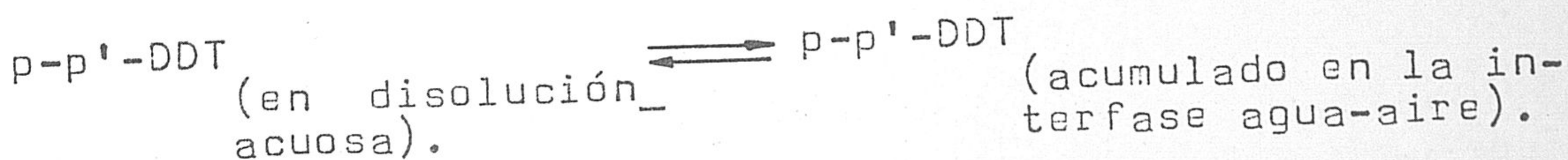
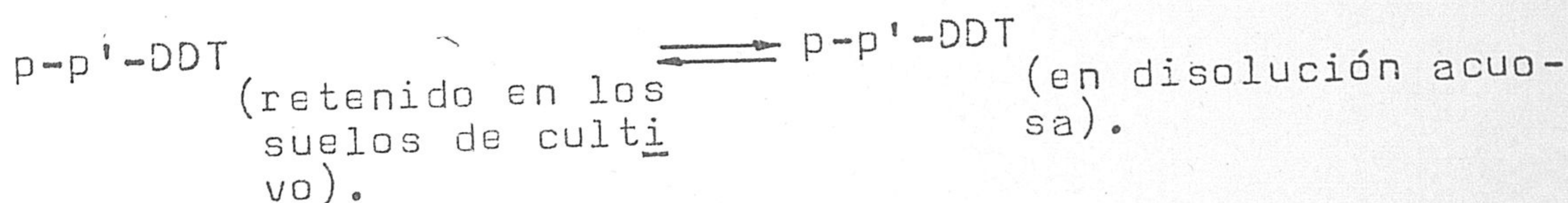
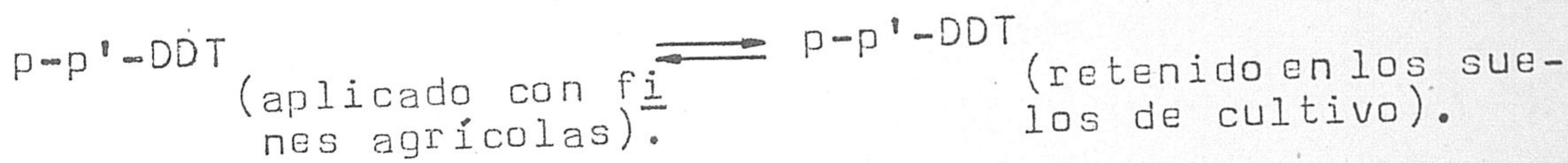
En estas condiciones de nuestras experiencias, y a la vista de los resultados obtenidos, hemos comprobado que esto no es aplicable a nuestro caso puesto que las cantidades de DDT que pasan a la fase vapor, dependen de

la concentración de este compuesto en la disolución acuosa y, por tanto, consideramos que no sería acertado aplicar directamente la expresión anterior al caso del DDT, salvo, quizás, para el caso de concentraciones fuera del intervalo estudiado por nosotros.

Consideramos que el fenómeno de la volatilización del DDT está afectado, entre otros factores por la magnitud de la superficie de evaporación, por la concentración del insecticida en el medio (por cuanto esta concentración provocará una mayor ocupación de moléculas de p-p'-DDT en la interfase); y por la velocidad de evaporación del agua que en las condiciones de nuestras experiencias, vendrá afectada por el flujo de aire que pasa a través de las celdillas. También consideramos que puede influir la presencia en la disolución de un componente no volátil. Aunque la influencia de la temperatura no ha sido estudiada, creemos que también ha de afectar necesariamente al proceso, puesto que de ella dependerán las cantidades de agua vaporizadas.

Finalmente, podemos indicar que si consideramos globalmente el comportamiento del DDT, coordinando nuestros resultados con los obtenidos con otros trabajos anteriores, realizados en el Departamento de Química Inorgánica (103 a 115, 132, 153), podemos establecer, que el_

DDT no metabolizado por organismos animales o vegetales o no descompuesto catalíticamente por los componentes minerales del suelo, pasa por las sucesivas etapas que esquematizamos a continuación:



En la última ecuación planteada, el movimiento del aire arrastrará el p-p'-DDT volatilizado, desplazando el equilibrio hacia la volatilización de este compuesto.

