

T. 8/18

**UNIVERSIDAD DE GRANADA
DEPARTAMENTO DE GEODINÁMICA- INSTITUTE DEL AGUA.**



UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha ... 05-02-03
ENTRADA NUM. ... 274

UNIVERSIDAD DE GRANADA
22 ENE. 2003
COMISION DE DOCTORADO

**IMPACTO DEL RIEGO CON AGUAS RESIDUALES
SOBRE EL SUELO DE LA ZONA NO SATURADA
DE LA VEGA DE GRANADA.**

TESIS DOCTORAL

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento 614830048
N.º Copia i1600839x

**KALTOUM EL MABROUKI
Granada, 2003.**

**TESIS DOCTORAL
UNIVERSIDAD DE GRANADA
DEPARTAMENTO DE GEODINÁMICA - INSTITUTO DEL AGUA**

**IMPACTO DEL RIEGO CON AGUAS RESIDUALES
SOBRE EL SUELO DE LA ZONA NO SATURADA
DE LA VEGA DE GRANADA.**

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al grado de Doctor por la
Licenciada Kaltoum EL Mabrouki.



Kaltoum El Mabrouki



José Javier Cruz San Julián.

Catedrático de "Geodinámica externa"
de la Universidad de Granada.



José Miguel Rodríguez Maroto.

Profesor Titular de "Ingeniería Química"
de la Universidad de Málaga.

Granada 2003.

José Javier Cruz San Julián, Catedrático de “Geodinámica externa” de la Universidad de Granada y miembro del Instituto del Agua de dicha Universidad y José Miguel Rodríguez Maroto, Profesor Titular de “Ingeniería Química” de la Universidad de Málaga.

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria, titulada “Impacto del riego con aguas residuales sobre el suelo de la zona no saturada de la Vega de Granada”, ha sido realizada bajo nuestra dirección por D^a. Kaltoum El Mabrouki, y cumple, a nuestro juicio, los requisitos necesarios para que su autora pueda optar al grado de Doctor en Ciencias Geológicas.

Lo que certificamos a los efectos oportunos, en Granada, a 9 de Diciembre de 2002.



José Javier Cruz San Julián.
Catedrático de “Geodinámica externa”
de la Universidad de Granada.



José Miguel Rodríguez Maroto.
Profesor Titular de “Ingeniería Química”
de la Universidad de Málaga.

Por fin, los agradecimientos. Esta es la primera página que verá el lector, pero la última que he escrito. Esta Tesis está redactada en gran parte en primera persona plural (nosotros). Esto no es así por mero accidente o por razones de estilo. Con toda seguridad, nunca podría haber realizado todo este trabajo sin la ayuda de tantas personas a las que dejo constancia de todo lo que les debo. Sólo intentaré transmitir mis sentimientos hacia todos los que han hecho posible que esté ahora terminando este trabajo.

En primer lugar quisiera dar las gracias a mis Directores, Dr. José Javier Cruz San Julián, Catedrático de "Geodinámica externa" de la Universidad de Granada y Dr. José Miguel Rodríguez Maroto, Profesor Titular de "Ingeniería Química" de la Universidad de Málaga. Ellos han sido fuente de motivación, me han guiado, ayudado y estimulado en inmensas ocasiones; sin ellos no hubiera podido realizar este trabajo; gracias a los dos.

Un especial agradecimiento a todos los investigadores, profesores y compañeros del Instituto del Agua de la Universidad de Granada, que aportaron sus conocimientos y amistad, especialmente a:

Dr. Antonio Castillo, a quien estoy profundamente agradecida por la atención, la dedicación en largas horas de reuniones y la espléndida hospitalidad; a él le debo su productiva colaboración. Sin él una gran parte de esta Tesis no se hubiera podido realizar. Gracias, Antonio.

Dr. José Benavente Herrera, Dra. Carmen Almécija, Dra. María Carmen Hidalgo Estévez, Dr. Luis Cruz y Dra. María Victoria Amores. A todos, gracias por el interés mostrado en este trabajo, por sus palabras de aliento cuando el ánimo decae y, sobre todo, por hacerme sentir una más y darme la oportunidad de apreciar su calidad humana y intelectual.

Los compañeros Miguel Rodríguez, Namira el Amrani, Eloisa Ramos, Concepción Calvo, Clementina Pozo, Juan Gálvez, Florentina Sáez, Luisa López, María Revilla, Belén Juárez, Inmaculada de Vicente, Isabel Rodríguez, Sergio Rodrigues, Enrique Moreno, Deborah Oliveira, Daniel Fabián, Beatriz Gómez- Villabla, Ángel Ramos, Ramiro Vílchez, por los entrañables momentos de convivencia vividos en el laboratorio codo a codo.

A los miembros del Grupo de Investigación de Ingeniería y Gestión Ambiental de la Universidad de Málaga, en especial a los Doctores Francisco García, Rafael García, Cesar Gómez-Lahoz y Carlos Vereda y a D. Pedro Díaz Coca. Gracias a todos, por acogerme siempre en vuestro laboratorio.

Quisiera dejar constancia de mi agradecimiento a los miembros del Departamento de Edafología de la Universidad de Granada y especialmente a Emilia Fernández y a Juan Fernández, por enseñarme y orientarme cuando me hizo falta.

A todos mis amigos, por ser lo más valioso que tengo, y en especial a los que en la distancia siempre me acompañan. A todos gracias por haber estado allí.

A toda mi familia, por el apoyo continuo e incondicional.

A MIS PADRES Y HERMANOS.

A mis padres les debo más que la vida, les debo cada sentimiento, cada sueño hecho realidad.

Para ti Mamá, porque sé que en cada palabra iban entrelazados millones de te quiero, porque por mi vida renunciaste a tantas cosas y en los momentos más difíciles me sostuviste entre tus brazos. Hoy he logrado este sueño que esperaste con tanta ilusión y que te prometí; he de confesarte que después de tu pérdida me costó mucho. La gran ilusión que tenías para que llegara este día fue para mi un impulso para seguir adelante en todos los momentos de caída. Hoy lo he logrado por tí y para tí. Aunque ausente, estarás siempre en mi corazón. Gracias Mamá.

Para ti Papá, por confiar en mí, por enseñarme a vencer todos y cada uno de los obstáculos de la vida, porque sé que mis sueños son tuyos, todas mis lágrimas y alegrías las compartes conmigo, has comprendido hasta lo incomprensible. Soy muy afortunada de tener además de un Gran Padre un gran Amigo. Sé que sin tu apoyo jamás hubiera logrado llegar a la meta. Gracias Padre.

Para mis Hermanos, por todo el amor, el apoyo y la confianza que siempre me habéis dado y simplemente por ser como sois.



1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- Objetivos.....	3
1.2.- La reutilización de las aguas residuales.....	4
1.2.1.- Gestión integrada de recursos de agua: reutilización del agua.....	5
1.2.2.- Evolución de la reutilización de las aguas residuales.....	8
1.2.3.- Reutilización de aguas residuales en España.....	10
1.2.4.- Depuración y reutilización de aguas residuales en Andalucía.....	12
1.2.5.- Calidad del agua residual reutilizada en riego: Medio Ambiente y Salud Pública.....	13
1.3.- La zona no saturada y el riego con aguas residuales.....	17
1.3.1.- La zona no saturada.....	17
1.3.2.- Nitrógeno en el suelo.....	19
1.3.3.- Fósforo en el suelo.....	22
1.3.4.- Potasio en el suelo.....	25
1.3.5.- Sulfato en el suelo.....	27

2.- CONSIDERACIONES TEÓRICAS

2. 1.- Adsorción.....	31
2.1.1.- Generalidades.....	31
2.1.2.- Factores que intervienen en los procesos de adsorción.....	31
2.1.2.1.- Propiedades del adsorbato.....	32
2.1.2.2.- Propiedades del adsorbente.....	32
2.1.2.2.1.- Arcillas.....	33
2.1.2.2.2.- Materia orgánica.....	34
2.1.2.2.3.- Óxidos e hidróxidos.....	34
2.1.2.3.- Condiciones del medio.....	34
2.1.2.3.1.- Temperatura.....	34
2.1.2.3.2.- Composición de la fase líquida en contacto con el adsorbente.....	34
2.1.2.3.3.- pH.....	35
2.1.3.- Cinética de adsorción.....	36

2.1.4.- Equilibrio de adsorción.....	36
2.1.4.1.- Isoterma de Langmuir.....	38
2.1.4.2.- Isoterma de Freundlich.....	39
2.1.4.3.- Isoterma Lineal.....	40
2.1.4.4.- Otras isotermas.....	40
2.2.- Transporte de solutos.....	41
2.2.1.- Ecuación de transporte de solutos en medio poroso.....	41
2.2.2.- Modelos de equilibrio local.....	43
2.2.2.1.- Isoterma lineal.....	43
2.2.2.2.- Isoterma no lineal.....	44
2.2.3.- Modelos de no equilibrio.....	45
2.2.3.1.- Modelo de dos sitios.....	45
2.2.3.2.- Modelo de dos zonas (bizonal).....	48
2.3.- Significado de las variables.....	50
3.- MATERIAL Y MÉTODOS	
3.1.- Caracterización del suelo.....	55
3.1.1.- Propiedades físicas.....	55
3.1.1.1.- Textura.....	55
3.1.1.2.- Densidad aparente.....	59
3.1.1.3.- Densidad real.....	60
3.1.1.4.- Porosidad.....	61
3.1.1.5.- Curva característica.....	61
3.1.1.6.- Humedad.....	62
3.1.1.7.- Ensayo de permeabilidad.....	62
3.1.2.- Propiedades químicas.....	64
3.1.2.1.- pH.....	64
3.1.2.2.- Materia orgánica.....	64
3.1.2.3.- Aniones y cationes solubles del suelo.....	65
3.1.2.4.- Nitrógeno total.....	65
3.1.2.5.- Determinación analítica del contenido de las bases y la capacidad de cambio catiónico.....	66
3.1.2.6.- Fraccionamiento del fósforo.....	68
3.1.2.6.1.- Fósforo inorgánico.....	68
3.1.2.6.2.- Fósforo total.....	68

3.1.2.6.3.- Determinación del contenido en ortofosfatos.....	68
3.2.- Caracterización del agua.....	70
3.2.1.- Determinación analítica del contenido en los aniones (cloruros, sulfatos, fosfatos, nitratos y nitritos) mediante cromatografía iónica.....	70
3.2.1.1.- Estabilización del sistema.....	70
3.2.1.2.- Calibración.....	72
3.2.1.3.- Preparación de la muestra.....	72
3.2.1.4.- Cálculos.....	72
3.2.2.- Determinación analítica del contenido en cationes (sodio, amonio, potasio, calcio y magnesio) mediante cromatografía iónica.....	73
3.2.2.1.- Estabilización del sistema.....	73
3.2.2.2.- Calibración.....	73
3.2.2.3.- Preparación de la muestra.....	73
3.2.2.4.- Cálculos.....	74
3.2.3.- pH y conductividad eléctrica del agua.....	74
3.2.4.- Demanda bioquímica de oxígeno.....	74
3.2.5.- Demanda química de oxígeno.....	74
3.2.6.- Determinación de los contenidos en metales pesados.....	75
3.2.6.1.- Ajuste del sistema.....	76
3.2.6.2.- Calibración del instrumento.....	76
3.2.6.3.- Análisis de las muestras.....	76
3.3.- Experiencias de laboratorio (metodología operativa).....	77
3.3.1.- Preparación de las disoluciones.....	77
3.3.2.- Experiencias en discontinuo (tanque).....	77
3.3.2.1.- Influencia de las variables experimentales.....	77
3.3.2.1.1.- Temperatura.....	77
3.3.2.1.2.- Relación suelo-disolución.....	78
3.3.2.1.3.- pH.....	78
3.3.2.2.- Determinación del tiempo de equilibrio (cinética).....	78
3.3.2.3.- Determinación del equilibrio de adsorción (isoterma).....	79
3.3.2.4.- Análisis de las muestras.....	79
3.3.2.5.- Cálculos para el desarrollo de las isotermas.....	79
3.3.2.6.- Condiciones operativas.....	80
3.3.3.- Experiencias en flujo continuo (columnas).....	80

3.3.3.1.- Instalación experimental de los ensayos en continuo (columnas)...	80
3.3.3.1.1.- <i>Experiencias de adsorción</i>	80
3.3.3.1.2.- <i>Experiencias de desorción</i>	82
3.3.3.2.- Empaquetamiento de las columnas.....	83
3.3.3.3.- Coeficiente de dispersión hidrodinámico.....	83
3.3.3.4.- Análisis de las muestras.....	84
3.3.3.5.- Cálculos del equilibrio de adsorción a partir de las curvas de rotura.....	84
3.3.3.6.- Resumen de las condiciones operativas utilizadas para cada uno de los solutos estudiados.....	84
3.4.- Experiencias de campo	85
3.4.1.- Descripción de las parcelas experimentales.....	85
3.4.2.- Instrumentación y muestreo.....	85
3.4.2.1.- Cápsulas de succión.....	85
3.4.2.1.1.- <i>Instalación y tipo de cápsulas utilizadas</i>	85
3.4.2.1.2.- <i>Características de las cápsulas utilizadas</i>	89
3.4.2.1.3.- <i>Ensayos con las cápsulas en el laboratorio</i>	89
3.4.2.2.- Sensores de humedad.....	91
3.4.2.3.- Otros equipamientos de la parcela.....	92
3.4.3.- Actividades desarrolladas en la parcela experimental.....	92
3.4.3.1.- Ensayo con trazador.....	92
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1.- Caracterización del suelo	97
4.2.- Experiencias de laboratorio	100
4.2.1.- Amonio.....	100
4.2.1.1.- Tiempo de equilibrio.....	100
4.2.1.2.- Experiencias en discontinuo (tanque).....	103
4.2.1.3.- Experiencias en flujo continuo (columnas).....	106
4.2.1.3.1.- <i>Ensayos de adsorción en lecho saturado</i>	106
4.2.1.3.2.- <i>Ensayos de desorción en lecho saturado</i>	112
4.2.1.3.3.- <i>Ensayos de adsorción en lecho no saturado</i>	116
4.2.1.4.- Conclusiones.....	119

4.2.2.- Potasio.....	121
4.2.2.1.- Tiempo de equilibrio.....	121
4.2.2.2.- Experiencias en discontinuo (tanque).....	123
4.2.2.3.- Experiencias en flujo continuo (columnas).....	125
4.2.2.3.1.- <i>Ensayos de adsorción en lecho saturado</i>	125
4.2.2.3.2.- <i>Ensayos de desorción en lecho saturado</i>	128
4.2.2.4.- Conclusiones.....	130
4.2.3.- Fosfatos.....	131
4.2.3.1.- Tiempo de equilibrio.....	131
4.2.3.2.- Experiencias en discontinuo (tanque).....	134
4.2.3.3.- Experiencias en flujo continuo (columnas).....	140
4.2.3.3.1.- <i>Ensayos de adsorción en lecho saturado</i>	140
4.2.3.3.2.- <i>Ensayos de desorción en lecho saturado</i>	147
4.2.3.3.3.- <i>Ensayos de adsorción en lecho no saturado</i>	152
4.2.3.3.4.- <i>Ensayos de desorción en lecho no saturado</i>	156
4.2.3.4.- Conclusiones.....	159
4.2.4.- Nitratos.....	160
4.2.4.1.- Experiencias en discontinuo (tanque).....	160
4.2.4.2.- Experiencias en flujo continuo (columnas).....	160
4.2.4.3.- Actividad desnitrificante de las bacterias del suelo de la Vega de Granada.....	162
4.2.4.4.- Balance de nitrógeno en el suelo procedente de los ensayos en columna.....	167
4.2.5.- Sulfatos.....	168
4.2.5.1.- Tiempo de equilibrio.....	168
4.2.5.2.- Experiencias en discontinuo (tanque).....	168
4.2.5.3.- Experiencias en flujo continuo (columnas).....	171
4.2.6.- Aguas residuales.....	173
4.2.6.1.- Adsorción de los cationes del agua residual.....	175
4.2.6.2.- Adsorción de los aniones del agua residual.....	180
4.2.6.3.- Desorción de los cationes con el agua de lluvia.....	185
4.2.6.4.- Desorción de los aniones con el agua de lluvia.....	188
4.2.6.5.- Conclusiones.....	190
4.3.- Experiencias de campo.....	192
4.3.1.- Ensayos previos de laboratorio con tomamuestras de succión.....	192
4.3.1.1.- Volumen y succión residual.....	192

4.3.1.2.- Aniones.....	196
4.3.1.3.- Cationes.....	197
4.3.1.4.- DQO, DBO ₅ y sólidos en suspensión.....	198
4.3.1.5.- pH y conductividad eléctrica del agua.....	200
4.3.1.6.- Aspectos microbiológicos.....	201
4.3.1.6.1.- Aguas residuales concentradas.....	201
4.3.1.6.2.- Aguas residuales diluidas.....	202
4.3.1.6.3.- Seguimiento del crecimiento bacteriano en el interior y el exterior de las cápsulas cerámicas.....	203
4.3.1.7.- Mezcla de aniones y cationes antes y después de saturación.....	205
4.3.1.7.1.- Cápsula de teflón.....	205
4.3.1.7.2.- Cápsula de cerámica “científica”.....	206
4.3.1.7.3.- Cápsula de cerámica “industrial”.....	206
4.3.1.8.- Conclusiones.....	207
4.3.2.- Ensayo con trazador (verano).....	208
4.3.2.1.- Evolución de los parámetros ambientales.....	209
4.3.2.2.- Experiencia con trazador químico.....	212
4.3.2.3.- Conclusiones.....	215
4.3.3.- Ensayo con trazador (invierno)	216
4.3.3.1.- Evolución de los parámetros ambientales.....	217
4.3.3.2.- Experiencia con trazador químico.....	220
4.3.3.3.- Conclusiones.....	223
5.-RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	227
6.-BIBLIOGRAFÍA.....	237

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- OBJETIVOS.

El crecimiento poblacional continuo, la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas, la desigual distribución de los recursos hidráulicos y las sequías registradas periódicamente han obligado a numerosos municipios y organismos hidráulicos a buscar nuevas alternativas. En muchas partes del mundo la reutilización de agua residual es, en estos momentos, un elemento importante de la planificación de los recursos hídricos.

En las condiciones dominantes de clima Mediterráneo, la utilización de dichos efluentes urbanos puede representar un gran beneficio potencial. Sin embargo, estos supuestos beneficios no deben hacer que se olviden los potenciales problemas de contaminación que podrían derivar de la utilización obsesiva de tales recursos. Actualmente no existen normativas de uso de los mismos, pero incluso, en caso de existir, su aplicación ha de estar dictada por las condiciones específicas del medio y del sistema productivo basadas en la información proporcionada por los estudios adecuados, realizados en el lugar correspondiente, como el que aquí se presenta. De ahí la importancia de trabajos de este tipo. De hecho, en la Mesa Redonda sobre "Contaminación de aguas subterráneas por actividades agrícolas", celebrada en Barcelona en 1981 (Barragán, 1981), se concluyó que no existía ninguna información en España sobre la zona no saturada y que era de gran interés conocer los mecanismos que rigen el flujo y el transporte de solutos en esa zona. Contribuir a este conocimiento constituye el objetivo general que se intenta alcanzar en este trabajo de investigación.

Los diferentes apartados de esta Memoria responden a los siguientes objetivos parciales:

- La selección de los solutos estudiados se ha basado principalmente en el hecho de que las aguas subterráneas de la Vega de Granada presentan un serio problema de contaminación, debido, por una parte, al uso incontrolado de fertilizantes en las actividades agrícolas, lo que favorece su elevada mineralización, y por otra a la reutilización del agua residual para el regadío de la Vega, práctica común en el sector.

- La metodología utilizada se ha subdividido en dos apartados: laboratorio y campo.

El objetivo principal de los estudios realizados en el laboratorio ha sido recopilar la información básica para la predicción del comportamiento de cada soluto contenido en las aguas de

riego en condiciones reales. Con este enfoque, el estudio en el laboratorio no pretende la reproducción de una situación real en condiciones más controladas sino manejar un conjunto de factores para evaluar la influencia de cada uno de ellos en el movimiento y en el comportamiento de cada soluto en el suelo. Las técnicas utilizadas, que se subdividen a su vez en experimentos cinéticos y de equilibrio, experimentos de transporte y modelización del transporte, se basan en los principios de transferencia de materia en medios porosos.

En segundo lugar, debido a la multitud de procesos que intervienen tanto en el transporte como en el comportamiento de dichos solutos, resulta de suma importancia el conocimiento de los diferentes procesos que tienen lugar en una situación real concreta. Con ese objetivo se ha planteado el desarrollo en este trabajo de un conjunto de métodos de investigación que incluye experiencias de campo.

1.2.- LA REUTILIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES.

La dinámica de desarrollo social y económico en el mundo, y la propia evolución de los usos del agua, han conducido a una situación globalmente insostenible, donde aumentan las necesidades de agua en cantidad y calidad y son cada vez más frecuentes e intensos los déficits espaciales y/o temporales que las demandas ocasionan. Además, la existencia de vertidos líquidos no depurados, que alcanzan cursos superficiales y acuíferos, y de depósitos de residuos sólidos urbanos o industriales no controlados así como las aportaciones, a veces poco racionales, de fertilizantes y fitosanitarios en agricultura provocan una contaminación de las aguas que agrava significativamente la escasez de recursos con una importante pérdida de su calidad.

La situación es particularmente crítica en Oriente medio y en el Norte de África, pero afecta también a algunas regiones de Europa y del Norte de América, que sufren ocasionalmente periodos de sequías. En la **figura 1** se presenta una evaluación de la escasez de agua en diversos países, utilizando para ello como índice el promedio de recursos de agua explotados, que se calcula como la razón entre los recursos anuales disponibles y consumidos. En el caso de que los recursos de agua explotados superen el 20% de las reservas existentes, la gestión del agua se considera un elemento vital en la economía del país (Lazarova *et al.*, 2001).

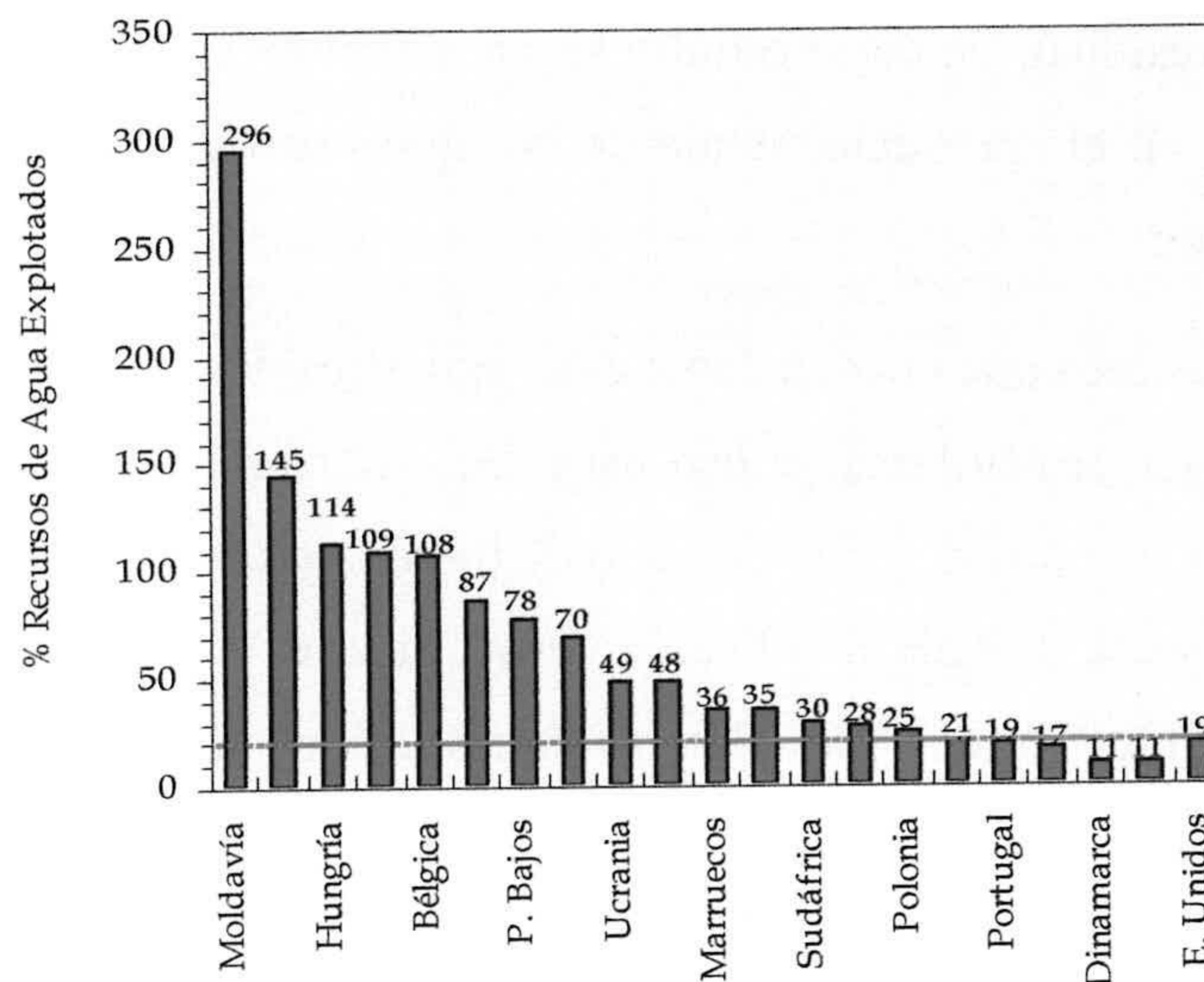


Figura 1.- Porcentaje del promedio de recursos explotados en EE.UU., Sudáfrica y algunos países Europeos y Mediterráneos (Lazarova *et al.*, 2001).

1.2.1.- Gestión integrada de recursos de agua: reutilización del agua.

El déficit hídrico crea la necesidad de adoptar una serie de medidas que mejoren la gestión del recurso, a través de la potenciación del ahorro y el mejor aprovechamiento del agua. Una correcta gestión de recursos debe incluir actuaciones muy diversas.

Por una parte, en lo que se refiere a los recursos hídricos que podrían denominarse “convencionales”, se requiere contar con los oportunos trabajos de regulación, con el diseño de un adecuado sistema de explotación y, en su caso, con las transferencias superficiales que fueran necesarias.

Por otra parte, el aprovechamiento integral de los recursos disponibles exige considerar también los denominados “recursos no convencionales”. En estos últimos se incluyen: a) los generados por avances tecnológicos (desalación de aguas salobres y marinas y depuración de aguas usadas), b) los derivados de la intervención en el ciclo hidrológico (modificación artificial de la precipitación, disminución de la evapotranspiración, etc.) y c) los que se incorporan como resultado de una mejor gestión de los recursos.

De todo ellos, es bien sabido que la depuración y reutilización de aguas residuales se esta incrementando de tal modo que bien podría dejar de ser considerado un recurso “no convencional”.

La reutilización del agua residual, en cuyo estudio se va a centrar este trabajo consiste, según la definición de Asano 1996, en el aprovechamiento de las aguas residuales tratadas adecuadamente para el uso al que se destinan.

Entre los diversos destinos que pueden darse a las aguas residuales destacan el uso para fines turístico- recreativos, recarga de acuíferos, el uso para fines industriales y las aplicaciones a riego agrícola, forestal, jardines o campos de golf. El grado de tratamiento necesario para la recuperación de las aguas residuales depende de cada reutilización específica; el tratamiento más simple incluye procesos de separación sólido-líquido (filtración) y desinfección, mientras que los sistemas más complejos de tratamiento incluyen la combinación de procesos físicos, químicos y biológicos (Adin & Asano, 1998; Mujeriego & Asano, 1999). En la **tabla 1** se resumen los siete tipos de reutilización de aguas residuales, junto con el tratamiento necesario y la calidad recomendada para cada uno de ellos.

Algunos ejemplos notables de reutilización en distintos países se describen, entre otros, en los siguientes trabajos: Mujeriego, 1990; United State Environmental Protection Agency, 1992; Pescod, 1992; Mujeriego *et al.*, 1996; Greenway & Simpson, 1996; Juanico & Friedler, 1999; Bahri *et al.*, 2000; Buckley *et al.*, 2000; Bahri *et al.*, 2001; Hermanowicz *et al.*, 2001; Ogoshi *et al.*, 2001; Sala & Mujeriego, 2001. En la mayoría de los estudios realizados se presta especial atención a la reutilización para riego, práctica llamada a tener cada vez un mayor protagonismo, sobre todo en las zonas áridas y semiáridas, donde el riego es una práctica imprescindible para el desarrollo agrícola. De manera que, hoy en día, este tipo de aguas ha de ser considerada como un recurso hídrico alternativo, que debe ser tenido en cuenta adecuadamente en el balance global.

De la información contenida en los trabajos mencionados, merecer ser destacados algunos datos que se resumen a continuación. En Estados Unidos existen más de 3000 casos de aplicación de aguas residuales al terreno. En China aproximadamente $1,33 \cdot 10^6$ ha se riegan con aguas residuales brutas o parcialmente tratadas. En Méjico más de 70000 ha se riegan con aguas residuales recuperadas (Chang *et al.*, 1996). En Japón $15,9 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ de aguas residuales se reutilizan para la agricultura (Ogoshi *et al.*, 2001). En Israel se prevé que para los próximos años las aguas residuales cubran el 25% de la demanda anual de agua, mientras que en Túnez, donde actualmente 6400 ha se riegan con aguas residuales, se espera que dicho porcentaje sea del 10 %. En Jordania se espera que el volumen de agua reutilizado en el año 2010 sea cuatro veces mayor que en la

actualidad (Bahri & Brissaud, 1996 y Lazarova *et al.*, 2001). En Riad (Arabia Saudí), para regar una superficie de 1200 ha, se utilizan 200000 m³/d de aguas residuales tratadas (Al-Ibrahim, 1990). En España existe un inventario de al menos 124 aplicaciones al terreno (Libro blanco del agua, 1998).

Tabla 1.- Aplicaciones de reutilización directa de aguas residuales urbanas depuradas y objetivos del tratamiento en cada caso (United State Environmental Protection Agency, 1992 y Mujeriego & Asano, 1999).

Tipo de reutilización	Objetivo de tratamiento	Ejemplo de aplicación
Uso urbano		
Uso no restringido	Secundario, filtración, desinfección. DBO < 10 mg/l, Coliformes Fecales ND/ 100 ml Turbidez < 2 NTU, Cloro residual 1 mg/l pH 6 a 9	Riego de zonas verdes con acceso público: parques, colegios, patios, construcción, fuentes, aire acondicionado, servicios.
Uso restringido a riego	Secundario y desinfección. DBO < 30 mg/l, TSS < 30 mg/l Coliformes Fecales < 200 UFC/100 ml Cloro residual 1 mg/l, pH 6 a 9	Riego de zonas de acceso público infrecuente y controlado: campos de golf, cementerios, medianas autopistas, áreas residenciales, cinturones verdes.
Uso Agrícola		
Cultivos comestibles	Secundario, filtración, desinfección. DBO < 10 mg/l, Turbidez < 2 NTU Coliformes Fecales ND/ 100 ml Cloro residual 1 mg/l, pH 6 a 9	Cultivos para consumo humano y de consumo en crudo.
	Secundario y desinfección. DBO < 30 mg/l, TSS < 30 mg/l Coliformes Fecales < 200 UFC /100 ml Cloro residual 1 mg/l, pH 6 a 9	Forraje, fibras, pasto, etc.
Uso recreativo		
Uso no restringido	Secundario, filtración, desinfección. DBO < 10 mg/l, Turbidez < 2 NTU Coliformes Fecales ND/ 100 (ml) Cloro residual 1 mg/l, pH 6 a 9	Posible contacto público: lagos y estanques, nieve artificial.
Uso restringido	Secundario y desinfección, DBO < 30 mg/l TSS < 30 mg/l Coliformes Fecales < 200 UFC /100 ml Cloro residual 1 mg/l, pH 6 a 9	Pesca y otras actividades recreativas con contacto publico prohibido.
Uso medioambiental	pH, Oxígeno disuelto, Coliformes, Nutrientes.	Uso de aguas residuales para crear zonas húmedas artificiales, para mejorar zonas húmedas naturales y para mantener caudales de arroyos.
Recarga de acuíferos	Zonas específicas	Lucha contra la intrusión marina, control de subsidencias.
Uso industrial	Secundario y desinfección. DBO < 30 mg/l, TSS < 30 mg/l Coliformes Fecales < 200 UFC /100 ml	Refrigeración, Alimentación de calderas, Agua de proceso, realimentación, Grandes obras hidráulicas
Uso potable	Requerimientos seguros para la potabilización del agua	Mezcla en embalse de agua de abastecimiento municipal

1.2.2.- Evolución de la reutilización de las aguas residuales.

Aunque la recuperación y reutilización de las aguas residuales data a más de 500 años, el desarrollo de programas para su reutilización planificada comenzó al principio del siglo XX. Así, en 1918, el Estado de California, pionero en el tema, promulgó las primeras regularizaciones de reutilización de aguas residuales. De hecho, algunos de los sistemas más antiguos de reutilización del agua han sido desarrollados para proporcionar agua de riego en proyectos puestos en práctica tanto en Arizona como en California a finales de 1920. En 1940 ya se utilizaron para la industria efluentes de aguas residuales y en 1960 se desarrollaron sistemas de reutilización de aguas residuales urbanas en Colorado y Florida.

Años más tarde, en 1984, el Estado de California, publicó el Manual Práctico de Riego con Agua Residual Municipal Regenerada, documento avalado por la Agencia de Medio Ambiente de EE. UU (United State Environmental Protection Agency) y que constituye una referencia a tener siempre en cuenta en el proceso de elaboración y puesta a punto de criterios y normas de calidad para el diseño, construcción, mantenimiento y explotación de proyectos de riego con agua residual regenerada.

Del mismo modo, en 1965, el Ministerio de Salud de Israel emitió normativas para la reutilización de efluentes secundarios para uso en riego de cultivos para consumo humano y para consumo en crudo.

Años más tarde, en 1989, la Organización Mundial de la Salud (OMS) también marcó una serie de directrices de calidad microbiológica para las aguas residuales utilizadas en agricultura (World Health Organization, 1989).

En el mismo contexto, algunos países Mediterráneos (Túnez, Chipre, Jordania) y recientemente otros países Europeos Mediterráneos (Italia, España, Francia) adoptaron progresivamente esa práctica (Marecos do Monte *et al.*, 1996; Lazarova *et al.*, 2001; Lazarova *et al.*, 2000). Así, en 1991 en Francia se publicó la normativa a aplicar a esta práctica (CSHPF, 1991).

En Túnez, la política de la reutilización de aguas residuales empezó en los años ochenta, de modo que en 1989 se publicó la primera regularización para la reutilización de aguas (Bahri & Brissaud, 1996).

Algunos hitos especialmente significativos en la historia de la recuperación y reutilización de las aguas residuales han sido sintetizado y situados en el tiempo de forma gráfica por Asano & Levine (1996), gráfica reproducida por su interés en la **figura 2**.

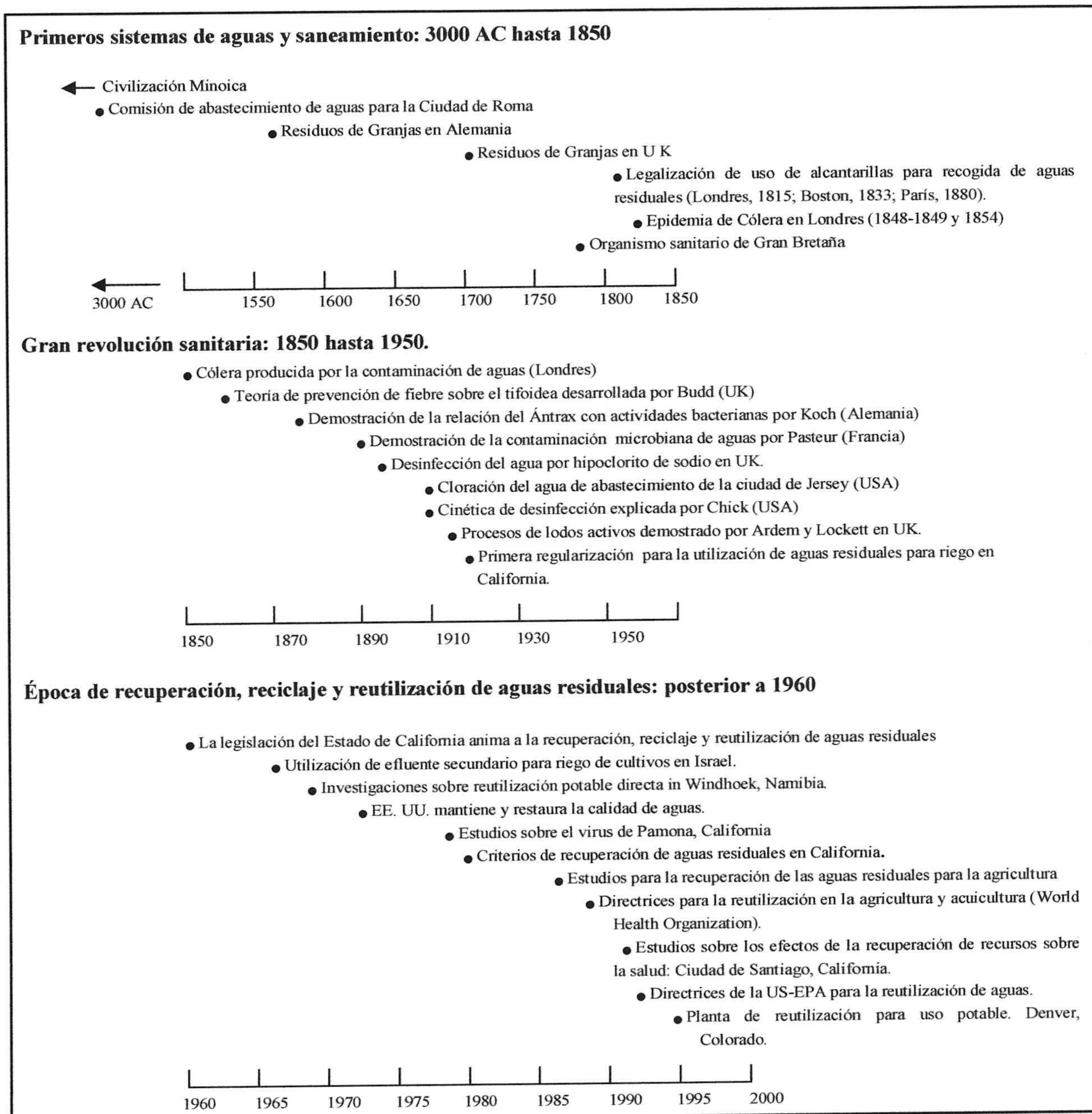


Figura 2.- Hitos históricos en la recuperación, reciclaje y reutilización del agua. (Asano & Levine, 1996).

1.2.3.- Reutilización de aguas residuales en España.