6.- CONCLUSIONES

6.- C O N C L U S I O N E S

A la vista de los resultados expuestos, obtenidos en el estudio del comportamiento de las moléculas del insecticida p-p'-DDT, en las interfases de distintos medios acuosos, y coordinando nuestros resultados y observaciones con los datos encontrados en la bibliografía hemos llegado a establecer, entre otras, las siguientes conclusiones:

- 1º.- Se han establecido unos sistemas experimentales relativamente sencillos para el estudio de la volatilidad, a partir de un medio líquido, de las moléculas de compuestos de actividad plaguicida.
- 2º.- Mediante la técnica analítica radioquímica de centelleo líquido y el método de relación de canales externos, hemos podido determinar, con gran sensibilidad, precisión y rapidez, las cantidades de DDT-¹⁴C que se han volatilizado a lo largo de las experiencias realizadas.

- 3º.- Hemos podido comprobar, en las condiciones de nuestras experiencias, que cuando las moléculas de DDT se encuentran en un medio acuoso, tienden a acumularse en la interfase agua-aire y son fácilmente expulsadas de la interfase, pasando al aire.
- 4º.- Según hemos puesto de manifiesto en nuestras experiencias, parte de las moléculas de DDT volatilizadas pueden ser retenidas por distintas superficies sobre las que se depositan. En determinadas condiciones, el DDT depositado sobre estas superficies, puede de nuevo volatilizarse y este proceso repetirse sucesivamente.
- 5º.- En nuestras condiciones experimentales, la volatilización de moléculas ha sido observada únicamente en el caso del DDT disuelto en agua, y no en los otros dos sistemas de referencia estudiados: DDT en benceno y glucosa en agua.
- 6º.- Hemos podido observar en nuestras experiencias que la volatilidad del DDT es considerablemente mayor cuando se trabaja con sistemas experimentales abiertos a la atmósfera, los cuales por otra parte, se asemejan más a las condiciones naturales.

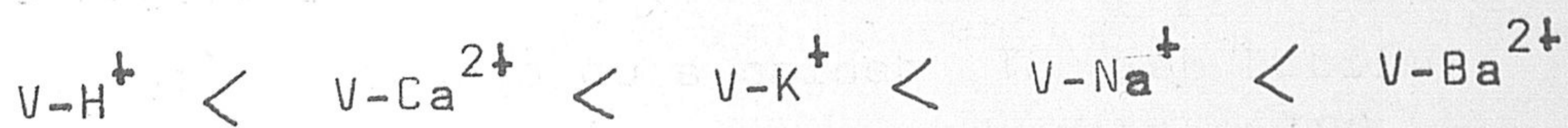
7º.- Según hemos podido comprobar mediante dos sistemas experimentales diferentes, la velocidad de expulsión de las moléculas de DDT, a partir de la interfase agua-aire, está directamente relacionada con las cantidades de DDT presentes en el agua. También se ha observado, que la velocidad de renovación del aire sobre la interfase considerada, influye positivamente en la volatilización del DDT en ella.

8º.- En nuestras condiciones experimentales, las cantidades totales de DDT volatilizado, están directamente relacionadas con la extensión de la superficie de la interfase agua-aire. Cuando estas cantidades se refieren a la unidad de superficie de la interfase agua-aire, pueden establecerse las condiciones para estudiar la influencia de la superficie de dicha interfase en la volatilización del citado insecticida. Así, las cantidades de DDT volatilizadas por unidad de superficie de la interfase disminuyen al aumentar la extensión total de la misma.

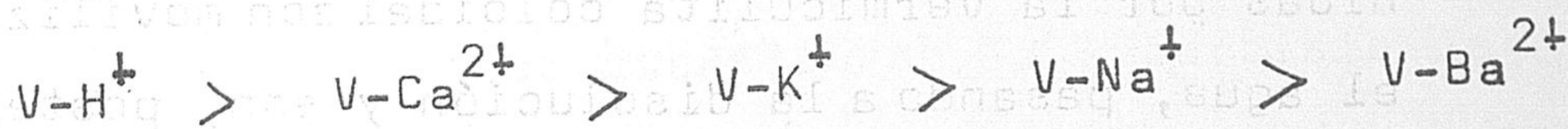
La relación entre las cantidades totales de DDT volatilizado a partir de cada uno de los dos tamaños de interfase estudiados, parece disminuir a medida que aumenta la concentración del plaguicida en agua