Actualmente, en España aún no se dispone de una legislación que regule la utilización de las aguas residuales regeneradas. En el marco de la Ley de Aguas (B.O.E del 08 de agosto de 1985), y en el Real Decreto 849/1986, de 11 de Abril, (B.O.E del 30 de abril de 1986), y más precisamente en los artículos 272 y 273 del mismo Real Decreto, se establecen las bases para un posterior desarrollo en materia de reutilización directa de aguas residuales urbanas. Posteriormente, en 1995 y 1996, en los Reales Decretos 11/1995 y el 509/1996 que transcriben la directiva Europea 91/271/CEE (D.O.C.E del 21 de mayo de 1991), se establecen las condiciones básicas para la reutilización directa de aguas residuales depuradas.

A la espera de legislación básica de reutilización que debe dictar el Estado, las Comunidades Autónomas de Cataluña y de las Islas Baleares han desarrollado normativas propias. Así, en 1982 Cataluña publicó el decreto sobre aprovechamiento para riegos de aguas residuales depuradas (Decreto 252/1982, de 30 de julio de 1982, publicado en el Diario Oficial del Gobierno de Cataluña, D.O.G.C. N° 253 de 25 de Agosto de 1982).

En 1987, el Gobierno de las Islas Baleares, por su parte, declaró la utilidad pública de las actuaciones encaminadas a reordenar la agricultura con la utilización de aguas residuales depuradas (Decreto 33/87, de 21 de mayo de 1987 publicado en el B.O.C.A.I.B. del 02 de junio de 1987). Más tarde en 1992, el mismo gobierno publicó un Decreto donde se detallan los requisitos para los vertidos de plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas para su aplicación al terreno o evacuación al mar (Decreto 13/1992 del 13 de febrero de 1992, publicado en el B.O.C.A.I.B. del 17 de octubre de 1992).

Salgot & Pascual (1996) consideran que en Andalucía y Cataluña se han editado dos libros que se son orientativos para todas aquellas reutilizaciones presentes o futuras dentro del ámbito territorial de ambas Comunidades Autónomas. Así en Andalucía citan Castillo Martín *et al.* (1994) “Reutilización Aguas Residuales: Criterios para la evaluación sanitaria de proyectos de reutilización directa de aguas residuales urbanas depuradas”, y en Cataluña Salgot *et al.* (1994) “Prevención del riesgo sanitario derivado de la reutilización de aguas residuales depuradas como agua de riego”.

La utilización de este recurso en nuestro país está condicionada por de las normativas de calidad vigentes. De hecho, las crecientes exigencias sanitarias y ambientales acerca de la calidad de los vertidos, junto a la obligatoriedad de cumplir la Directiva Comunitaria (91/271/CEE), aprobada en 1994 relativa a la regulación del tratamiento de las aguas residuales urbanas antes de su vertido, marcan una nueva etapa en la atención prestada en España a la depuración de agua residuales. La transposición de las normas comunitarias se recoge en el Plan Nacional de Saneamiento y Depuración, aprobado en 1995, en el que se establecen, para el periodo 1995-2005, las bases jurídicas y económicas que regulan el tratamiento de aguas residuales urbanas; ello ha supuesto un fuerte impulso en la construcción y mejora de estaciones depuradoras y ha incrementado el interés en la reutilización de las aguas residuales regeneradas. Así, se prevé que en el año 2005 se tratará un volumen de aguas residuales superior a 3500 hm³/año. Parte de este volumen total no será susceptible de reutilización directa, ya que se tendrán que garantizar los retornos a los cauces, para permitir las captaciones autorizadas aguas abajo y mantener el caudal ecológico de los ríos, tal como se detalla en un estudio elaborado por el Centro de Estudios Hidrográficos (CEDEX).

Para saber cuál es la situación de la reutilización de efluentes depurados en España, el CEDEX creó un banco de datos informatizado que sirvió de apoyo para la elaboración del Libro Blanco del Agua, en el que se detallan, entre otros aspectos, los sistemas de tratamiento de regeneración utilizados, los caudales depurados y reutilizados, los usos del agua regenerada y la zona de aplicación de las principales actuaciones existentes. Este informe, elaborado en 1999, recoge información de 124 actuaciones de reutilización directa, que cubren una demanda aproximada de 232 hm³/año y están ubicadas principalmente en las cuencas hidrográficas del Júcar y Segura y en los archipiélagos de Baleares y Canarias.

En la actualidad, y según los datos del Libro Blanco del Agua (Ministerio del Medio Ambiente 1998), en España se ha calculado una reutilización directa en el año 2000 en torno a 250 hm³/año. El Plan Nacional de Reutilización prevé actuaciones, fundamentalmente en el arco mediterráneo y sur Atlántico, que permiten alcanzar, en el horizonte del año 2012, un caudal de recursos reutilizados de 1200 hm³/año.

1.2.4.- Depuración y reutilización de aguas residuales en Andalucía.

En Andalucía, la demanda bruta de agua se cifra en 5661 hm³/año, de los cuales el 14.5% corresponde al consumo urbano. El resto se distribuye entre la demanda para riego (77.6%), para industria (2.8%) y un 5.2 % para otros usos (Consejería de Medio Ambiente, 2001).

Según la Consejería de Medio Ambiente, (2001), una población de en 8015543 habitantes equivalentes disponía de servicio de depuración de aguas residuales. Otros 1327500 habitantes equivalentes no contaban con servicio de depuración, que se encontraba en fase de proyecto de construcción. Así, Andalucía cuenta con 360 estaciones depuradoras de aguas residuales en funcionamiento que dan servicio a 506 núcleos urbanos (la población atendida con dichas instalaciones es de 61.43 %) (Consejería de Medio Ambiente, 2001).

La depuración de los vertidos urbanos, industriales o ganaderos, aunque exigida desde antiguo en la legislación o en normativas sectoriales, ha sido una práctica casi ausente en nuestra región hasta fechas recientes, en las que se han iniciado diversos programas de saneamiento ambiental que incluyen centrado en la depuración de aguas residuales. Para resolver esta situación, en 1993, la Consejería de Obras Públicas y Transportes puso en marcha un proceso para definir los criterios y contenidos que tendría que tener la política hidráulica para Andalucía, suceso que culminó con el Acuerdo Andaluz por el Agua.

A finales de 1996 se presentó el documento provisional del Plan Director de Infraestructuras de Andalucía (1997/2007, PDIA; Consejería de Obras Públicas, 1996), que, en materia de saneamiento y depuración, plantea objetivos en tres horizontes temporales que se resumen en la **tabla 2**.

En esta línea de actuación, el Avance del Plan de Regadíos de Andalucía plantea un programa de reutilización de aguas residuales depuradas en el litoral. Este programa, denominado Plan Litoral, tiene como objetivo generar recursos adicionales destinados a la agricultura intensiva en la franja costera.

En Andalucía, el caudal reutilizado actualmente es de 20 hm³/año. En la **tabla 3** se recogen las previsiones del Plan Litoral sobre los volúmenes a reutilizar (**tabla 3**). Así, en el conjunto del litoral Andaluz, las previsiones de reutilización agrícola pueden ascender a 168.9 hm³/año, lo que

representa el 52% de los volúmenes regenerados (323.1 hm³/año). Considerando que el destino del agua va a ser complementar riegos existentes, se podría atender una superficie de 48.248 ha.

Tabla 2.- Objetivos del PDIA (1997-2007) en saneamiento y depuración (Consejería de Obras Públicas, 1996).

Horizonte Temporal	Tratamiento	Entidad de población (Habt. Equiv.)	Zona de vertido
1998	Secundario Eliminación N/P	> 10000	Zonas sensibles.
2000	Secundario	15000	Zonas normales y de baño.
	Primario	15000/ 150000	Menos sensibles en aguas costeras.
2005	Secundario	10000/ 15000 2000/10000	Normal. Sensible.
	Primario	2000/15000	Menos sensible.
	Adecuado	< 2000 < 10000	Aguas dulces estuarios. Aguas costeras.

Tabla 3.- Previsiones del Plan Litoral (Pérez & Valverdú, 1998).

Provincia	Caudal generado de aguas residuales (hm ³ /año)	Caudal a reutilizar (hm ³ /año)	Superficie a complementar dotación (ha)
Huelva	38.2	16.6	4732
Cádiz	99.8	56.5	16150
Málaga	115.7	58.7	16766
Granada	15.5	10.5	3010
Almería	53.9	26.6	7590
Total	323.1	168.9	48248

1.2.5.- Calidad del agua residual reutilizada en riego: Medio ambiente y Salud pública.

Para que la reutilización sea adecuada desde el punto de vista sanitario y ambiental, es imprescindible que el agua residual se depure hasta que reúna las características de calidad apropiadas a su nuevo uso. La reutilización de aguas residuales implica la necesidad de un apropiado tratamiento que permita reducir la presencia de agentes microbiológicos patógenos y de sustancias químicas nocivas hasta alcanzar la calidad necesaria para sus nuevos usos.

Los principales agentes contaminantes a tener en cuenta en la reutilización son:

- *Los sólidos en suspensión y la turbidez.* Ambos, pueden afectar a la estructura del suelo, y con ello reducir la velocidad de infiltración del agua en el suelo y disminuir la capacidad de aireación de éste. En la bibliografía consultada, los autores atribuyen la reducción de la conductividad hidráulica de los suelos regados con aguas residuales a varios procesos diferentes. Así, De Vries (1972) y Siegrist (1987), lo relacionan con la acumulación de sólidos en suspensión en la superficie del suelo; Berend (1967) y Bouwer & Chaney (1974), invocan la obstrucción de los poros del suelo por los sólidos en suspensión; Rice, (1974), por su parte, atribuye las modificaciones a la formación de burbujas de aire atrapadas en el suelo; finalmente Liefferring & Mclay (1996), Nevo & Mitchell (1967) y Vandevivere & Baveye (1992), interpretan que la alteración de la estructura del suelo es producida por la disolución de la materia orgánica.

- *Los sales disueltas.* Aunque todas las aguas de riego contienen sales, la salinidad de las aguas residuales se sitúa entre 200 y 500 mg/l por encima de la de las aguas de abastecimiento público. Además, en la mayoría de los procesos de tratamiento del agua residual las sales disueltas no experimentan una modificación substancial; en algunos casos su concentración puede incluso aumentar, debido a la evaporación producida en los tanques de almacenamiento durante su tratamiento. Para el uso del agua en regadío, la salinidad presenta una relación directa con posibles problemas de rendimiento en los cultivos (**figura 3**); la presencia de una elevada concentración de sales disueltas le confiere una pobre calidad agronómica a las aguas, lo que limita sus usos para especies sensibles, además de que puede deteriorar los suelos y la calidad de las aguas subterráneas, puesto que la velocidad de acumulación de las sales en el suelo depende de la cantidad de sales aportada por el agua de riego y de la cantidad de sales eliminadas por el lavado del mismo. A largo plazo, el aporte de sales ha de igualar a la cantidad de sales eliminadas y, puesto que la mayoría de las sales son solubles, se asegura antes o después el arrastre de las mismas mediante el lavado de suelo y de ahí el deterioro de la calidad de los acuíferos. En el mismo sentido, Menneer *et al.* (2001) y Halliwell *et al.* (2001), añaden que las aguas con contenidos elevados de sodio provocan a corto plazo una sodificación del suelo, que consiste en la destrucción en la estructura del suelo y la reducción de su permeabilidad.

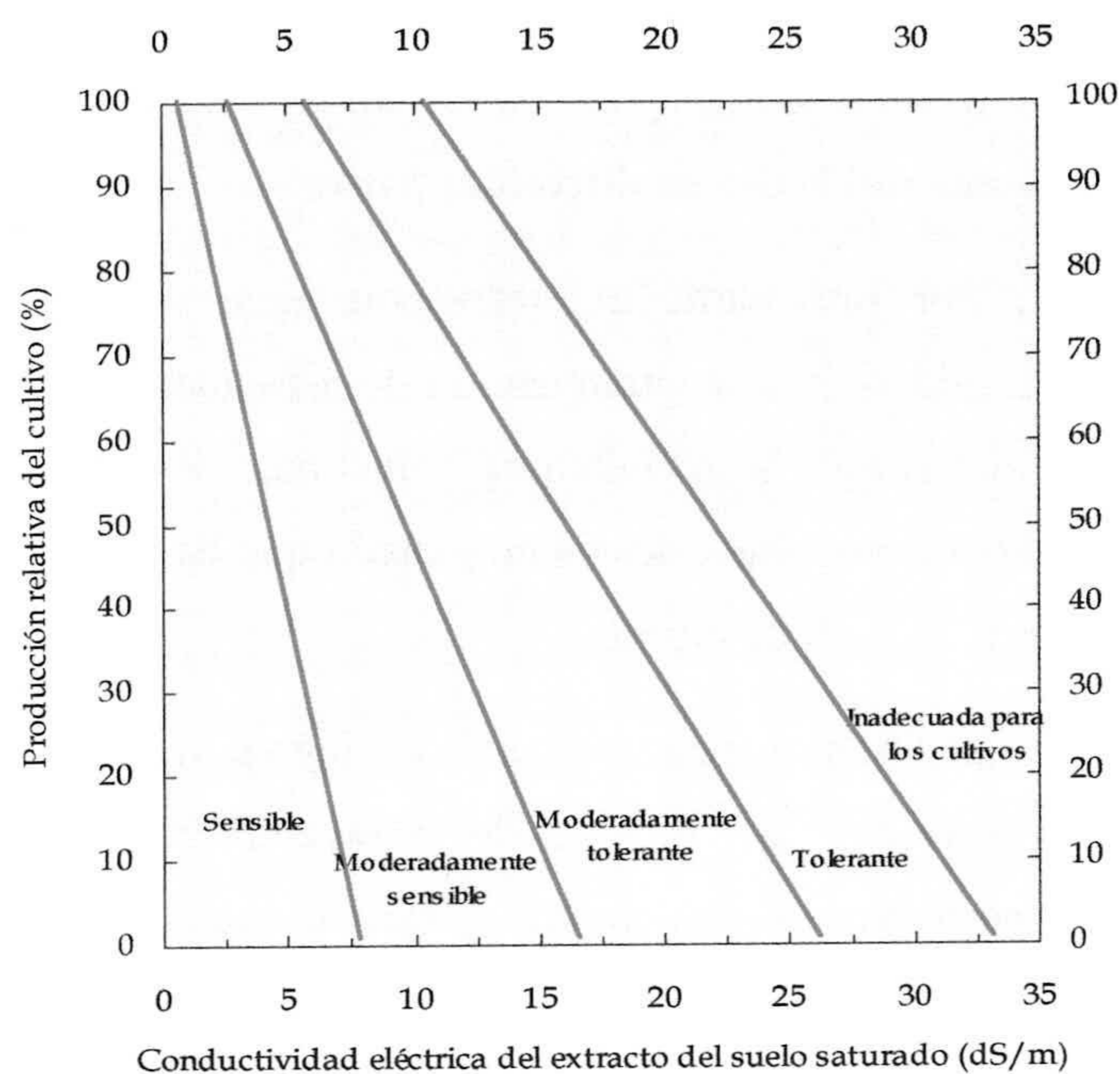


Figura 3.- Clasificación de los cultivos agrícolas en relación con su tolerancia relativa a la salinidad ($CE_{ex} = 1.5$, CE_a , CE_{ex} : conductividad eléctrica del extracto de suelo saturado, CE_a : conductividad eléctrica del agua de riego) (Mujeriego, 1990).

- *Organismos patógenos.* La calidad microbiológica es uno de los aspectos más conflictiva de la reutilización de aguas residuales para regadío. De hecho existe un gran número de estudios sobre los efectos sanitarios de la reutilización. A nivel regional, en Andalucía, Castillo Martín *et al.* (1994) han publicado el libro titulado “Reutilización Aguas Residuales: Criterios para la evaluación sanitaria de proyectos de reutilización directa de aguas residuales urbanas depuradas”, que constituye un documento valioso en la materia de reutilización, aborda aspectos legales, técnicas, sanitarias, directrices y normativas de comparación para concluir con unas posibles recomendaciones de directrices sanitarias. Los mismos autores dedican todo una capítulo, con una revisión bibliográfica muy exhaustiva, al aspecto sanitario ligado a actividades de reutilización de aguas residuales, precisamente a los organismos patógenos, donde se detallan los tipos de dichos microorganismos, sus concentraciones y supervivencias en aguas, suelos y cultivos, añaden también especificaciones sobre los diferentes agentes, causantes de enfermedades, existentes en las aguas residuales y finalmente exponen las principales vías de transmisión de dichos microorganismos patógenos.

En Cataluña, Salgo *et al.* (1994) han publicado un libro que recoge los criterios sanitarios que se deberán tener en cuenta para la reutilización de aguas residuales para riego. En el mismo, los

autores hacen una recopilación bibliográfica de los estudios epidemiológicos realizados en proyectos de reutilización de aguas residuales en diferentes países.

- *Elementos nutritivos.* Por una parte, el riego con agua residual exige prestar una considerable atención a la posibilidad de la contaminación de las aguas subterráneas con nitratos, con el consiguiente aumento del riesgo de metahemoglobinemia, sobre todo entre la población infantil, también se han descrito abortos espontáneos en ganado que ha consumido agua de bebida con concentraciones superiores a 45 mg/l de nitratos.

Por otra parte, el fósforo añadido al suelo mediante el riego con el agua residual, puede ser adsorbido por el suelo o ser arrastrado por el agua de escorrentía o por erosión para terminar acumulándose en las aguas superficiales, lagos, embalses, etc., lo que provocaría la eutrofización y alteración de tales sistemas acuáticos.

La calidad de los efluentes destinados para la reutilización en Agricultura está regulada por tres normativas principales: la de la Organización Mundial de Salud (World Health Organization, 1989), las recomendaciones de la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (United State Environmental Protection Agency, 1992) y los criterios de reutilización de las aguas residuales publicados por el Estado de California (1978) y otras correspondientes a normativas locales de cada país.

Excepto Alemania y Francia, ninguno de los países europeos y mediterráneos posee una normativa propia para la reutilización de las aguas residuales en agricultura

El establecimiento de estas directrices, por lo general, se basa en la minimización de efectos a largo plazo, con el objetivo de lograr la máxima producción de cosecha. Por lo tanto, son válidas para un contexto definido de clima, tipo de suelo, tipos de cosechas etc. Como consecuencia, la experimentación constituye una base importante para establecer estas normativas sanitarias. A menudo, se interpreta que el marco sanitario se reduce a englobar los parámetros microbiológicos y el posible impacto que éstos tienen sobre la población. Aunque este aspecto sea una parte importante del contexto sanitario, no es menos cierto que hay otras implicaciones, que se deben tener en cuenta si se considera la salud pública. Sin embargo, muchas de las normativas existentes no presentan suficiente atención a los parámetros químicos que pueden afectar, a largo plazo, de igual manera a la salud humana y al sistema agua-suelo-cultivo.

Para superar esta situación y con el objetivo de proteger la salud humana, Chang *et al.* (1996) y Bahri (1999) proponen dos enfoques para establecer directivas que contemplan la contaminación por agentes químicos a la hora de la reutilización en la agricultura:

El primero consiste en prevenir la acumulación de los contaminantes en el suelo y asume que el suelo es un recurso no renovable y es un eficiente medio depurador mientras se le deja funcionar como corresponde; de ahí que la salud humana, en este tipo de reutilización, está estrechamente relacionada con la prevención de la contaminación del suelo. Para ello, el mismo enfoque recomienda el uso de efluentes tratados, con concentraciones muy bajas de los contaminantes, lo que implica a su vez un incremento en los costes del tratamiento de las aguas residuales.

El segundo enfoque consiste en utilizar la capacidad máxima del suelo para la atenuación de los contaminantes y su destoxificación, lo que implica fijar previamente las cargas máximas permitidas de cada uno de los contaminantes. Para ello, todos los contaminantes posibles deben ser identificados y estudiados, así como las características concretas del suelo.

De todo lo expuesto se deduce la importancia que tiene el estudio del suelo en este tipo de reutilización.

1.3.- LA ZONA NO SATURADA Y EL RIEGO CON AGUAS RESIDUALES.

1.3.1- La zona no saturada.

La zona no saturada es la porción del terreno comprendida entre la superficie del mismo y la superficie piezométrica y constituye frecuentemente la zona de transición entre las fases superficial y subterránea del ciclo hidrológico. Su espesor no es constante y depende de factores hidrológicos, topográficos, litológicos e hidrogeológicos. Esta zona es un sistema complejo de tres fases, constituido por la interrelación de una matriz de suelo, líquido y fase gaseosa, donde resulta difícil caracterizar y predecir el movimiento del agua (Stephens, 1996).

Esta capa sirve como base para la vida terrestre, como soporte físico y como medio para el crecimiento vegetal y microbiano. Conviene recordar que el poder depurador de la zona no saturada ha sido el objetivo de numerosos estudios científicos en los que se analizan las posibilidades de reutilización para riego de aguas residuales, ya que el medio no saturado adquiere

un papel de gran relevancia en la propagación, retención o transformación de las sustancias contaminantes presentes en el agua residual que se lixivia hacia el acuífero. Este poder depurador es consecuencia de los complejos procesos de diversa naturaleza y origen que tienen lugar en este medio, tales como reacciones de precipitación, intercambio iónico, complejación y adsorción. La adsorción es uno de los procesos clave que afectan al destino de los compuestos en el medio: una capacidad de adsorción baja puede constituir un problema al facilitar cuanto a la contaminación de los acuíferos, mientras que valores muy altos de adsorción podrían provocar una acumulación del contaminante en la zona no saturada.

Hay que mencionar el criterio ampliamente aceptado de que el terreno es un filtro eficaz frente a los contaminantes. Sin embargo, esta afirmación debe ser considerada con gran prudencia, ya que no siempre se cumple. De hecho, el proceso de acumulación en la zona no saturada puede invertirse y originar posteriormente un problema más grave, ya que las modificaciones de las condiciones del suelo pueden producir la lixiviación del elemento retenido, incluso en concentraciones superiores a la original en el agua residual, con la consiguiente contaminación de las aguas subterráneas.

La investigación de la zona no saturada se muestra como un campo de gran interés científico y aplicado, en el que el enfoque multi-disciplinar debe conducir a resultados satisfactorios. La unificación de criterios, en cuanto a la metodología de muestreo para la obtención de los distintos parámetros de interés y al tratamiento de los datos, es de gran importancia para dichas investigaciones.

Una de las peculiaridades limitantes de los estudios de la zona no saturada es la relativa a la escala de trabajo y a la representatividad de los resultados. Con frecuencia, los estudios se realizan en parcelas experimentales cuya elección no siempre depende de criterios de representatividad sino de disponibilidad y los resultados obtenidos son difícilmente extrapolables a áreas más extensas. El factor litológico (cambios laterales de facies, espesor, etc.) dificulta notablemente la extrapolación. Por otra parte, la variabilidad de las condiciones climáticas debe ser considerada. Pero también debe prestarse especial atención a la correcta instalación, calibración y mantenimiento de la instrumentación utilizada para el control de las distintas variables.

En España, la mayoría de los estudios realizados relativos a la zona no saturada se han centrado en la movilidad de los compuestos orgánicos, los pesticidas y de los metales pesados:

Romero (1990); Beltrán (1994), Escrig (1995); Alberto (1998); Vereda (1998); Isla (1999), Sánchez (2002), etc.

Sin embargo, en todos estos trabajos es escasa la información aportada acerca de la movilidad de los iones en el suelo, cuestión en la que se centra la Tesis Doctoral de Esteller (1994).

1.3.2- Nitrógeno en el suelo.

El nitrógeno presente en las aguas residuales se encuentra en forma de nitrógeno orgánico, amoniaco y nitrato; además, las aguas residuales pueden contener concentraciones pequeñas de nitritos. El amonio es el que se encuentra en mayor concentración 15 y 50 (mg/l), debido a que la fracción de nitrógeno orgánico, bien sea en forma soluble o particulada, es fácilmente convertible en amoniaco por los microorganismos presentes en la propia agua residual o en el suelo sobre el que ésta se vierte.

El nitrógeno contenido en un agua residual sufre en el suelo varias transformaciones importantes:

- *Mineralización*: consiste en la transformación de nitrógeno orgánico a ion amonio mediante la acción de los microorganismos del suelo.

- *Volatilización*: se denomina a la emisión de amoniaco gaseoso desde el suelo a la atmósfera. Esto ocurre porque el amonio en condiciones de pH alcalino se transforma en amoniaco gaseoso.

- *Asimilación del ion amonio y nitratos* por microorganismos fijadores de nitrógeno y por las plantas.

- *Nitrificación*: es el proceso que corresponde a la oxidación del ion amonio a nitratos. Este proceso transcurre en dos etapas: la primera de ellas consiste en la oxidación del ion amonio a nitrito producido por las nitrosobacterias (específicamente los géneros Nitrosomonas, Nitrosococcus, Nitrosospira, Nitrosolobus y Nitrosovibrio) y la segunda etapa es el paso de nitrito a nitrato producido por los grupos Nitrobacter, Nitrococcus y Nitrospira (Watson *et al.*, 1989). La intensidad de este proceso está condicionada por varios factores: el contenido en ión amonio, la temperatura, la humedad, la disponibilidad de oxígeno, el pH del suelo y la relación C/N (Haynes,

1986; Skiba *et al.*, 1993). Para oxidar 1 g de N- NH₃ a N-NO₃ se necesitan 4.6 g de O₂, 7.15 g de CaCO₃, 0.15 g de células nuevas y 0.08 g de carbono inorgánico (Eckenfelder & Musterman, 1995). El nitrato resultante de la nitrificación en el suelo, por una parte, puede ser asimilado por las plantas y, por otra parte, dada su gran solubilidad y alta movilidad en el suelo, puede lixiviarse, con lo que produce la contaminación de las aguas subterráneas. Si se reúnen las condiciones necesarias, este nitrato puede constituir la materia prima para la desnitrificación que da lugar a pérdidas de nitrógeno en forma de gas.

- *Desnitrificación*: es el proceso de reducción del nitrato a oxido nitroso (N₂O) y a nitrógeno molecular realizado por una serie de bacterias, conocidas como bacterias desnitrificantes, en la que se incluyen varios grupos taxonómicos: Bacillus y Pseudomonas, Achromobacter, Lactobacillus y Micrococcus. Estos gases pueden difundirse a través de los poros del suelo hacia la atmósfera. En la **figura 4** se resumen los productos formados durante el proceso.

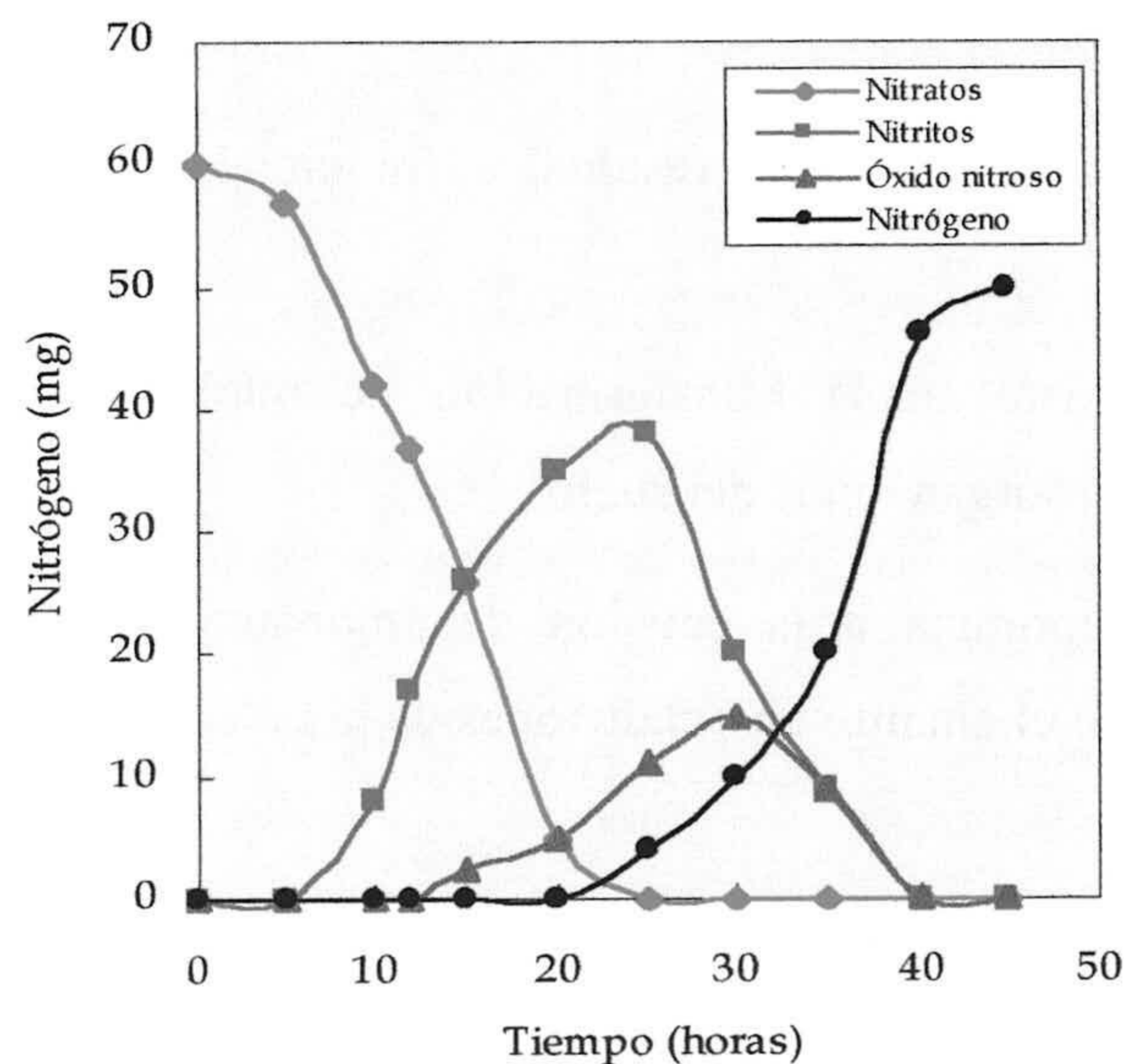


Figura 4.- Serie de productos formados durante la desnitrificación (Paul & Clark, 1996).

La actividad desnitrificante es controlada por varias condiciones ambientales: la concentración de nitratos, el tipo de suelo, la humedad, la concentración de oxígeno, el contenido y el tipo de fuente de carbono, el pH y la temperatura (Keeney *et al.*, 1979; Payne, 1981; Davidson & Swank, 1986; Ellis *et al.*, 1996; Nelson & Terry, 1996; Willems *et al.*, 1997; Xu *et al.*, 1998).

Según Ronzano & Dapena (1995), la reducción de 1 g de N-NO₃ requiere 2.5 g de azufre y 5 g de CaCO₃ de alcalinidad.

La presencia de aire en los poros entre las partículas del suelo en la zona no saturada limita la desnitrificación, salvo que el suelo experimente condiciones anaerobias, temporal o espacialmente, como es el caso de un suelo que permanezca saturado de agua durante periodos de riegos o de lluvias intensas. De modo similar, determinadas zonas pueden alcanzar niveles deficitarios de oxígeno por la existencia de una capa de suelo que dificulte el drenaje a través del perfil del mismo.

Hasta 1980, la estimación de las pérdidas de nitrógeno en suelos se basaba en estudios de balance del nitrato. Así, Hauck (1981), recogió en un artículo 34 estudios que ponen de manifiesto un valor medio del 30% de pérdida de nitrógeno añadido al suelo. Dicha pérdida, se atribuye a la desnitrificación. Actualmente se sabe que una parte de la pérdida se debe a la volatilización del amoníaco. Más recientemente, Pu *et al.* (1999) utilizando el método de inhibición con acetileno, encuentran valores de 46, 53 y 36 % de pérdida de nitrógeno por desnitrificación en el suelo. En la **tabla 4** se resumen algunos de los trabajos con la cantidad de nitrógeno perdida por la desnitrificación.

Tabla 4.- Cantidad de nitrógeno perdida por desnitrificación según diferentes autores.

Referencias	Observaciones	N perdido (Kg N ha ⁻¹)
Myrold, 1988	Trigo (invierno)	1.70
Mahmood <i>et al.</i> , 1998	Riego de Maíz, 100 kg N ha ⁻¹	2.72
Mosier <i>et al.</i> , 1986	Riego de Maíz, 200 kg N ha ⁻¹	5.00
Sánchez <i>et al.</i> , 2001	Riego de Maíz, 150 kg N ha ⁻¹	15.00
Terry <i>et al.</i> , 1986	Riego por inundación en barbecho, 200 kg N ha ⁻¹	16.00

- *Retención del nitrógeno en el suelo:* al igual que ocurre con otros cationes presentes en el agua residual, el amonio puede ser adsorbido por el suelo, cuestión que será analizada detalladamente en el epígrafe 2.1. (Adsorción).

- *Lixiviación:* Los nitratos contenidos en al agua utilizada para regar el suelo son débilmente adsorbidos por el suelo y quedan en solución, en la que se comportan como aniones muy móviles,

que son arrastrados por el agua del suelo que percola por debajo de la zona radicular. Este proceso es el que produce la contaminación de las aguas subterráneas por nitrato, ya que, en general, una vez que éste deja de estar al alcance de las raíces, continúa su movimiento descendente hacia los acuíferos. La cantidad del nitrato que se lixivia hacia los acuíferos depende del régimen pluviométrico, que determina la proporción de agua de infiltración, y de la vegetación. También depende del tipo de suelo. Un exceso de nitratos en las aguas subterráneas puede causar serios problemas a la salud humana. En concreto, la ingestión de nitratos en cantidades excesivas puede causar la enfermedad denominada Metahemoglobinemia, sobre todo en los lactantes, que son más sensibles. También se ha asociado la ingestión excesiva del nitrato a procesos cancerígenos, debido a la transformación en nitritos producida por determinadas bacterias existentes en el estómago.

1.3.3- Fósforo en el suelo.

Los fosfatos, una vez añadidos al suelo, pueden interaccionar con él mediante fenómenos de adsorción - desorción, precipitación - disolución, inmovilización - mineralización, lixiviación con el agua de percolación y arrastre con el agua de escorrentía.

De todo ellos, los procesos de adsorción-desorción y precipitación-disolución son los que controlan fundamentalmente la dinámica del fósforo en el suelo (Rajan & Watkinson, 1976; Mehadi & Taylor, 1988; Sanyal *et al.*, 1993).

Por lo general, la dinámica del fósforo en el suelo está relacionada con las propiedades físico-químicas del mismo, con el pH, y con el contenido en materia orgánica, en arcillas y en carbonatos cálcicos y en óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio (Fox & Kamprath, 1970; Ryden & Pratt, 1980; Mizota *et al.*, 1982; Peña & Torrent, 1984; Torrent, 1987; Mehadi *et al.*, 1988). El pH del medio es el principal factor que condiciona la modificación del equilibrio entre las formas solubles (H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} Y PO_4^{3-}) e insolubles del fosfato (Lindsay & Moreno, 1960). A medida que aumenta la acidez, se incrementa la solubilidad de los hidróxidos de Fe y Al, con la consiguiente aportación de cationes Fe^{3+} y Al^{3+} a la disolución, que, al reaccionar con el $PO_4H_2^-$, producen compuestos insolubles, como estrengita, variscita y apatito. Por otra parte, el $PO_4H_2^-$ reacciona con los hidróxidos de Fe y Al lo que da lugar a fosfatos hidroxilados insolubles; Gerritse (1993 b) demostró que esto ocurre con valores de pH por debajo de 5. Por debajo de 5 han sido

varios los autores que han estudiado el papel que juegan el hierro y el aluminio en la adsorción del fosfato: Larsen (1967); Juo & Fox (1977); Bigham *et al.* (1978); Parfitt (1978); Willet & Higgins (1978); Borggaard (1983), entre otros.

En los suelos medianamente ácidos, los iones del PO_4H_2^- , PO_4H^{2-} son adsorbidos por las arcillas silíceas, que reemplazan los iones OH^- por aniones fosfatos, o por los cationes Al^{3+} y Fe^{3+} , que hacen de puente de unión entre la arcilla y el anión fosfato. Sin embargo, en suelos alcalinos, el ion fosfato dominante (PO_4H^{2-}) reacciona con el calcio y el carbonato cálcico, lo que da lugar a precipitados insolubles, con valores de pH superiores a 6, en opinión de Gerritse (1993 b).

Y, finalmente, en suelos ligeramente alcalinos, los iones solubles del fosfato quedan adsorbidos por las partículas de humus por intermedio del calcio. Varios autores (Weir & Soper, 1962; Harter, 1969; Vijayachandran, 1975; Peña & Torrent, 1984) encuentran que la materia orgánica juega también un papel importante en el proceso de adsorción.

En la **figura 5** se resumen la magnitud de los diferentes procesos de reacción del fósforo en función del pH del suelo.

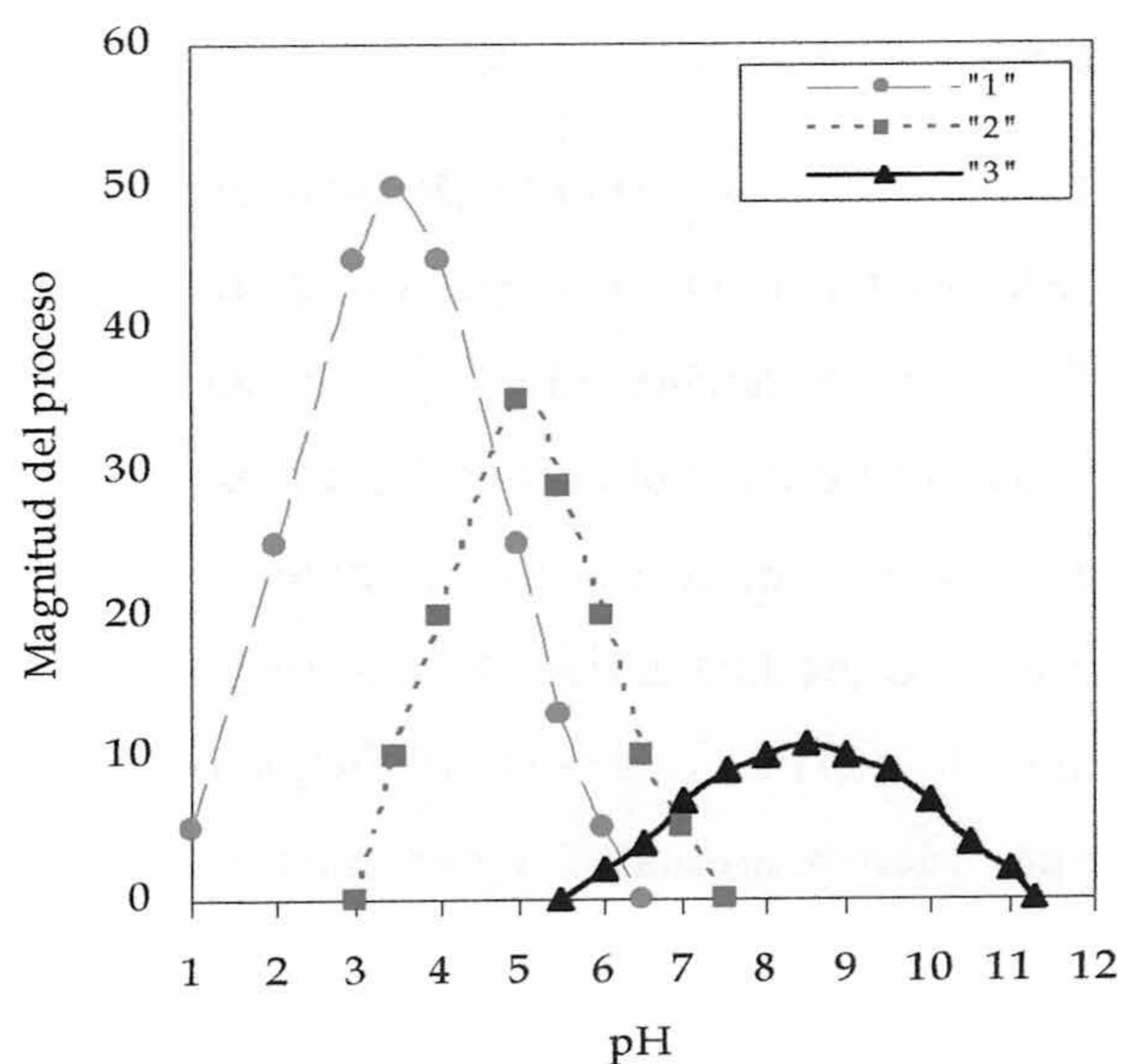


Figura 5.- Magnitud de los diferentes procesos de reacción del fósforo en función del pH del suelo. (Yagües, 1994)

"1" Representa los fosfatos insolubles de hierro y aluminio.