- 9º.- La presencia de cloruro sódico en el medio acuoso influye sobre la volatilización del DDT, reduciéndola, tanto más cuanto mayor es la cantidad de dicha sal - presente en el medio. Esto podría explicarse por una competencia en la ocupación de la interfase entre el DDT y los iones, o bien, por un aumento de la solubilidad del DDT, debido a un efecto sinérgico, originado por la presencia de dichos iones en el medio.
- 10º.- Según queda de manifiesto en los resultados obtenidos en nuestras experiencias, las moléculas de DDT retenidas por la vermiculita coloidal son movilizadas por el agua, pasando a la disolución y son, posteriormente, volatilizadas al aire.
- 11º.- Al representar los valores de volatilización a partir de las muestras DDT-vermiculita-agua en forma acumulativa y en función del tiempo de duración de cada experiencia, se observan, al menos, dos zonas con pendientes bien definidas. Esto parece indicar la existencia de moléculas de DDT retenidas con distinta energía sobre la vermiculita, o bien un procesoo de descomposición del DDT a derivados más solubles.
- 12º.- Los distintos cationes de cambio con los que ha sido saturada homoiómicamente la vermiculita, influyen so

bre el proceso de volatilización del DDT, modificando notablemente la cantidad media diaria de plaguicida volatilizado en la última zona uniforme de la experiencia. Esta influencia del catión de cambio corresponde al siguiente orden de volatilización creciente del DDT:



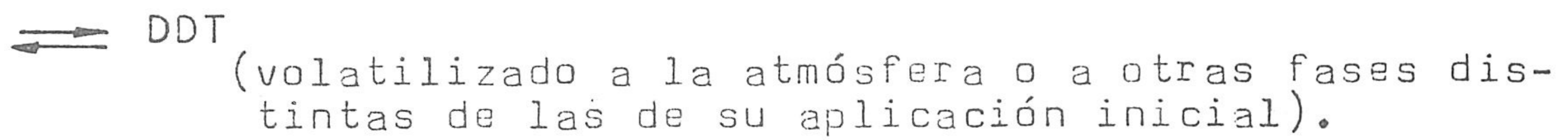
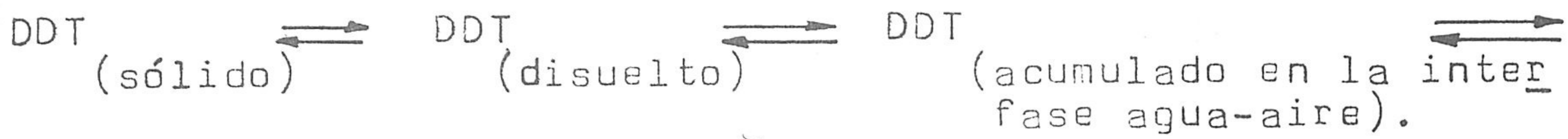
que es precisamente el inverso al que estableceríamos si clasificásemos las muestras atendiendo al valor de su superficie específica accesible al n-butano:



13º.- En las condiciones de nuestras experiencias y para el intervalo de concentraciones de DDT estudiado en este trabajo, hemos comprobado que, en contra de lo propuesto por M.C. Bowman, no es aplicable directamente a este caso la teoría de la destilación por corriente de vapor, para calcular las cantidades de DDT volatilizadas a partir de un medio acuoso.

14º.- Finalmente, podemos establecer, con carácter general, que el DDT no metabolizado por organismos animales o vegetales o no descompuesto catalíticamente

te por la fracción mineral del suelo, pasa por las siguientes etapas:



7.- BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A

1. WEST, T.F., CAMPBELL, G.A.; "DDT and Newer Persistent Insecticides" 2nd ed. Chapman and Hall, Ltd. London - (1.950).
2. RICHARD, A.G., CUTKOMP, L.K.; Biol. Bull. 90, 97, (1.946).
3. BOWMAN, M.C., ACREE, F. Jr., CORBET, M.K.; J. Agr. Food Chem., 8, 406, (1.960).
4. BIGGAR, J.W., DUTT, G.R., RIGGS, R.L.; Bull. Environ Contam. Toxicol., 2, 90-100, (1.967).
5. BABERS, F.H.; J. Ann. Chem. Soc., 77, 4666, (1.955).
6. ROEDER, K.D., WEIANT, C.A., Science, 103, 304, (1.949).
7. ALLESSANDRINI, M.E.; Ann. Chim. Applicata, 36, 118-35 -- (1.946).
8. GAUVADAN, P., POUSSSEL, H.; Comp. rend., 224, 683, (1.947).
9. NEAL, P.A., VON DETHINGEN, W.F., SMITH, N.W., MALMO, R.B., DUNN, R.C., MORAN, H.H., SWEENEY, T.R., ARMSTRONG, D.N., WHITE, W.C., U.S. Public Health Repts., No. 77177 (1.944).

10. DRESCHER, N.; Wasser, 34, 224-34, (1.968).
11. FRITZ, H.; Staedtehygiene, 20 (12), 301-9, (1.969).
12. PIONKE, H.B., KONRAD, J.G., CHESTERS, G., ARMSTRONG, W.;
Analyst, 93 (1107), 363-7, (1.968).
13. KONRAD, J.G., PIONKE, H.B., CHESTERS, G.; Analyst, 94 ,
(1119), 490-2, (1.969).
14. DYATLOVITSKAYA, F.G., GLADENKO, E.F.; Gig. Sanit. 33, -
(12), 53-5, (1.968).
15. YAKUBOBA, R.A., GUR'YANOVA, M.A., SEREBSYAKOV, G.A.; Gig.
Toisikol Pestits, Klim. Otravleniya, 1966, No. 4,
303-5, (1.968).
16. DYATLOVITSKAYA, F.G., GLADENKO, E.F., KURCHIMINA, A.A. ,
Gig. Sanit., 32 (5), 64-6, (1.967).
17. SCHIAVONE, E.L., TORRADO, O.A., Sem. Med. 129 (15), 449-
55, (1.966).
18. SHRIVATAVA, S.K.; Curr. Sci. 36 (7), 177-8, (1.967).
19. TAYLOR, R., BOGACKA, T.; Chem. Anal., 13 (2), 227-34, -
(1.968).
20. TAYLOR, R., BOGACKA, T.; Chem. Anal., 13 (3), 497-502 ,
(1.968).

21. BREIDENBACH, A.W., GUNNERSON, C.G., KAWAHARA, F.K., -
LICHTENBER, J.J., GREEN, R.S., Publ. Health, Rep.,
82 (2), 139-56, (1.967).
22. SCHATER, M.L., PEELER, J.T., GARDNER, W.S., CAMBELL, J.E.,
Environ, Sci. Technol., 3(12), 1261-9, (1.969).
23. NICHOLSON, H.P., Amer. Water Works Assoc., 32 (1), 8-20 ,
(1.968).
24. NAISHTEIN, S.Ya., Vop. Kommunal Gig., 6, 103-7, (1.966).
25. GODSIL, P.J., JOHNSON, W.C., Pestic. Monit. J., 1 (4), 21-
26, (1.968).
26. LAHSER, C., APPLGATE, H.G., Tex. J. Sci., 18 (4), 386-95,
(1.966).
27. JOHNSTON, W.R., ITTIHADIETH, F.T., CRAIG, K.R., PILLSBURY,
A.F., Water Resour, Res., 3 (2), 525-37, (1.967).
28. COPPER, P.J., ANDREWS, R.E., HAMMOND, P.W., Analyst, 92 -
(1097), 493-5, (1.967).
29. BARATOV, K.B., VOLOHIM, I.V., ZAIKOVATAYA, E.M., ZBOROVSKAYA,
S.I., ALIEV, O.Z., Teploenergetika, 14, (7), 48-9 -
(1.967).
30. YAKUBOVA, R.A., BASHIROV, R.R., Gig. Sanit., 31 (9), 21-3,
(1.966).

31. KAMISKI, A., Verh., 16, 969-78 (1.965).
32. SIMON, R., LERENARD, A., Terres Eaux, 21 (54), 23-35 (1.968).
33. PERTERLE, T.J., Nature, 224, 620, (1.969).
34. NAIRHTEIN, S.Ya., Gig. Sanit., 34 (3), 96-7, (1.967).
35. TABOR, E.C., Trans. N.Y. Acad. Sci., 28, 569, (1.966).
36. RISEBROUGH, R.W., HUGGETT, R.J., GRIFFIN, J.J., GOLDBERG, E. D., Science, 159 (3820), 1233-6 (1.968).
37. VORONKINA, T.M., Gig. Sanit., 33 (6), 3-6, (1.968).
38. UPOROVA, G.I., Gig. Tr. Prof. Zabol., 13 (10), 62, (1.969).
39. JENSEN, S., JOHNELS, A.G., OLSSON, M., OTTERLIN, G., Nature 224, 247, (1.969).
40. MONBRY, R.J., HELM, J.M., MYRDAL, G.R., Pestic. Monit. J. , 1 (4), 27-9, (1.968).
41. MURPHY, R., Bull. Envir. Con., 6, 20, (1.971).
42. JANIKI, R., KINTER, W.B., BEN, Fed. Proc. 30, A673 (1.971).
43. MACEK, K.J., KORN, S., T. Am. Fish. S., 99, 20, (1.970).
44. GRZENDA, A.R., PARIS, D.F., TAYLOR, W.J., T. Am. Fish. S., 99, 385 (1.970).