"2" Representa la adsorción del fosfato por la fracción coloidal del suelo.

"3" Representa los fosfatos cálcicos insolubles.

La parte biológica del ciclo del fósforo en el suelo está controlada, por una parte, por la inmovilización- mineralización y, por otra, por la asimilación del mismo por las plantas. En el suelo, el fosfato inorgánico representa entre el 50 al 75% del fósforo total, mientras que el resto se encuentra en forma orgánica. Ryden *et al.* (1973), han clasificado el fósforo inorgánico en cuatro fases:

- i- fósforo soluble en solución.
- ii- fósforo adsorbido en la superficie de Fe, Al y Ca.
- iii- fósforo incluido en la matriz de los compuestos de Fe y Al.
- iiii- fósforo precipitado (fosfato de hierro y aluminio, fosfatos de calcio)

El fósforo orgánico procede de los restos de vegetales y animales, se acumula en las capas superficiales y está constituido por fosfolípidos, ácidos nucleicos, fosfoglúcidos, etc. (Sharpley, 1995). Su mineralización se realiza mediante la actividad microbiana del suelo, la enzima fosfatasa y los microorganismos del suelo (Chen *et al.*, 2000). Este proceso depende de la disponibilidad del fósforo en el suelo (Harrison, 1982). En suelos con cantidades limitadas de fósforo, la actividad microbiana puede inmovilizar entre el 20 y el 50% del fósforo orgánico del suelo (Srivastava & Singh, 1988; Walbridge, 1991)

Los riesgos de pérdida de fósforo por lavado (lixiviación) son mínimos; sin embargo, la combinación de ciertas propiedades del suelo, las condiciones climáticas y las prácticas de gestión del suelo provocan dicha lixiviación. De hecho, esto se puede dar en casos de a) suelos orgánicos, con bajos contenidos de óxidos de hierro y aluminio, b) en suelos arenosos, caracterizados por flujos rápidos de agua de percolación y c) en suelos con aplicaciones excesivas de fertilizantes o altas aplicaciones de estiércol u otros productos ricos en fósforo. Adicionalmente, se han observado pérdidas verticales de fósforo en la zona no saturada, producidas por flujos preferenciales a través de los macroporos creados por ciertos animales o por raíces o grietas de desecación (Dils & Heathwaite, 1999).

Bosche *et al.* (2000), añaden que el transporte superficial del fósforo es factible como consecuencia de la pérdida de suelo producida por procesos erosivos, que generan el transporte de partículas minerales finas (materia orgánica, arcillas) sobre las que se encuentran retenidos los fosfatos.

1.3.4- Potasio en el suelo.

El potasio en el suelo se puede encontrar en cuatro formas: soluble, intercambiable, fijado (o no intercambiable) y mineral.

El potasio soluble está inmediatamente disponible y puede ser absorbido por las plantas y los microorganismos; esta fracción se encuentra generalmente en bajas concentraciones. En los suelos agrícolas de las regiones húmedas la concentración es del orden de 2 a 5 mg K/l y suele ser más alta que las de los suelos de las regiones áridas (Sparks, 1999).

El potasio intercambiable, como su nombre indica, está controlado por el intercambio catiónico y especialmente por los minerales de arcillas (Ceazan *et al.*, 1989; Desimone *et al.*, 1997), donde es fijado por uniones electrostáticas a los coloides minerales y orgánicos del suelo.

Otra parte de los iones de potasio contenidos en disolución del suelo sufre una fijación más fuerte a la fase sólida mineral, al penetrar entre las láminas de las arcillas. La cantidad de potasio intercambiable y no intercambiable depende, entre otros factores, del contenido y el tipo de arcillas que predominan en el suelo (Sparks, 1980; Sparks & Jardine, 1981). Las arcillas son cristalinas y están formadas por capas laminares de varios elementos químicos, fundamentalmente oxígeno, silicio y aluminio. Los iones potasio se presentan en distintas posiciones en las arcillas (**figura 6**) y pueden ser mantenidos electrostáticamente por las cargas eléctricas negativas existentes en la superficie o en los bordes de las láminas. La fuerza con que los iones potasio son atraídos varía con el tipo de arcillas y la posición del ion en la misma (Sawhney, 1972). Las posiciones planares (p) no son lugares de enlace específico para el potasio, las posiciones del borde (e) son más selectivas y las interlaminares (i) presentan mayor selectividad para este catión. Existen muchos tipos de arcillas, pero, de forma sintética, se pueden citar dos grupos principales:

Las arcillas bilaminares (1:1), como la caolinita, tienen sus capas unidas fuertemente por enlaces hidroxilo, con lo cual no se expanden cuando se humedecen y sólo pueden adsorber el potasio en sus superficies activas, limitadas a sus caras externas y sus bordes. Además, este tipo de arcillas tiene una reducida capacidad de cambio; por lo tanto, contiene muy poco potasio intercambiable. Este potasio así retenido es fácilmente desorbido y lixiviado (Malcolm & Kennedy, 1969; Selim *et al.*, 1976).

Las arcillas trilaminares (2:1), como la illita, la vermiculita y la montmorillonita, tienen las capas unidas por enlaces débiles de oxígeno, que permiten una expansión relativamente fácil, por lo que las superficies activas engloban las caras internas, externas y los bordes. El potasio adsorbido en las superficies internas puede quedarse atrapado entre las capas, al juntarse éstas por efecto de la sequedad. Así, el potasio retenido en este tipo de arcillas es dificultosamente liberado de nuevo a la solución del suelo (Sawhney, 1972).

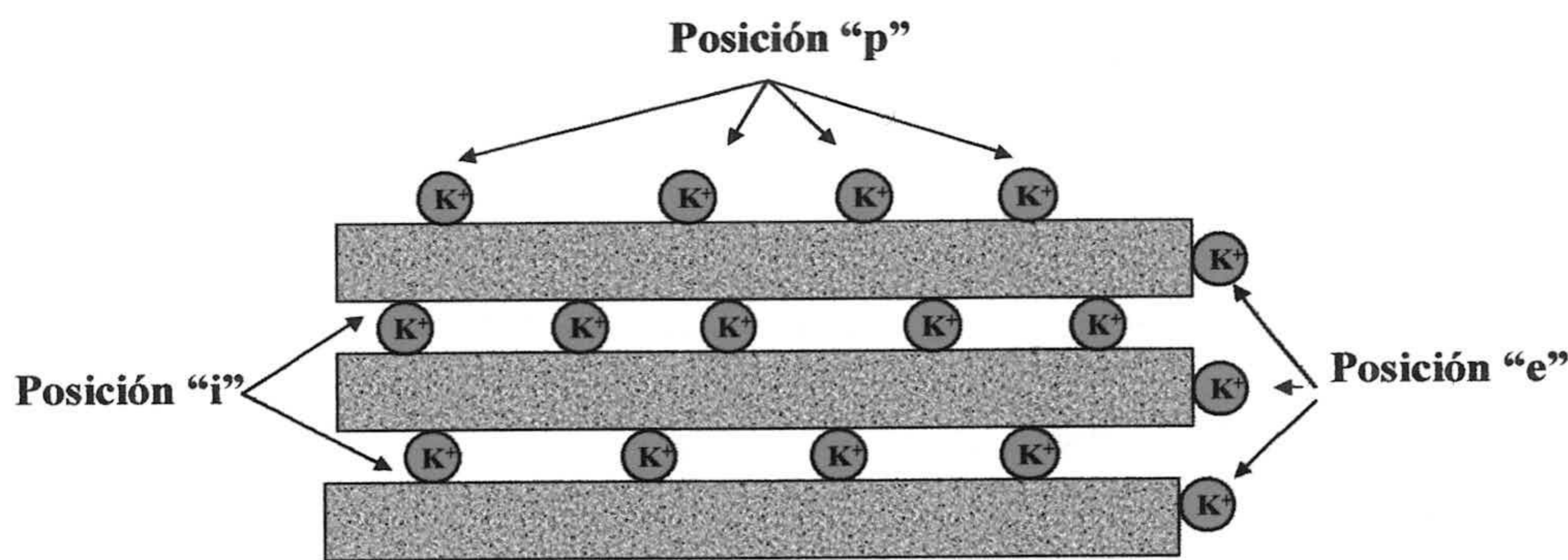


Figura 6.- Modelo de arcilla con las posiciones "p, e, i" de iones de Potasio.

El pH es otro factor que influye en la adsorción del potasio. Con bajos valores de pH (por debajo de 2.5) el potasio no se fija, lo que, según Rich & Black (1964), es probablemente debido a la gran cantidad de H_3O^+ que pueden remplazar al potasio. Si el valor del pH está comprendido entre 2.5 y 5.5, la adsorción del mismo aumenta rápidamente, y a pH superior a 5.5 aumenta lentamente.

Frapporti *et al.* (1993); Datta *et al.* (1997); Pebesma & De Kwaadsteniet (1997), han detectado contenidos alto de potasio (superiores a 12 mg/l) en aguas subterráneas, atribuidos a actividades agrícolas.

Frente a dicho alto riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por el potasio, Griffioen (2001) sugirió la utilización de un índice denominado PAR (razón de adsorción de potasio), para ayudar a distinguir entre la lixiviación del potasio debida a las actividades agrícolas y la desorción que se debe al incremento de la dureza del agua que ocupa los poros.

1.3.5- Sulfato en el suelo.

El azufre del suelo se encuentra en las formas mineral y orgánica. Salvo en algunos suelos áridos, la mayor parte del azufre (75 al 95%) está incorporada en las combinaciones orgánicas. Este azufre orgánico sufre el ataque de diversos microorganismos, que provocan su degradación con formación de sulfuro de hidrógeno, oxidado rápidamente a azufre y después a sulfatos.

En general, se pueden distinguir claramente dos etapas durante el ciclo del azufre en el suelo: la primera, que corresponde a una reducción directa de los sulfatos a sulfuros, y la segunda, que es una reducción directa del azufre a sulfuros. De hecho, se distinguen tres compuestos principales del azufre en el suelo: sulfatos, sulfuros y azufre orgánico.

El azufre orgánico es la forma de azufre más importante desde el punto de vista ponderal; sufre un ciclo anual de variaciones que conducen a la formación de sulfatos. Los sulfuros son rápidamente oxidados a azufre y después a sulfatos.

Una parte del sulfato soluble en la solución del suelo es asimilada por las plantas y la otra parte es adsorbida por los coloides del suelo. Según Parfitt & Smart (1978) y Hodges & Johnson (1987), el sulfato se retiene por atracción allí donde existen los sitios de cargas positivas, o por la formación de complejos con el Fe, Al o con los hidróxidos, o por precipitación de sulfato de aluminio. La reacción del sulfato en el suelo depende de la disponibilidad del mismo y sobre todo del pH de aquél. Esa adsorción puede ser rápida; de hecho, Rajan (1978) informa que el 95% del sulfato añadido se adsorbe completamente al cabo de 60 minutos. Sin embargo, en suelos con constituyentes orgánicos e inorgánicos, Singh (1984) encuentra que entre el 62 y el 85% del sulfato añadido se adsorbe en 24 horas. La desorción es también rápida, según Chao *et al.* (1962) y Sharpley (1990); este último añade que la desorción del sulfato del suelo está estrechamente relacionada con las características del mismo.

El proceso de lavado es el principal mecanismo de pérdida del azufre, en forma de sulfato, de los sistemas agrícolas, además de la extracción por las cosechas. Por esa razón, todas las características de los suelos que afectan el transporte de agua en el suelo, tales como textura, capacidad de retención de agua y macroporosidad, afectan a las pérdidas de azufre como sulfato. También el volumen de agua que pasa por el suelo y no es absorbido, así como el balance precipitación-evapotranspiración, el tipo y estadio del cultivo, y su tasa de extracción de nutrientes,

influyen significativamente en la magnitud de la pérdida de sulfatos por lixiviación. Cabe prever un drenaje de los sulfatos de importancia variable según el clima, los suelos y los cultivos. Así la cuantía de la pérdida de azufre en forma de sulfato puede estar comprendida entre los bajos valores (0.2- 18.9 kg ha⁻¹ año⁻¹) determinados por Sharpley *et al.* (1991), en 13 suelos del Sur de Texas, y los valores ligeramente más elevados (entre 24 y 27 kg ha⁻¹ año⁻¹) puestos de manifiesto por Uhlen (1989).

2.- CONSIDERACIONES TEÓRICAS

2.1.- ADSORCIÓN.

2.1.1.- Generalidades.

La adsorción es un fenómeno por el que una sustancia, denominada adsorbato o sorbato, es retenida en la superficie de una partícula sólida, que recibe el nombre de adsorbente.

Se suelen distinguir dos tipos de adsorción (Ruthven, 1984):

- Adsorción física o fisisorción, en la que intervienen las fuerzas intermoleculares de Van der Waals, relativamente débiles, lo que hace que el calor de adsorción sea bajo. Es un proceso no específico, generalmente reversible, rápido y que sólo tiene lugar a temperaturas relativamente bajas.

- Adsorción química o quimisorción, que implica esencialmente la formación de un enlace químico. Se produce en determinados lugares del sólido, denominados centros activos, por lo que el proceso, sino específico, sí es altamente selectivo. El fenómeno precisa de energía de activación, lo que le confiere un carácter lento e irreversible. Como contraposición a la fisisorción, la quimisorción puede darse en un amplio intervalo de temperaturas.

2.1.2.- Factores que intervienen en los procesos de adsorción.

La distribución de un soluto entre una fase sólida y otra líquida está controlada por varios factores; entre los que se pueden citar:

- Propiedades del adsorbato.
- Propiedades de los materiales adsorbentes (suelo).
- Propiedad del medio.
- Características de la fase líquida en contacto con el adsorbente.

2.1.2.1.- Propiedades del adsorbato.

Las principales propiedades del adsorbato que pueden participar en el proceso de adsorción son: la estructura electrónica de la molécula, la facilidad para ionizarse, el volumen molecular y la solubilidad de la molécula en agua.

- *La estructura* condiciona la naturaleza de los enlaces que se establecen con la superficie de las partículas del suelo. Así, se puede distinguir entre moléculas con estructuras iónicas y moléculas con estructuras covalentes polar y no polar.

Las moléculas con estructura iónica se fijan principalmente por mecanismos de intercambio catiónico o por interacciones multipolares con la superficie del sólido.

En el caso de moléculas neutras, las uniones tienen lugar por puentes de hidrógeno.

- Ionización de las moléculas: algunas moléculas orgánicas se pueden disociar completamente y dan lugar a aniones con carácter de ácido fuerte, o cationes con carácter de base fuerte. Estos iones pueden ser fijados con uniones muy energéticas, como los enlaces iónicos.

- Volumen molecular: el tamaño de la molécula puede llegar a ser el factor limitante de la adsorción, al permitir o impedir su acceso a los poros del material adsorbente

- La solubilidad de la molécula en agua.

2.1.2.2.- Propiedades del adsorbente.

Las propiedades del suelo son complementarias a las del sorbato y pueden influir notablemente en la velocidad y la capacidad de adsorción del mismo. Toda la superficie del suelo puede actuar como adsorbente, sin embargo, el tamaño de las partículas del suelo, la superficie específica etc. son propiedades que tiene una influencia considerable en los procesos de adsorción. A este respecto, las características más importantes del suelo son el contenido en arcillas, en materia orgánica y en óxidos e hidróxidos (Appelo & Postma, 1993; Langmuir, 1997)

2.1.2.2.1.- Arcillas.

Las características principales de las arcillas son su tamaño reducido de partícula, presencia de carga en su superficie y su gran capacidad de intercambio de iones, lo cual le otorga propiedades físico-químicas muy particulares, que juegan un papel fundamental en el proceso de adsorción.

La presencia de cargas, les permite atraer sustancias ubicadas en la solución en contacto con ellas. Estos minerales presentan cargas con dos orígenes diferentes: permanentes y dependientes del pH. Las cargas permanentes, constantes o estructurales, se generan a través de los procesos geológicos por sustituciones isomórficas en las estructuras cristalinas, generalmente negativas, debido al reemplazo de átomos de la estructura por otros de menor valencia (magnesio por aluminio, aluminio por silicio). Estas cargas resultan independientes del entorno del mineral. En los bordes, sin embargo, aparecen cargas variables que dependen del pH del medio, y que se generan de la disociación de grupos superficiales. Sólo se encuentran neutralizadas bajo una cierta condición de pH, denominada pzc: punto de carga cero (point of zero charge), que depende del tipo de enlace químico involucrado. Cuando el pH se eleva por encima del pzc, en un medio más alcalinizado, la superficie de borde adquiere carga negativa ($\text{pH} > \text{pzc}$), mientras que al descender por debajo del pzc, en un medio más ácido, se vuelve positiva. Esto no implica que el valor de pzc sea neutro, si no depende del grupo funcional involucrado y puede oscilar entre ácidos y alcalinos. (Appelo & Postma, 1993; Langmuir, 1997).

La capacidad de intercambio está muy relacionada con el pH del medio, tal como se ha mencionado previamente. En minerales de tipo montmorillonítico, las sustituciones isomórficas generan cargas permanentes negativas, mientras que, en otro tipo de arcillas el pH del medio conduce al desarrollo de cargas en los bordes, que pueden ser: negativas ($\text{pH} > \text{pzc}$), positivas ($\text{pH} < \text{pzc}$) o neutras ($\text{pH} = \text{pzc}$). Las cargas presentes definirán el tipo de iones que se adsorberán sobre la superficie. Cuando prevalecen superficies cargadas negativamente, son los cationes los que tenderán a acercarse a ella. Se forman así los cationes intercambiables, aunque no siempre esto pueda suceder, ya que un catión es intercambiable siempre y cuando pueda ser removido por otro. Los cationes orgánicos, que son atraídos sobre la superficie por fuerzas electrostáticas y también por fuerzas de Van Der Waals, generalmente, son capaces de desplazar a los cationes inorgánicos que se encuentren en el sistema. (Appelo & Postma, 1993; Langmuir, 1997).

2.1.2.2.2.- Materia Orgánica.

En la materia orgánica del suelo están representados compuestos húmicos y no húmicos. Estos últimos están constituidos por residuos vegetales en vía de descomposición y comprenden productos de peso molecular muy variable y de naturaleza química bien definida: proteínas, aminoácidos, lípidos y ácidos.

Los compuestos húmicos, por su parte, se dividen en: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y humina y todos poseen los mismos grupos funcionales: carboxilo, alcohol, fenol.

Las funciones ácido permiten que las moléculas orgánicas puedan ser adsorbidas por interacciones iónicas o por uniones catión–dipolo.

2.1.2.2.3.- Óxidos e hidróxidos.