45. MACEK, K.J., RODGERS, C.R., STALLING, D.L., KORN, S.,
T. Am. Fish S. 99, 689, (1.970)
46. MACEK, K.J., SANDERS H.O., T. Am. Fish S., 99, 89 (1.970).
47. LAMP, F.C., FARROW, R.P., ELKINS, E.R., COOK, R.W., KIMBALL
J., J. Agr. and Food Chem., 16 (2), 272-75,
(1.965).
48. ELKINS, E.R., LAMP, F.C., FARROW, R.P., COOK, R.W., KAWAI
M., KIMBALL, J.R., J. Agr. and Food Chem., 16
(6), 962-65, (1.968).
49. FARROW, R.P., LAMP, F.C., COOK, R.W., KIMBALL, J.R.,
ELKINS, E.R., J. Agr. and Food Chem., 16 (1),
65-69, (1.968).
50. LAMP, F.C., FARROW R.P., ELKINS, E.R., KIMBALL J.R., COOK,
R.W., J. Agr. and Food Chem., 16 (6), 967-73 ,
(1.968).
51. REED, J.K., Pest. Mon. J., 3, 87, (1.969).
52. BARRENTI, B.F., CAIN, J.D., Pest. Mon. J., 3, 72, (1.969).
53. DOROUGH, H.W., RANDOLPH, N.M., Pest. Mon. J., 3, 90, (1.969)
54. YOUNG, R.W., Pest. Mont. J., 3, 94, (1.969).
55. SHEETS, T.J., JACKSON, M.D., MISTRIC, W.J., CAMPBELL, W.V.
Pest. Mon. J., 3, 80 (1.969).

56. WHEELER, W.B., MOYE, H.A., VAN MIDDL, C.H., THOMPSON, N. P., Pest. Mon. J., 3, 72, (1.969).
57. ARCHER, T.E., CROSBY D.G., J. Agr. and Food Chem., 16(4) 623-26, (1.968).
58. ARCHER, T.E., J. Dairy Sci., 52, 1806, (1.969).
59. POLIZU, A., FLORU, S., PAULIAN, F., Qual. Plant., 20, 203, (1.971),
60. CHIBA, M., DOORNBOS, F., Am. J. Enol. V., 22, 189, (1.971).
61. MIYAZAKI, S., THORSTEI, A.J., B. Envir. Con., 8, 81, (1.972).
62. PLIMMER, J.R., KEARNEY, P.C., Von ENDT D.W., J. Agr. and Food Chem., 16 (4), 594-97 (1.968).
63. MISKUS, R.P., BLAIR, D.P., CASIDA, J.E., J. Agr. and Food Chem., 13 (5), 481-83, (1.965).
64. KUTCHES, A.J., CHURCH, D.C., J. Dairy Sci., 54, 540, (1.971).
65. FOCHT, D.D., B. Envir. Con., 7, 52, (1.972).
66. CHUNG, R.A., YI-DO LIN., BROWM, R.W., J. Agr. and Food Chem., 16 (2), 298-99 (1.968).

67. FRIES, G.R., MARROW, G.S., GORDON, C.H., J. Agr. and Food Chem., 17 (4), 860-62, (1.969).
68. BRANBERG, R.C., BECK, V., J. Agr. and Food Chem., 16 (3) 451-53, (1.968).
69. RUMSEY, T.S., SLYTER, L.L., SHEPHERD, S.M., KERN, D.L., J. Agr. and Food Chem., 19 (3), 485-89 (1.970)
70. MATSUMURA, F., O'BRIEN, R.D., J. Agr. and Food Chem., 14 (1), 39-43, (1.966).
- 71.- POONAWAL, Z.T., QURAIISHI, M.S., Can. Entomol, 102, 1.136 (1.970).
72. MILLER, S., PERRY, A.S., J. Agr. and Food Chem., 12 (2), 167-69, (1.964).
73. DIMOND, J.B., BELYEA, G.Y., KADUNCE, R.E., GERCHELL, A. S., BEASE, J.A., Can. Entomol, 102, 1.122, (1.970).
74. VANVELZE, A.C., STILES, W.B., STCKEL, L.F., J. Wildl. Man., 36, 733, (1.972).
75. GILL, J.A., VERTS, B.J., J. Wildl. Man., 34, 630, (1.970).
76. McFARLAN, L.Z., GARRETT, R.L., J. Am. Vet. Me., 156, 1.236, (1.970).
77. SHERBURN, J.A., DIMOND, J.B., J. Wild. Man., 33, 944, (1.969).