Los óxidos e hidróxidos amorfos libres de hierro y aluminio pueden presentar cargas positivas, debidas a los agrupamientos del tipo $Al(OH)^+$ y $Fe(OH)^+$, que dan lugar a la adsorción de los aniones.

Los hidróxidos de aluminio se encuentran frecuentemente recubriendo las superficies de la arcilla.

2.1.2.3.- Condiciones del medio.

2.1.2.3.1.- Temperatura.

La temperatura tiene sobre la adsorción una influencia muy variable, que depende de la naturaleza de los materiales adsorbentes y de los adsorbatos.

2.1.2.3.2.- Composición de la fase líquida en contacto con el adsorbente.

La composición de la fase líquida tiene gran importancia: puede disminuir la superficie accesible a las moléculas de solutos, o establecer puentes de agua entre el adsorbente y el adsorbato o competir con éste por los lugares de adsorción.

2.1.2.3.3.- pH.

La influencia de la variación de la acidez del medio depende a la vez de la naturaleza del adsorbato y de la del adsorbente. En la **figura 7** se observan distintos efectos que el pH produce en la cantidad adsorbida.

En algunos casos la adsorción presenta un valor máximo (curva B) a un valor de pH generalmente próximo al del pKa de la molécula adsorbida.

Las curvas del tipo A se presentan generalmente en el caso de que la adsorción de adsorbatos con carácter de base débil tenga lugar sobre moléculas neutras, mientras las curvas del tipo B y C aparecen en tres circunstancias:

- Adsorción de moléculas con carácter de base débil sobre adsorbentes con carga eléctrica negativa.
- Adsorción de moléculas con carácter de ácido débil sobre adsorbentes con carga eléctrica positiva.
- Adsorción de moléculas neutras sobre arcillas.

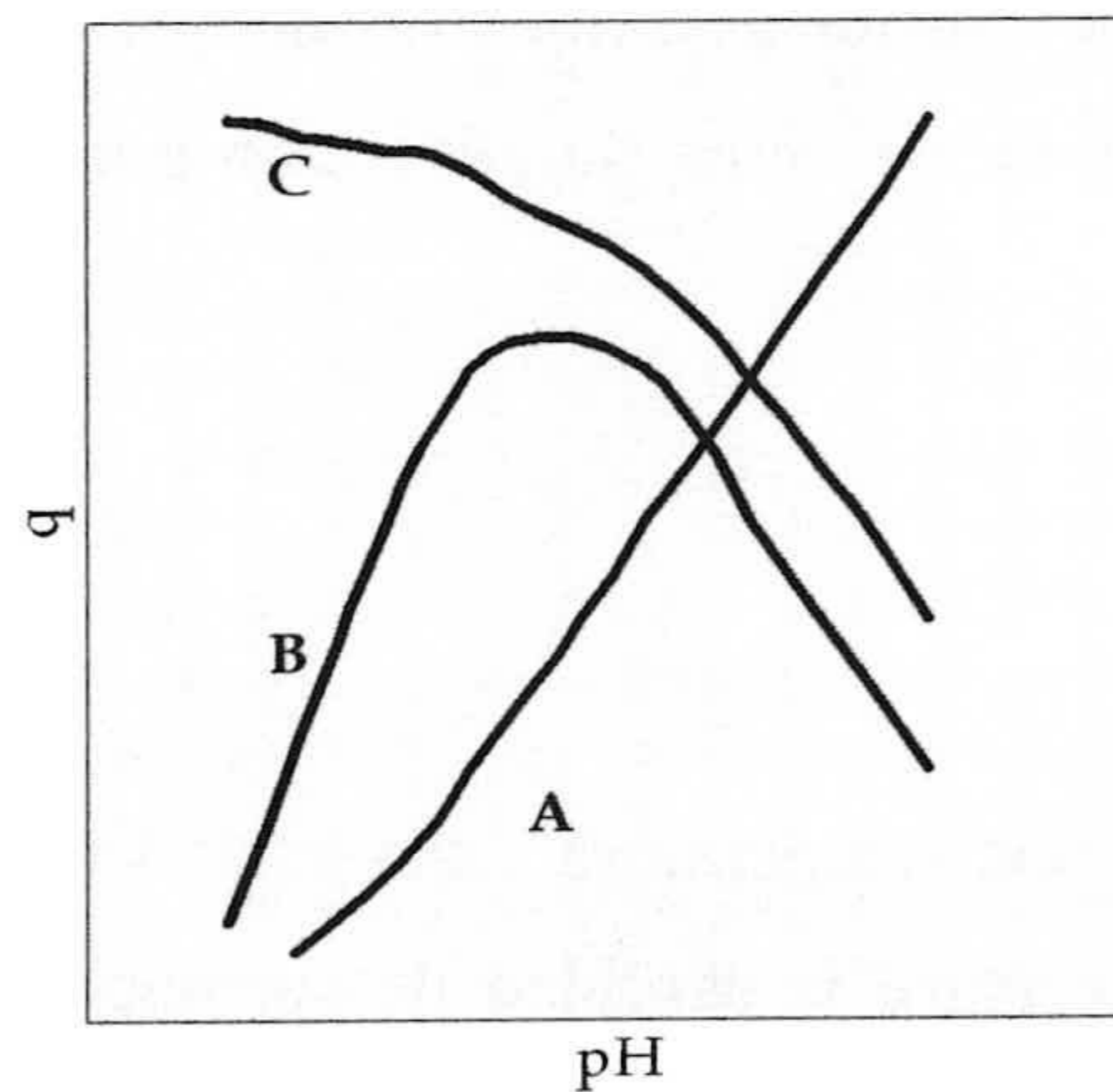


Figura 7.- Variación de la adsorción con el pH del medio (q expresa la masa de soluto adsorbida por masa de suelo).

2.1.3.- Cinética de adsorción.

El proceso de adsorción puede considerarse constituido por un conjunto de etapas, generalmente sucesivas, aunque algunas de ellas pueden tener lugar simultáneamente. Estas etapas son:

- Transferencia de las moléculas desde el fluido a la superficie externa de las partículas sólidas.

- Difusión de las moléculas por el interior de los poros hasta los centros activos de sus superficies; esta etapa engloba realmente dos mecanismos diferentes: uno de difusión ordinaria de las moléculas del adsorbato en el fluido que ocupa los poros de las partículas del adsorbente y otro de migración de dichas moléculas una vez adsorbidas sobre la superficie de los poros.

- Adsorción sobre la superficie del sólido.

Una o varias de las etapas mencionadas pueden ser, comparativamente, más lentas que las otros, por lo que ejercen de etapa controlante del proceso de adsorción. Así, si existe una importante resistencia a la transferencia de materia en la fase fluida dentro o fuera de los poros, las etapas que ejercen del control son las difusionales, mientras que, si la cinética de adsorción sobre la superficie no es suficientemente rápida, la etapa de adsorción constituye el principal control del proceso.

2.1.4.- Equilibrio de adsorción.

El equilibrio de adsorción a una temperatura dada está determinado por las isothermas de adsorción, que describen la relación entre la cantidad de sustancia que es adsorbida por la fase sólida del suelo y la cantidad que está en la solución de equilibrio. Su obtención se lleva a cabo mediante técnicas experimentales en discontinuo, denominadas "batch", en una suspensión de suelo agitado continuamente. Esta situación se supone representada adecuadamente mediante un modelo físico constituido por un sistema de partículas de suelo completamente disperso en la fase líquida, donde toda la superficie de las partículas está disponible para la interacción con los solutos.

Varios factores, aparte de la naturaleza del suelo y la temperatura, pueden influir en la adsorción: el tiempo de contacto suelo-disolución, el método de agitación, la relación

suelo/disolución, la naturaleza y concentración del electrolito inerte, la actividad microbiana, el contenido en humedad del suelo, etc.

Las formas de las curvas de equilibrio de adsorción son muy variadas, Giles *et al.* (1960) pusieron de manifiesto que las isotermas contienen información sobre el mecanismo de adsorción y, en función de la forma de dichas curvas, establecieron una clasificación de cuatro tipos de isotermas (**figura 8**):

- Tipo **L**: denominada también de tipo Langmuir, es la más común de las cuatro. Típica de una adsorción fuerte no competitiva, y que está decrece con la disminución de los lugares de adsorción en la superficie del adsorbente.

- Tipo **H**: también denominada de alta afinidad, se puede considerar un caso especial de las isotermas de tipo L; este tipo de isotermas indica que el adsorbato tiene alta afinidad por el adsorbente, que en disolución es casi completamente adsorbido. Por lo tanto, la parte inicial de la isoterma es vertical.

- Tipo **C**: tiene una forma lineal, lo que indica una repartición constante del adsorbato entre la disolución y el adsorbente. En este caso la linealidad evidencia que, al mismo tiempo que el soluto es adsorbido, se crean nuevos lugares de adsorción.

- Tipo **S**: típica de una adsorción competitiva, donde la cantidad adsorbida aumenta al aumentar la concentración del adsorbato en la fase líquida, lo que es debido principalmente a fuerzas de enlaces intermolecular.

La adsorción ha sido descrita por varios de modelos, que involucran ecuaciones de adsorción de la forma:

$$q = f(C) \tag{1}$$

donde **q** es la concentración adsorbida (mg/kg) y **C** la concentración de equilibrio (mg/l).

Las ecuaciones más utilizadas son las correspondientes a las denominadas isotermas de Langmuir, de Freundlich y la Lineal.

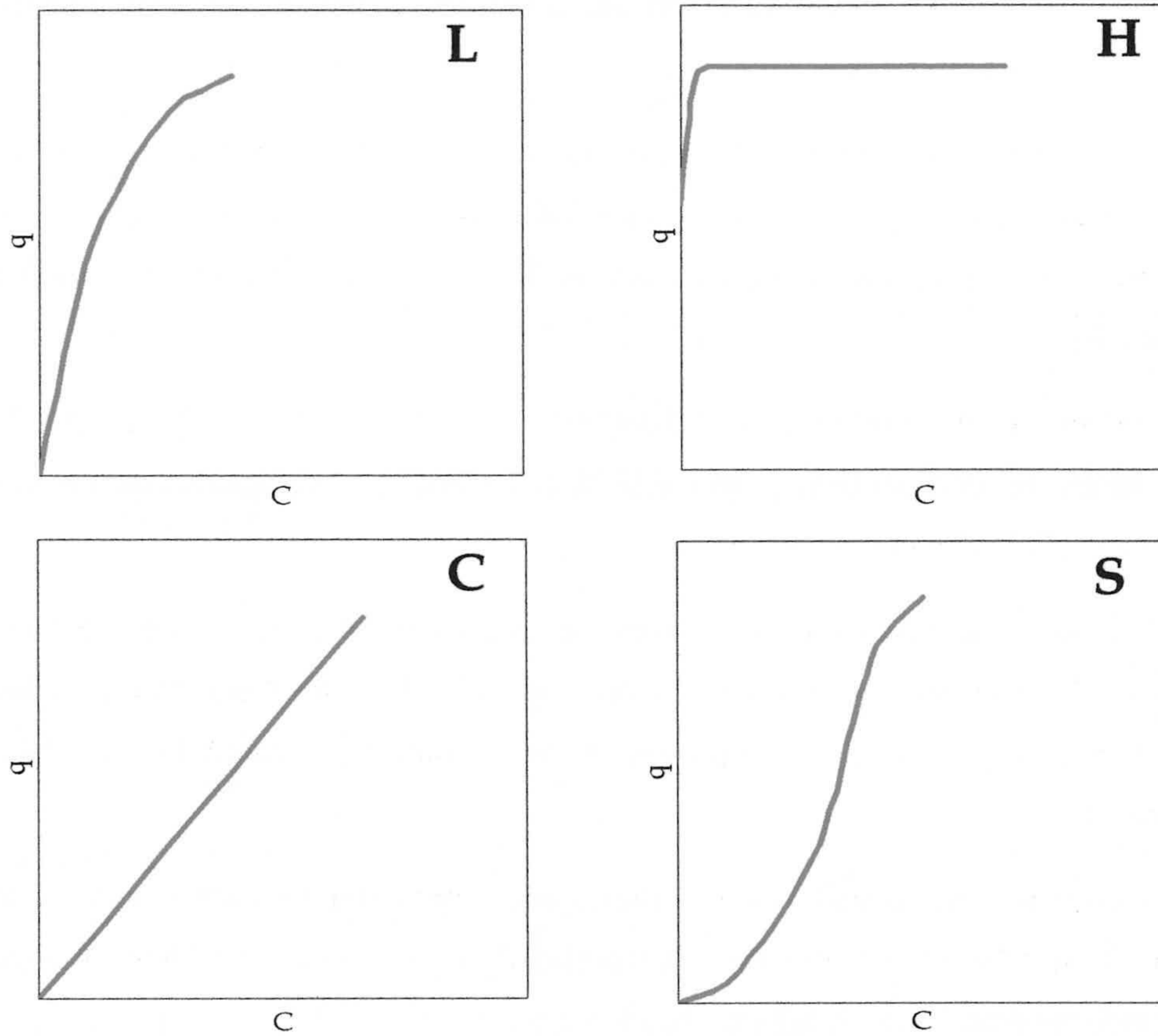


Figura 8.- Clasificación de la isothermas de adsorción según Giles *et al.* (1960).

2.1.4.1.- Isotherma de Langmuir.

Langmuir desarrolló en 1918 (Langmuir, 1918) la isoterma que lleva su nombre, para describir en principio, la adsorción de los gases sobre superficies sólidas planas. Posteriormente, dicha isoterma se ha utilizado para la descripción de la adsorción de solutos en el suelo. Harter & Baker (1977) discutieron con detalle la historia del desarrollo de la ecuación.

La isoterma de Langmuir presupone las siguientes aproximaciones:

- Las moléculas de sorbato se retienen en centros de adsorción definidos y localizados.
- Cada centro de adsorción puede retener una sola molécula de sorbato.
- La energía de adsorción es constante a lo largo de todo el proceso, lo que implica que cada molécula de sorbato se comporta como si estuviese aislada.

Todo lo anterior conduce a la idea de la existencia de un límite superior de adsorción.

La expresión matemática de esta isoterma es (Fetter, 1993):

$$q = K_L M_L C / (1 + K_L C) \quad (2)$$

donde q es la masa adsorbida de soluto por masa de suelo en (mg/kg suelo), C es la concentración en equilibrio en la disolución (mg/l), K_L es la constante de adsorción (l/mg) y M_L es una constante empírica de saturación (mg/kg suelo).

Una de las formas linealizadas de la anterior ecuación es:

$$1/q = 1/K_L M_L C + 1/M_L \quad (3)$$

Esta ecuación se ha utilizado en numerosos estudios sobre la adsorción de fosfatos en suelos: Cole *et al.* (1953); Fried & Shapiro (1956); Olsen & Watanabe (1957); Rennie & McKercher (1959); Weir & Soper (1962); Kuo & Lotse (1972); Syers *et al.* (1973); Peña & Torrent (1984); Barrow (1978); López *et al.* (1990); Singh & Gilkes (1991); Porter & Sánchez (1992); Sanyal *et al.* (1993); Sakadevan & Bavor (1998); Cheung & Venkitachalam (2000); Abekoe & Sahrawat (2001); Hooda *et al.* (2001); Pant *et al.* (2001).

2.1.4.2.- Isoterma de Freundlich.

Freundlich, en 1926, propuso una isoterma que corresponde a un modelo en el que se supone que los centros de adsorción no son homogéneos.

La ecuación matemática de este modelo es (Fetter, 1993):

$$q = K_F C^n \quad (4)$$

donde K_F es la constante de adsorción y n es una constante empírica con valor entre 0 y 1.

La forma linealizada de la ecuación anterior es:

$$\ln(q) = \ln(K_F) + n \ln(C) \quad (5)$$

En el modelo de Freundlich la energía de adsorción disminuye exponencialmente cuando aumenta la cantidad de soluto adsorbido en la superficie de los minerales del suelo.

Son numerosos los trabajos que utilizan la isoterma de Freundlich para describir la adsorción de solutos por el suelo. Varios de estos trabajos la aplican para la adsorción de fosfatos (Barrow, 1978; Singh & Gilkes, 1991; Porter & Sánchez, 1992; Sanyal *et al.*, 1993; Cheung & Venkitachalam, 2000). Otros autores la han utilizado para estudiar distintas sustancias: los sulfatos (Bonemisza & Llanos, 1967), el cadmio (Street *et al.*, 1977), el cobre y el cinc (Sidle *et al.*, 1977) y varios pesticidas (Sánchez–Martín *et al.*, 1995; González & Ukrainczyk, 1996 y Kibe *et al.*, 2000).

2.1.4.3.- Isotherma Lineal.

La isoterma Lineal, como su nombre indica, presenta una relación lineal y directa entre la cantidad de soluto adsorbida y su concentración en equilibrio. Se describe con la ecuación:

$$q = K C \tag{6}$$

donde K es la constante de adsorción (l/kg).

2.1.4.4.- Otras isothermas.

Numerosos autores han propuesto diferentes modelos para la descripción matemática de las isothermas de adsorción. Entre tales aportaciones, merecen ser mencionadas la ecuación de Brunauer Emmett y Teller (BET), que describe el fenómeno de adsorción multicapa, la ecuación de Van der Waals (Ruthven, 1984), la isoterma de Langmuir, para superficies con diferentes lugares de adsorción, que pone de manifiesto la existencia de dos ó más tipos de lugares de adsorción, y la expresión de Tempkin, que describe un modelo en el cual la energía de adsorción disminuye linealmente cuando la cantidad del soluto adsorbido aumenta.

En la **tabla 5** se muestran de una manera resumida algunas de las ecuaciones más empleadas para describir las isothermas de adsorción.

Tabla 5.- Expresiones matemáticas de algunas isothermas utilizadas en el estudio de adsorción (Barrow, 1978).

Tempkin	$\ln (C)=K_1+ K_2 q$
Isoterma de Langmuir para superficies con diferentes lugares de adsorción.	$q = (K_1 M_1 C/1+K_1 C) + (K_2 M_2 C/1+K_2 C) + (K_n M_n C/1+K_n C)$

2.2.- TRANSPORTE DE SOLUTOS.

2.2.1.- Ecuación de transporte de solutos en medio poroso.

La distribución espacial de un soluto no volátiles reactivo y su movimiento a través del suelo están controlados por procesos hidrodinámicos de transporte de masa, que incluyen convección, difusión, dispersión y procesos químicos asociados a reacciones de diversa naturaleza (formación de complejos, reacciones ácido- base, de hidrólisis, disolución- precipitación, oxidación reducción e intercambio iónico).

** La convección.*

El transporte convectivo o flujo másico es debido al movimiento pasivo del soluto disuelto en el agua.

** La dispersión.*

La dispersión, por su parte, es debida a los mecanismos de dispersión mecánica y difusión molecular.

La dispersión mecánica hace referencia a procesos de mezcla provocados por las variaciones locales del módulo y dirección del vector velocidad, con respecto a su valor medio, debido a los diferentes tipos, tamaños y orientación de los poros.

La difusión molecular es un proceso debido al movimiento del soluto, de zonas de alta concentración a zonas de baja concentración, como resultado del gradiente de ésta.

La ecuación de transporte unidimensional en medio poroso se obtiene a partir de la condición de continuidad de masa en un volumen elemental. El balance neto de los flujos másicos de entrada y salida debe ser igual al cambio de masa por unidad de tiempo. La ecuación resultante es:

$$\partial C_t / \partial t = - (\partial J / \partial z) - G \quad (7)$$

Donde C_t es la masa de soluto por unidad de volumen de suelo (mg/l), J es el flujo de masa total del soluto por unidad de superficie por unidad de tiempo y G es el consumo (transformación o degradación) de soluto, expresado en masa por unidad de volumen y unidad de tiempo.

$$J = J_c + J_m + J_d \quad (8)$$

Siendo J_c el flujo convectivo, J_m el flujo másico debido a la dispersión mecánica y J_d es el flujo debido a la difusión.

$$J_c = \theta u C \quad (9)$$

Donde θ es la porosidad del suelo, u la velocidad intersticial de flujo y C la concentración de soluto en el fluido.

$$J_m = -\theta D_m \partial C / \partial z \quad (10)$$

Siendo D_m el coeficiente de dispersión mecánica

$$J_d = -\theta D_h \partial C / \partial z \quad (11)$$

Siendo D_h el coeficiente de difusión en el medio poroso.

$$D = D_h + D_m \quad (12)$$

Donde D es el coeficiente de dispersión hidrodinámica, que se obtiene sumando D_h y D_m , valores todos expresados en unidad de superficie por unidad de tiempo.

Sustituyendo las ecuaciones (9), (10), (11) y (12) en la ecuación (8), se obtiene la ecuación:

$$J = -\theta D \partial C / \partial z + \theta u C \quad \partial J / \partial z = -\theta D \partial^2 C / \partial z^2 + \theta u \partial C / \partial z \quad (13)$$

Para un soluto que sufre adsorción:

$$C_t = \theta C + \rho q \quad \partial C_t / \partial t = \theta \partial C / \partial t + \rho \partial q / \partial t \quad (14)$$

Siendo q la masa de soluto por unidad de masa de sólido y ρ la densidad aparente del suelo.

Combinando las ecuaciones (13), (7) y (14), resulta:

$$\partial C / \partial t + \rho / \theta \partial q / \partial t = D \partial^2 C / \partial z^2 - u \partial C / \partial z - G / \theta \quad (15)$$

La ecuación (15) contempla, por este orden, la variación temporal de la concentración en disolución y de la masa de soluto adsorbida, el flujo por dispersión hidrodinámica, el flujo por convección y la velocidad de aparición o de desaparición del compuesto (degradación, precipitación, etc.).

En todos aquellos casos en que no haya aparición o desaparición del soluto, su término se suprime (lo que refleja de forma aproximada la mayoría de las situaciones experimentales) y la ecuación (15) se reduce a:

$$\partial C / \partial t + \rho / \theta \partial q / \partial t = D \partial^2 C / \partial z^2 - u \partial C / \partial z \quad (16)$$

Para utilizar la ecuación (16), se debe definir la evolución en el tiempo de la masa adsorbida en el sólido $\partial q / \partial t$. Para ello se han desarrollado modelos que consideran condiciones de equilibrio o de no-equilibrio, donde predominan los procesos cinéticos.

La resolución matemática de la ecuación (16) depende asimismo de la linealidad de la isoterma; en caso de isoterma no lineal, se requieren métodos numéricos para su resolución.

2.2.2.- Modelo de equilibrio local.

El modelo de equilibrio local es el modelo más simple. Asume que los fenómenos de transferencia son lo suficientemente rápidos como para admitir que, en cada punto y en cada instante, se establece el equilibrio entre las fases líquida y sólida, considerando, por lo tanto, que la adsorción es instantánea. Bajo esa condición, $q = f(C)$.

2.2.2.1.- Isoterma lineal.

Para el caso más sencillo de equilibrio local, donde la isoterma es lineal:

$$q = KC \quad \partial q / \partial t = K \partial C / \partial t \quad (17)$$

Lo que implica que la ecuación de transporte (16) se transforma en:

$$[1 + (\rho K / \theta)] \partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial z^2 - u \partial C / \partial z \quad (18)$$

Aplicada a una experiencia en columna, esta ecuación se puede expresar en términos relativos, definiendo para ello los siguientes módulos adimensionales que representan los valores relativos de diversas variables en relación con el valor de otras usadas como valor de referencia:

$$R = 1 + (\rho K / \theta) \quad (19)$$

$$T = (u t) / L \quad (20)$$

$$x = z/L \quad (21)$$

$$c = C/C_0 \quad (22)$$

$$P_e = u L / D \quad (23)$$

donde R es el factor de retraso o de retención y está relacionado con la capacidad de adsorción del soluto, T expresa la distancia recorrida por el soluto transcurrido un tiempo t referida a la longitud, L de la columna; este módulo es equivalente al volumen de agua que circula a través de los poros, x es una distancia (profundidad) relativa, referida a la longitud de la columna (L), c es el módulo de concentración relativa respecto a la concentración inicial C_0 , P_e es el módulo adimensional de Peclet, representa una medida de la incidencia de la convección frente al flujo dispersivo. Valores altos de este número reflejan poca influencia de la dispersión frente a la convección (flujo pistón), y valores bajos indican flujo disperso.

Así, la ecuación (18) puede escribirse:

$$R \partial c / \partial T = 1/P_e \partial^2 c / \partial x^2 \quad (24)$$

2.2.2.2.- Isoterma no lineal.

En el caso de isoterma de Freundlich:

$$q = K_F C^n \quad (25)$$

$$\partial q / \partial t = n K_F C^{n-1} \partial C / \partial t \quad (26)$$

$$[1 + (\rho K_F n C^{n-1} / \theta)] \partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial z^2 - u \partial C / \partial z \quad (27)$$

En caso de isoterma de tipo Langmuir:

$$q = K_L M_L C / (1 + K_L C) \quad (28)$$

$$\partial q / \partial t = [K_L M_L / (1 + K_L C)^2] \partial C / \partial t \quad (29)$$

$$[1 + (\rho K_L M_L / \theta (1 + K_L C)^2)] \partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial z^2 - u \partial C / \partial z \quad (30)$$

El modelo de equilibrio local representado por las ecuaciones (18), (27) y (30) es el modelo más simple para simular las curvas de rotura y requiere el mínimo número de parámetros para modelizar el sistema (Hatzikioseyan *et al.*, 2001):

- La densidad aparente del suelo ρ .
- Los parámetros de la isoterma de adsorción: n y K_F , en el caso de Freundlich, y M_L y K_L en el caso de Langmuir.
- El caudal del influente (Q) y la concentración inicial inyectada (C_0).
- La porosidad del lecho (θ).
- Las características geométricas de la columna, es decir, el área de la sección transversal de la columna (A) y la longitud de la columna (L), que determinan la velocidad intersticial del flujo ($u=Q/A \cdot \theta$).
- El coeficiente de dispersión hidrodinámica (D).

A pesar de la ventaja que supone la sencillez del modelo de equilibrio local, en muchos casos no resulta el más adecuado, puesto que considera la singularidad de los procesos de adsorción-desorción, condición que no siempre se cumple debido a que la presencia de histéresis implica la necesidad de emplear diferentes coeficientes para reproducir el equilibrio. Hay que añadir que el mismo modelo supone un equilibrio instantáneo durante el transporte, que asimismo puede no cumplirse. Valocchi (1985) presentó un conjunto de criterios cuantitativos para evaluar la validez de este modelo, en el caso de flujo estacionario unidimensional, a través de suelos no homogéneos, con inyección intermitente del soluto.

2.2.3.- Modelos de no equilibrio.

Para reflejar los procesos de no-equilibrio durante el transporte de soluto a través del medio poroso, hay que considerar los procesos cinéticos en la adsorción. Entre los varios modelos de no-equilibrio que han sido propuestos se comentan a continuación los dos planteamientos más extendidos en la modelización de las curvas de rotura: los modelos de dos sitios (Cameron & Klute, 1977) y de dos regiones (Van Genuchten & Wierenga, 1976).

2.2.3.1.- Modelo de dos sitios.

El modelo de dos sitios asume que la adsorción obedece a la combinación de procesos de equilibrio y cinéticos. La fase sólida del medio poroso no es homogénea, puesto que se compone de diferentes constituyentes en distintas proporciones (orgánicos, minerales, etc.), que proporcionan distintos tipos de interacciones con el soluto. Y así el modelo supone que los centros de adsorción

pueden ser divididos en dos fracciones: una fracción de puntos de adsorción en el suelo, en los que se alcanza el equilibrio instantáneamente (1), y otra fracción (2), en cuyos puntos es la cinética quien controla el proceso.

En equilibrio las masas totales adsorbidas en los sitios de tipo (1) y (2) se pueden expresar:

$$q_1 = K_1 C = F K C \quad (31)$$

$$q_2 = K_2 C = (1-F) K C \quad (32)$$

Así, en equilibrio, la masa total adsorbida (q) se obtiene sumando la correspondiente a las fracciones (q_1) y (q_2).

$$q = q_1 + q_2 \quad (33)$$

donde F es la fracción del total de sitios del tipo (1), K es la constante de adsorción y, K_1 y K_2 son las constantes de adsorción correspondientes a los sitios de tipo (1) y 2 respectivamente.

La concentración del soluto en la solución y la fase adsorbida están en equilibrio en los sitios de tipo (1), por lo que se cumple la relación:

$$\partial q_1 / \partial t = F K \partial C / \partial t \quad (34)$$

En los sitios de tipo (2), la adsorción está controlada por reacciones cinéticas reversibles de primer orden, que incluyen los procesos de transporte en el interior de los poros y la adsorción propiamente dicha.

$$\partial q_2 / \partial t = \alpha_2 [(1-F)K C - q_2] \quad (35)$$

donde α_2 es el coeficiente cinético de primer orden, de dimensiones s^{-1} .

Sustituyendo las ecuaciones (33), (34) y (35), la ecuación (16) puede escribirse:

$$[1 + (F \rho K / \theta)] \partial C / \partial t + \rho / \theta \partial q_2 / \partial t = D \partial^2 C / \partial z^2 - u \partial C / \partial z \quad (36)$$

$$\partial q_2 / \partial t = \alpha_2 [(1-F)K C - q_2] \quad (37)$$

Para expresar las ecuaciones del modelo de dos sitios en términos relativos, se utilizan, por una parte, los módulos ya definidos en las ecuaciones (19), (20), (21) y (23), cuyo carácter adimensional responde a que constituyen la expresión del valor relativo de determinadas variables (distancia, concentración, etc.) respecto a otras de las mismas dimensiones, utilizadas como

referencia (longitud de la columna, concentración inicial, etc.). Además, se utilizan los siguientes módulos, igualmente adimensionales:

$$\beta = (\theta + F \rho K) / (\theta + \rho K) \quad (38)$$

$$c_1 = C/C_0 \quad (39)$$

$$c_2 = q_2 / (1-F) K C_0 \quad (40)$$

$$w = [\alpha_2 (1-\beta) R L] / u \quad (41)$$

El módulo β , denominado coeficiente de partición, está relacionado con la fracción de puntos que están sometidos a control cinético. Si el valor de β tiende a 1, prácticamente todas las moléculas de soluto alcanzarán el equilibrio de adsorción. Si, por el contrario, el valor de β tiende a cero, se describe la situación inversa de control cinético en prácticamente la totalidad de suelo.

El módulo w , otras veces identificado con el módulo Sh , en atención a que se denomina módulo de Sherwood, da cuenta de la velocidad con la que se alcanza el equilibrio cuando éste no es instantáneo. Si w tiende a infinito, el fenómeno de no-equilibrio se minimiza y el equilibrio se establece localmente. Lo que indica, que el control cinético de los sitios de tipo (2) no es significativo independientemente de la fracción de sitios, debido a que existe una cinética de adsorción muy rápida.

c_1 , representa el módulo de concentración relativa respecto a la concentración inicial C_0 en la fase líquida.

c_2 , representa el módulo de concentración relativa adsorbida en los centros activos de tipo (2) respecto a la concentración inicial C_0 .

Con todo ello, la ecuación (16) puede expresarse en términos relativos, es decir, en forma adimensional, como sigue:

$$\beta R \partial c_1 / \partial T + (1-\beta) R \partial c_2 / \partial T = 1/P_e \cdot \partial^2 c_1 / \partial x^2 - \partial c_1 / \partial x \quad (42)$$

$$(1-\beta) R \partial c_2 / \partial T = w (c_1 - c_2) \quad (43)$$

2.2.3.2.- Modelos de dos zonas (bizonal).

Denominado también de dos regiones, este modelo es una extensión de los modelos citados por Deans (1963) y Cotas & Smith (1964) y supone que el medio fluido en la columna se divide en

dos zonas: una zona denominada móvil, a través de la cual circula el fluido, y otra denominada inmóvil, donde el fluido permanece estancado. Esta partición define a su vez la división de la fase sólida, donde se distingue una zona donde los centros de adsorción del sólido (f) estarán en contacto con la fase líquida móvil y el transporte es por convección-dispersión, mientras que en la segunda zona, fracción (1-f), lo está con la fase líquida inmóvil y el transporte del soluto desde la móvil es únicamente difusional. En este modelo se establece la existencia de transferencia de materia entre estas dos zonas (Van Genuchten & Wierenga, 1976).

Considerando que existe equilibrio entre la fase sólida y la líquida, tanto en la zona móvil (identificada con el subíndice “m”) como en la zona inmóvil (subíndice “im”), y considerando también que la adsorción es lineal ($q = K C$) e instantánea en ambas zonas, se puede escribir:

$$q = q_m + q_{im} \quad (44)$$

$$q_m = f K C_m \quad (45)$$

$$\beta q_{im} = (1-f) K C_{im} \quad (46)$$

Por otro lado, la división de la fase líquida en dos zonas hace que el sorbato se distribuya entre ellas:

$$\theta C = \theta_m C_m + \theta_{im} C_{im} \quad (47)$$

Con todo lo anterior, la ecuación (16) se transforma en:

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + \rho f K \frac{\partial C_m}{\partial t} + (1-f) \rho K \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = D \theta_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - u \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (48)$$

$$(\theta_m + \rho f K) \frac{\partial C_m}{\partial t} + [\theta_{im} + (1-f) \rho K] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = D \theta_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - u \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (49)$$

La transferencia del soluto entre las dos zonas es proporcional a la diferencia de concentraciones entre ambas y se define por la ecuación:

$$[\theta_{im} + (1-f) \rho K] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (50)$$

donde α es el coeficiente de transferencia de materia entre la región móvil y inmóvil, expresado en s^{-1} .

Para escribir en términos relativos la ecuación general de transporte de solutos, es necesario utilizar, en primer lugar los módulos adimensionales R y P_e ya definidos en las ecuaciones (19) y (23).

$$T = (u \theta_m t) / \theta L \quad (51)$$

$$c_m = C_m / C_o \quad (52)$$

$$c_{im} = C_{im} / C_o \quad (53)$$

$$w = Sh = \alpha L / \theta_m u \quad (54)$$

$$\beta = (\theta_m + f \rho K) / (\theta + \rho K) \quad (55)$$

Por su parte c_m y c_{im} representan las concentraciones relativas, respecto a la concentración inicial C_o , en la fase móvil y en la fase inmóvil, respectivamente.

Finalmente los módulos T , β y Sh equivalen a los ya definidos en el modelo de dos sitios con las ecuaciones (20), (38) y (41), respectivamente, aunque en este caso modificado con los valores de la porosidad de la zona móvil θ_m y de la porosidad total θ .

En el caso del modelo de dos zonas Si el módulo de Sherwood, w , tiende a infinito, eso significa que la velocidad de transferencia de materia entre las dos zonas del suelo móvil e inmóvil es muy elevada.

β , por su parte, está relacionado con la fracción de agua móvil e inmóvil, en el caso del modelo de dos regiones. Si su valor tiende a 1, prácticamente toda el agua será móvil. Si, por el contrario, su valor tiende a cero, se describe la situación inversa.

Con todo ello se obtienen las expresiones de la ecuación de transporte en términos relativos (adimensionales):

$$\beta R \partial c_m / \partial T + (1 - \beta) R \partial c_{im} / \partial T = 1/P_e \partial^2 c_m / \partial x^2 - \partial c_m / \partial x \quad (56)$$

$$(1 - \beta) R \partial c_{im} / \partial T = w (c_m - c_{im}) \quad (57)$$

Nkedi-Kizza *et al.* (1984) muestran que la expresión matemática adimensional del modelo de dos regiones y de dos sitios son equivalentes, por lo que son válidos los mismos métodos de

resolución, a pesar de ser diferentes la interpretación de algunos parámetros, como se ha comentado anteriormente, (Van Genuchten & Wagenet, 1989).

2.2.- SIGNIFICADO DE LAS VARIABLES.

A	Área de la sección transversal de la columna (m^2).
β	Coefficiente de partición.
C_o	Concentración inicial en el influente (mg/l).
C	Concentración de soluto en la fase líquida (mg/l).
c	Módulo de concentración relativa respecto a la concentración inicial.
C_{im}	Concentración media en la zona inmóvil (mg/l).
C_m	Concentración media en la zona móvil (mg/l).
c_{im}	Módulo de concentración relativa respecto a la concentración inicial en la fase móvil.
c_m	Módulo de concentración relativa respecto a la concentración inicial en la fase in móvil.
c_1	Módulo de concentración relativa respecto a la concentración inicial C_o .
c_2	Módulo de concentración relativa adsorbida en los sitios de tipo (2), respecto a la concentración inicial
D	Coefficiente de dispersión hidrodinámica (m^2/s).
D_h	Coefficiente de difusión del medio poroso (m^2/s).
D_m	Coefficiente de dispersión mecánica (m^2/s).
f	Fracción de la fase sólida que se encuentra en contacto directo con la fase móvil.
F	Fracción total de centros activos del tipo (1).
G	Desaparición de soluto ($mg\ l^{-1}\ s^{-1}$).
J	Flujo de masa total ($mg\ m^{-2}\ s^{-1}$)
J_c	Flujo másico convectivo ($mg\ m^{-2}\ s^{-1}$).
J_d	Flujo másico debido a la difusión ($mg\ m^{-2}\ s^{-1}$).
J_m	Flujo másico debido a la dispersión mecánica ($mg\ m^{-2}\ s^{-1}$).
K	Constante de equilibrio de adsorción (l/kg).
K_1	Constante de equilibrio de adsorción correspondiente a los sitios de tipo (1).
K_2	Constante de equilibrio de adsorción correspondiente a los sitios de tipo (2).
K_F	Constante de Freundlich (l/mg).

K_L	Constante de Langmuir (l/mg).
L	Longitud de la columna (m).
M_L	Capacidad máxima de adsorción (mg/kg).
P_e	Módulo de Peclet.
Q	Caudal del Influyente (m^3/s).
q	Masa adsorbida (mg/kg).
q_1	Masa de soluto adsorbida en los sitios de tipo (1) (mg/kg).
q_2	Masa de soluto adsorbida en los sitios de tipo (2) (mg/kg).
q_m	Masa de soluto adsorbida en la fase móvil (mg/kg).
q_{im}	Masa de soluto adsorbida en la fase inmóvil (mg/kg).
R	Coefficiente de retención o de retardo.
$Sh = w$	Módulo de Sherwood.
t	Tiempo (s).
T	Módulo adimensional de volumen de poros.
u	Velocidad intersticial del flujo ($m s^{-1}$).
x	Distancia relativa, referida a la longitud de la columna (L).
z	Profundidad (m).
α	Coefficiente de transferencia de materia región móvil-inmóvil (s^{-1}).
θ	Porosidad total del lecho.
ρ	Densidad del lecho (kg/m^3).
α_2	Coefficiente cinético de primer orden (s^{-1}).
θ_{im}	Porosidad asociada a la zona inmóvil.
θ_m	Porosidad asociada a la zona móvil.

3.- MATERIAL Y MÉTODOS

3.1.- CARACTERIZACIÓN DEL SUELO.

Para el estudio se utilizó un suelo característico de la Vega de Granada (**figura 9**). La muestra de suelo se tomó en el horizonte correspondiente a los primeros 25 cm. Una vez en el laboratorio, se secó al aire y posteriormente fue triturada y pasada por un tamiz de 2 mm de malla.

Los elementos gruesos superiores a 2 mm (grava) se lavaron con agua, se dejaron secar a continuación temperatura ambiente y finalmente fueron pesados. A continuación se procedió al estudio de las propiedades fundamentales del suelo, principalmente las relacionadas con los procesos de adsorción y transporte.