78. DEICHMAN, W.B., KEPLING, E.M., DRESSLER, I., Tox. Appl. Ph., 14, 205, (1.969).
79. LEWIN, V., McABLAIN, W.A., WOLFE, F.H., B. Envir. Con., 8, 245, (1.972).
80. DEDEK, W., SCHMIDT, R., Pharmacie, 27, 294, (1.972).
81. FRIES, G.F., MARROW, G.S., GORDON, C.H., DRYLEN, L.P., HARTMAN, A.M., J. Dairy. Sci., 53, 1632, (1.970).
82. O'BRIEN, R.D., DANNELLEY, C.E., J. Agr. and Food Chem., 13 (3), 245-47, (1.965).
83. ZABIK, M.C., Le ROY D. Jr., J. Agr. and Food Chem., 19 (5), 904-5, (1.971).
84. HENRICK, G.M., FRY, J.L., FONG, G., GOLDEN, D., J. Agr. and Food Chem., 17 (2), 291-95, (1.969).
85. STREET, J.C., CHADWICK, R.W., WANG, M., PHILLIPS, R.L., J. Agr. and Food Chem., 14 (6), 545-49, (1.966).
86. CWRERTNIEWSKA, E., Roczn. Paristw. Zakl. Hig., 17 (5), 453, (1.966).
87. PHILLIPS, W.E.J., HIDIROGLOU, M., J. Agr. and Food Chem. 13 (3), 254-56, (1.965).

88. BIROS, F.J., WALKER, A.C., J. Agr. and Food Chem., 19
(3), 425-29, (1.970).
89. QUINBY, G.E., ARMSTRONG, J.F., DURNAM, W.F., Nature, 207,
726-8, (1.963).
90. GRIFFITH, W., J. Am. Med. Assoc., 191 (3), 175-9, (1.965).
91. DALE, W.E., Bull. World Health. Organ., 33 (4), 471-7,
(1.965).
92. WASSERMAN, M., WASSERMAN, D., TELLERMAYER, L., Arch. En
viron Health., 11 (3), 375-9, (1.965).
93. MORGAN, D.P., ROAN, C.C., Arch. Env. Me., 22, 301, (1.971).
94. L'OCHEV, Iv., DANON, S., KUYUMDZHIEVA, T., Nanch-Izsled.,
Inst. Sofia, Bulgaria.
95. SWOBODA, A.R., THOMAS, G.W., CADY, F.B., BAIRD, R., Env.
Sci. Tec. 5, 141, (1.971).
96. DEUBERT, K.H., ZUCKERMA, B.H., Pest. Mon. J., 2, 172,
(1.969).
97. HARRIS, C.R., SANS, W.W., MILES, J.R.W., J. Agr. and Food
Chem., 14 (4), 398-403, (1.966).
98. TARRANT, R.F., MOORE, D.G., BOLLEN, W.B., LOPER, B.R.,
Pest. Mont. J., 6, 65, (1.972).
99. HARRIS, C.I., J. Agr. and Food Chem., 17 (1), 80-82, (1.969).

100. YOUNG-OH SHIN, CHODAN, J.J., WALCOTT A.R., J. Agr. and Food Chem., 18 (6), 1129-33, (1.970).
101. GUENZI, W.D., BEARD, W.E., Science, 156, 1116, (1.967).
102. LICHTENSTEIN, E.P., FUHREMANN, T.W., SCHULTZ, K.R. J. Agr. and Food Chem. 19 (4), 718-21 (1.971).
103. LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., VALENZUELA-CALAHORRO, C., Anales de Química, 64-B, 139-46, (1.968).
104. LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., VALENZUELA-CALAHORRO, C., Anales de Química, 64-B, 359-64, (1.968).
105. LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., VALENZUELA-CALAHORRO, C., Anales de Química 64-B, 713-21, (1.968).
106. LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., VALENZUELA-CALAHORRO, C., BAÑARES-MUÑOZ, M.A., MARTINEZ-BECERRA, M.A., J. - Agr. and Food Chem., 17 (5), 1045, (1.969).
107. LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., GONZALEZ-GOMEZ, C., Anales de Química, 56 (3), 263-69, (1.970).
108. LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., GONZALEZ-GOMEZ, C., QUEREDA, M.A., Anales de Química, 67 (9-10), 845-51, (1.971).
109. LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., VALENZUELA-CALAHORRO, C., J. Agr. and Food Chem. 18 (3), 520-23, (1.970).
110. LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., GONZALEZ-GOMEZ, C., Anales de Química 56 (3), 271-82, (1.970).

111. LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., VALENZUELA CALAHORRO, C., NAVARRETE GUIJOSA, A., Anales de Química, 69 (1), 63-77, (1.973).
112. LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., VALENZUELA CALAHORRO, C., NAVARRETE-GUIJOSA, A., Pendiente de publicación.
113. LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. VALENZUELA CALAHORRO, C., NAVARRETE GUIJOSA, A., Pendiente de publicación.
114. JIMENEZ-LOPEZ, A., Descomposición catalítica del DDT - por la acción de algunos óxidos metálicos (Al, Fe, Co, y Ni), y estudio de la retención en los mismos de los productos de degradación originados. Tesis doctoral, Universidad de Granada, (1.973).
115. LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., VALENZUELA CALAHORRO, C., NAVARRETE-GUIJOSA, A. GARCIA RODRIGUEZ, A., XVI Reunión bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química, Oviedo, Septiembre de 1.973.
116. BOWMAN, M.C., ACREE, F. Jr., SCHMIDT, C.H., BEROZA, M., J. Econ. Entomol. 52 (6), 1038-42, (1.959)
117. SPENCER, W.F., CLATH, M.M., J. Agr. and Food Chem., 20, 645-48, (1.972).

118. LLOYD-JONES, C.P., Nature, 229, 65-66, (1.971).
119. BOWMAN, M.C., SCHECHTER, M.S., CARTER, R.L., J. Agr. and Food Chem., 13 (4), 360-65, (1.965).
120. PORTER, L.K., BEARD, W.E., J. Agr. and Food Chem., 16 (2), 344-47, (1.968).
121. LICHTENSTEIN, E.P., SCHULTZ, K.R., J. Agr. and Food Chem. 18 (5), 814-18, (1.970).
122. QURAIISHI, M.S., Can. Etomol, 102, 1189, (1.970).
123. POIRRIER, M.A., BORDELON, B.R., LASETER, J.L., Evi. Sci. Tech., 6 (12), 1033, (1.972).
124. WOODWELL, G.M., CRAIG, P.P., JOHNSON, H.A., Science, 174, 1101, (1.971).
125. CARSON, R., "Silent Spring". Ed. Houghton Mifflin Co. Boston, Cambridge Massachusetts, U.S.A. (1.962).
126. STEWART, C.A. Jr., Science 177, 724, (1.972).
127. JUKES, T.H.; Chem. Eng. N., 47, 7, (1.969).
128. DEICHMAN, Wm. B., Arch. Toxikol 29, 1-27, (1.972).
129. HAYES W. J. Jr., DURHAM, W.F., CUETO, C., J. Amer. Med. Ass. 162, 890, (1.956).

130. DALE, W.E., PIRKLE, C., Arch. environm. Hlth. 22, 119, (1.971).
131. DEICHMAN, Wm. B., Industrial Medicine, 41 (8), 15, (1.972).
132. GONZALEZ-GOMEZ, C., Estudio de la movilización, mediante el agua, de las moléculas de DDT y 2,4-D (marcadas con ^{14}C), retenidas por algunos minerales de la arcilla. Tesis doctoral. - Universidad de Granada, (1.967).
133. LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., BARRALES-RIENDA, J.M., Anales de Química 68(3), 227, (1.972).
134. HAYES, F.N., Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 1, 45-56, (1.956).
135. PEREZ MODREGO, S., PLATA BEDMAR, A., "Radiaciones ionizantes" Ed. Artes gráficas, Langa y Co. Madrid (1.965).
136. BIRKS, J.B. "The Theory and practice of Scintillation counting". Pergamon Press. Londres, (1.967)
137. GLASSTONE, S., "Tratado de Química Física", 4ª Edición Ed. Aguilar, Madrid (1.961).
138. ROSS, H.H., For presentation at IAEA Symposium on Radioisotope Sample Measurement Techniques in Medicine and Biology, Viena (1.963).

139. PENG, C.T., Anal. Chem., 41, 16, (1.969).
140. FERNANDEZ MORALES, I., Trabajo en curso.
141. FUNT, B.L., HETEHERRINGTON, A. Int. J. Appl. Radiat. Isotopes 13 215-22, (1.962).
142. DOBBS, H.E., Wantage Research lab., Wantage Berks, England; 17 pag. Aug-1.962.
143. HERBERG, R.J., Anal. Chem. 35, 786-91, (1.963).
144. HORROCKS, D.L., Nature 201, 78-9, (1.964).
145. SCHRODT, A.E., GIBBS, J., CAVANAUGH, R., Trans. An. Nucl. Soc., 7, 339-40, (1.964).
146. ROSS, H.H., Anal. Chem., 37, 621-3, (1.965).
147. BRUNO, G.A., CHRISTIAN, J.E., Anal. Chem. 33, 650-1, (1.961).
148. PARMENTIER, J.H., TEN HAAF, F.E.L., Int. J. Appl. Radiat. Isotopes 20, 305, (1.969).
149. GARCIA-CHICANO FERNANDEZ, J.M., Génesis y tipos de suelos que se desarrollan sobre las rocas calizas del Torcal de Antequera (Málaga). Tesis doctoral. Universidad de Granada (1.968).
150. GUTIERREZ RIOS, E., CANO-RUIZ, J., An. Edaf. 13, 797, (1.954).

151. BURRIEL, F., LUCENA, F., ARRIBAS, S., "Química Analítica" Madrid (1.959).
152. BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, R., J. Am. Chem. Soc. 60, 309, (1.938).
153. NAVARRETE-GUIJOSA, A. Estudio de la retención de DDT y DDE sobre gel de sílice, vermiculita y bentonita, Tesis doctoral, Universidad de Granada, (1.970).
154. LOVINS, R.E., J. Agr. and Food Chem. 17 (3), 663-67, (1.969).
155. HUTZINGE, O., JAMIESON, W.D., ZITKO, V., Nature 226, 664, (1.970).
156. FEKLISOV, L.S., Zh Anal KH, 26, 1446, (1.971).
157. LANGLOIS, B.E., STEMP, A.R., LISKA, B.J., J. Agr. and Food Chem. 12 (3), 243-45, (1.964).
158. KOONS, J.R., WESSELMAN, H.J., J. Agr. and Food Chem. 12 (6), 550, (1.964).
159. BONELLI, E.J., HARTMANN, H., DIMICK, K.P., J. Agr. and Food Chem. 12 (4), 333-36, (1.964).
160. KIM, J.S., WILSON, C.W., J. Agr. and Food Chem. 14(6), 615-19, (1.966).

DILIGENCIA:

Reunido el Tribunal examinador en el día de
fecha, constituido por:

- D. Juan de Dios López González
- D. Enrique Gutierrez Rios
- D. Fermin Capitan Garcia
- D. Jesús Thomas Gómez
- D. Miguel Angel Bañeres Muñoz

para juzgar la Tesis Doctoral del Licenciado Don
José Mariano Ruiz de Almodovar Rivera
acordó por unanimidad otorgar la califica-
ción de Sobresoliente "Cum Laude"
para que conste, no estando firmada por los
componentes del Tribunal, la presente diligen-
cia.

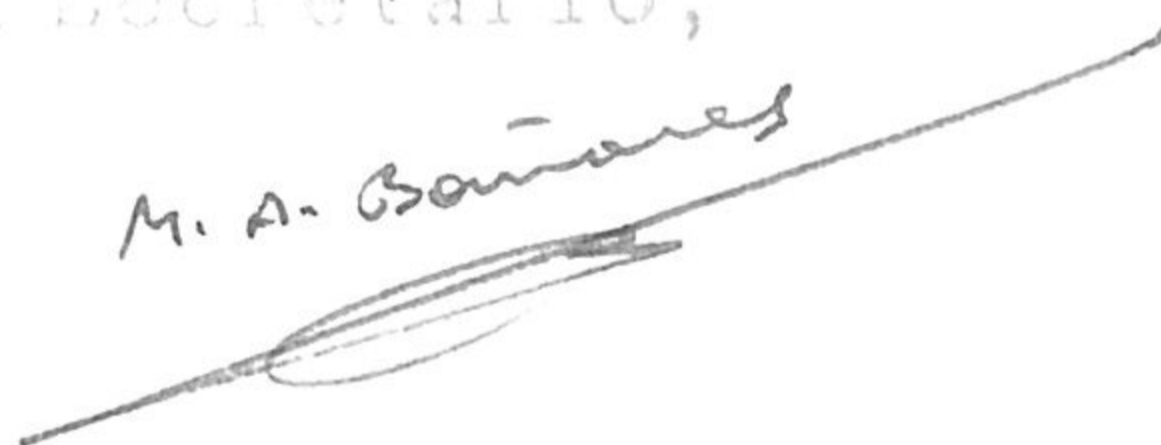
Granada, a 30 de Marzo de 1974.

El Secretario,

El Presidente,



M. A. Bañeres



Vocal,



El Vocal,



El Vocal,