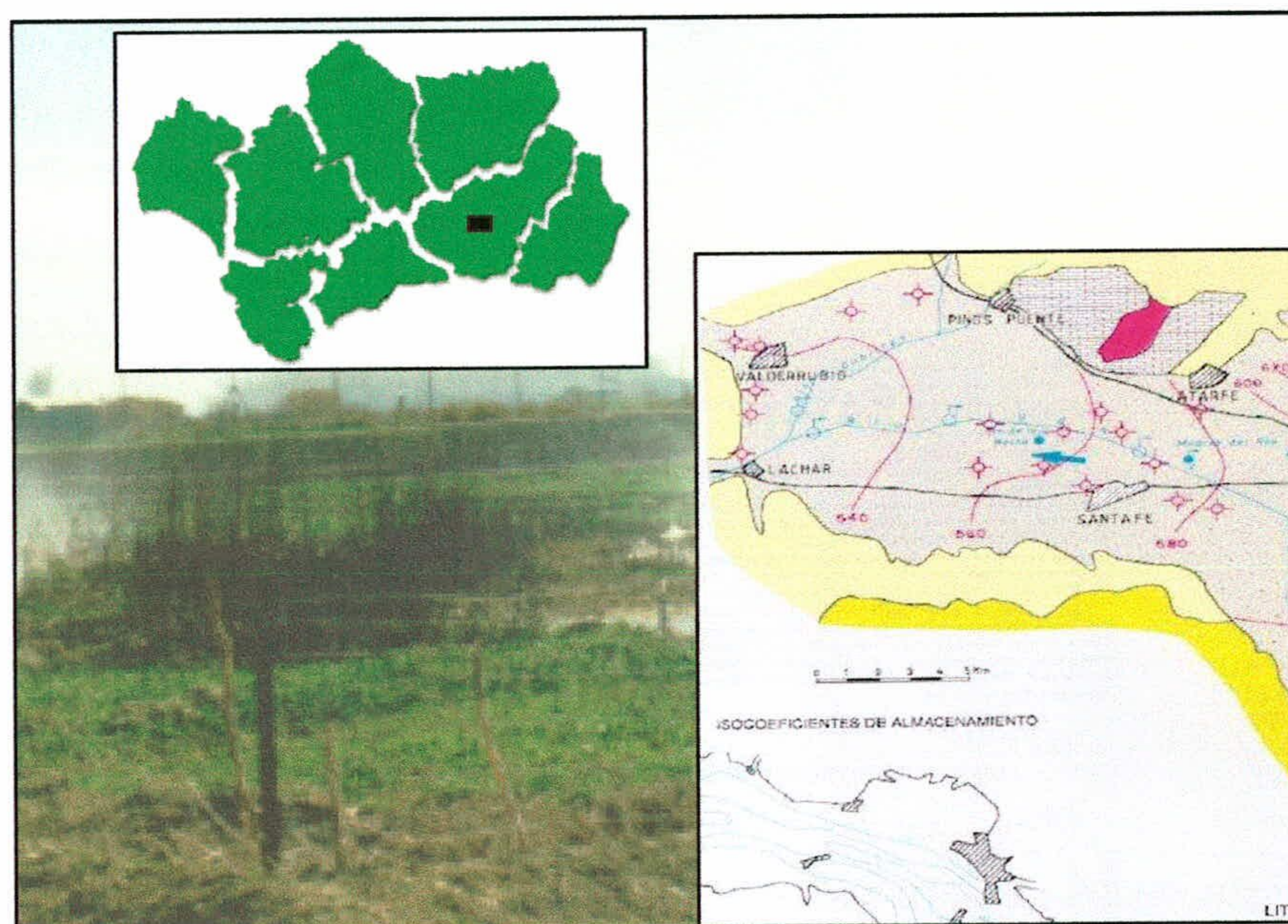


Figura 9.- Localización de la zona de muestreo.

3.1.1.- Propiedades físicas.

3.1.1.1.- Textura: (Robinson, 1922).

El análisis granulométrico requiere, como paso previo, lograr la individualidad de las partículas elementales. Para conseguirlo, es necesario llevar a cabo las siguientes tareas:

* Destrucción de agentes cementantes: Dado que la materia orgánica es el principal agente cementante, es necesaria su destrucción para individualizar las partículas minerales, lo que se consigue mediante su oxidación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- Se pesan 20 g de muestra, previamente tamizada a 2 mm y secada al aire, y se introducen en un vaso de 1000 ml.

- Se añaden 200 ml de agua y 50 ml de H_2O_2 al 33% (p/v); se agita la mezcla y se deja reaccionar durante 8 horas

- Transcurridas 8 horas, la mezcla se calienta a $80^\circ C$ en placa calefactora, hasta evaporar el líquido por desecación.

* Dispersión de la muestra: La dispersión se lleva a cabo combinando métodos mecánicos (agitación) y métodos químicos, para lo que se utiliza como dispersante hexametáfosfato sódico ($NaPO_3$)₆ al 10%. Se efectúan las siguientes operaciones:

- Se trata con agua el residuo seco resultante de la etapa anterior, lavando repetidamente las paredes del vaso de precipitado, con objeto de recuperar todas las partículas adheridas al mismo.

- Se trasvasa todo el contenido del vaso a un frasco de 1000 ml, con la ayuda de un embudo, y se le añaden 25 ml de ($NaPO_3$)₆.

- Se agita mecánicamente durante 8 horas.

* Clasificación de fracciones: Una vez dispersas las partículas, se procede a su separación en función del tamaño. Para ello se ha usado un método que se basa en la velocidad de sedimentación. De acuerdo con la ley de Stokes (régimen laminar), la velocidad estacionaria de caída de un sólido esférico en el seno de un fluido depende de su tamaño, según la expresión:

$$V_\infty = \frac{g (\rho_p - \rho) D_p^2}{18 \mu} \quad (58)$$

donde V_∞ es la velocidad estacionaria de caída ($cm s^{-1}$), g es la aceleración de la gravedad ($cm s^{-2}$), ρ_p es la densidad de la partícula ($g cm^{-3}$), ρ es la densidad del fluido ($g cm^{-3}$), D_p es el diámetro de la partícula (cm) y μ es la viscosidad dinámica del fluido (poises).

La técnica se basa en tomar alícuotas de la suspensión a diferentes tiempos y profundidades, permitiendo la recogida de todas las fracciones: las arcillas y los limos, que se determinan por pesada de los alícuotas, y las arenas por tamizado posterior.

El procedimiento consiste, una vez dispersa la muestra, en trasvasar todo el contenido del frasco a probetas con tapón, enrasar a 1000 ml y dejar que se estabilice la temperatura durante una hora.

- Se mide la temperatura de la suspensión y, de acuerdo con ella y según la tabla de Stokes (**tabla 6**), se determina el tiempo adecuado de sedimentación para realizar las extracciones (**figura 10**) con la pipeta de Robinson (20 ml en cada una), a una profundidad constante, marcada en la pipeta (10 cm). Así, en primer lugar se extraen limos finos + limos gruesos + arcillas (<50 μm), en segundo lugar limos finos + arcillas (<20 μm), y por último arcillas (<2 μm). Las alícuotas de la suspensión se recogen en una serie de crisoles tarados.

- Se secan los crisoles en estufa a 110 °C durante 24 horas y después se pesan en una balanza de precisión.

- Por otra parte, se vierte todo el contenido de las probetas en un tamiz cuya luz de malla corresponda con el límite inferior de tamaño de las arenas (50 μm), lavando perfectamente de tal manera que en el tamiz sólo quede arena.

- Se pasan las arenas a una cápsula grande, previamente tarada, y se secan en la estufa a 110°C.

- Una vez secas las arenas, se tamizan mecánicamente a través de una columna de tamices, con objeto de separar las arenas según las diferentes fracciones. Las arenas retenidas en cada uno de los tamices se recogen en crisoles previamente tarados y se pesan.

* Cuantificación de las distintas fracciones:

- Porcentaje de los limos gruesos (LG) (20 -50 μm) en el peso total de la muestra:

$$\text{LG} = \frac{[(F_1 - \text{Ph}) \times 50] - [(F_2 - \text{Ph}) \times 50]}{m} \times 100 \quad (59)$$

- Porcentaje de los limos finos (LF) (2 - 20 μm) en el peso total de muestra:

$$\text{LF} = \frac{[(F_2 - \text{Ph}) \times 50] - [(F_3 - \text{Ph}) \times 50]}{m} \times 100 \quad (60)$$

3.- MATERIAL Y MÉTODOS

- Porcentaje de las arcillas (AR) ($< 2\mu\text{m}$) en el peso total de la muestra:

$$AR = \frac{(F_3 - Ph) \times 50}{m} \times 100 \quad (61)$$

- Porcentaje de las arenas totales (A) ($> 50 \mu\text{m}$) en el peso total de la muestra:

$$A = \frac{F_4}{m} \times 100 \quad (62)$$

donde **m** es el peso de suelo secado al aire, exento de materia orgánica (g), **Ph** es el peso de hexametáfosfato en alícuota (g), **F₁** = LG + LF + AR, **F₂** = LF + AR, **F₃** es la fracción de las arcillas (g) y **F₄** es la fracción de arenas (g).

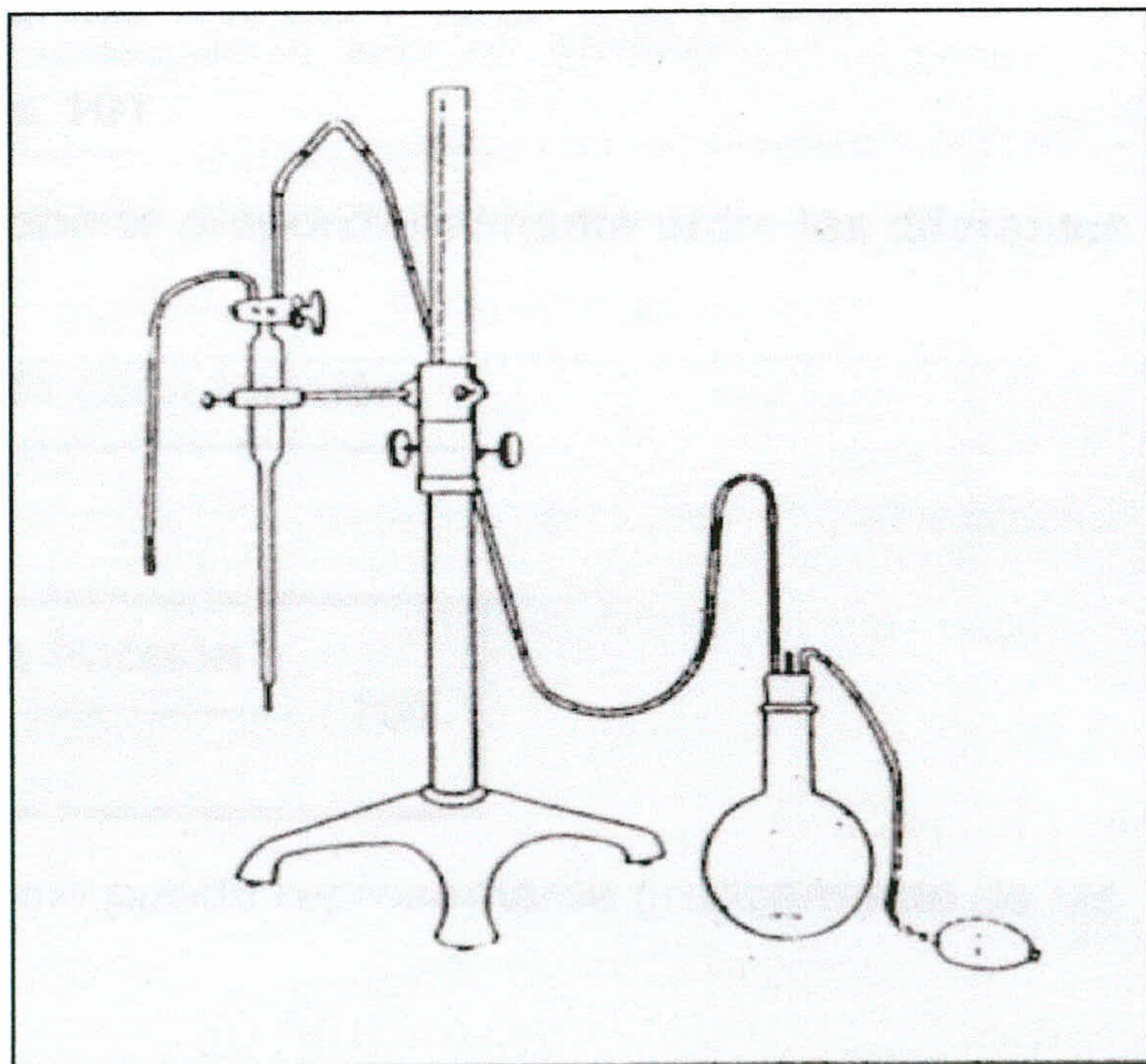


Figura 10.- Pipeta de Robinson.

Tabla 6.- Velocidad de sedimentación, según la Ley de Stokes.

T (°C)	< 50µm F ₁ (g)		< 20µm F ₂ (g)		< 2 µm F ₃ (g)	
	Profundidad de pipeteo		Profundidad de pipeteo		Profundidad de pipeteo	
	10 cm	20 cm	10 cm	20 cm	10 cm	20 cm
10	0h00'58''	0h01'56''	0h06'04''	0h12'08''	10h06'19''	20h12'38''
11	0h00'57''	0h01'53''	0h05'54''	0h11'47''	9h49'35''	19h39'10''
12	0h00'55''	0h01'50''	0h05'44''	0h11'27''	9h32'51''	19h05'41''
13	0h00'54''	0h01'47''	0h05'34''	0h11'09''	9h17'30''	18h34'60''
14	0h00'52''	0h01'44''	0h05'25''	0h10'51''	9h02'09''	18h04'18''
15	0h00'51''	0h01'41''	0h05'17''	0h10'34''	8h48'11''	17h36'23''
16	0h00'49''	0h01'39''	0h05'09''	0h10'17''	8h34'14''	17h08'27''
17	0h00'48''	0h01'36''	0h05'01''	0h10'01''	8h21'12''	16h42'23''
18	0h00'47''	0h01'38''	0h04'53''	0h07'46''	8h08'10''	16h16'20''
19	0h00'46''	0h01'31''	0h04'46''	0h09'31''	7h56'03''	15h52'07''
20	0h00'45''	0h01'29''	0h04'39''	0h09'17''	7h44'24''	15h28'49''
21	0h00'44''	0h01'27''	0h04'32''	0h09'04''	7h33'11''	15h06'21''
22	0h00'42''	0h01'25''	0h04'25''	0h08'57''	7h22'25''	14h44'50''
23	0h00'41''	0h01'23''	0h04'19''	0h08'38''	7h12'01''	14h24'02''
24	0h00'41''	0h01'21''	0h04'13''	0h08'26''	7h02'03''	14h04'05''
25	0h00'40''	0h01'19''	0h04'07''	0h08'15''	6h52'24''	13h44'47''
26	0h00'39''	0h01'17''	0h04'02''	0h08'04''	6h43'07''	13h26'13''
27	0h00'38''	0h01'16''	0h03'56''	0h07'53''	6h34'09''	13h08'19''
28	0h00'37''	0h01'14''	0h03'51''	0h07'43''	6h25'29''	12h50'58''
29	0h00'36''	0h01'12''	0h03'46''	0h07'33''	6h17'08''	12h34'15''
30	0h00'35''	0h01'11''	0h03'41''	0h07'23''	6h09'03''	12h18'06''

3.1.1.2.- Densidad aparente: (Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, 1986).

Se define como la razón de la masa de suelo seco respecto al volumen del mismo en su estado natural, es decir, considerando tanto el volumen que ocupan las partículas sólidas como el que ocupan los poros.

El procedimiento consiste en recoger una muestra inalterada con un cilindro indeformable, tal como se muestra en la **figura 11**, dos o tres días después de una precipitación o riego intenso. Una vez en el laboratorio se seca en estufa a 105 °C hasta peso constante (M) y se deja enfriar en desecador para su posterior pesada.

La densidad aparente se calcula según la expresión:

$$\rho_a = M/V \quad (63)$$

donde **M** es el peso de suelo seco (g), **d** es el diámetro del cilindro (cm), **h** es la altura del cilindro (cm) y **V** es el volumen de la muestra que ocupa el cilindro (cm³), $V= 3.1416 (d/2)^2 \times h$.

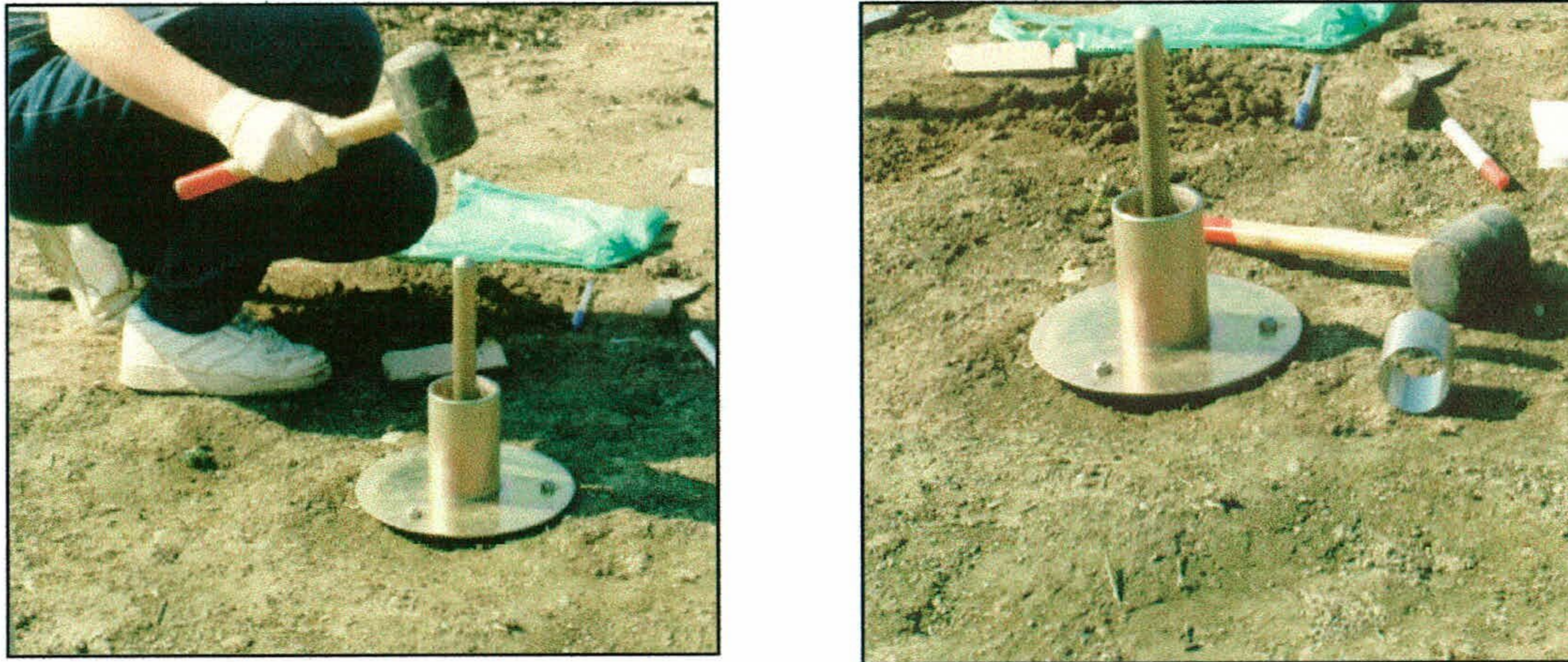


Figura 11.- Cilindro utilizado para tomar muestras de suelo inalterado para la medida de la densidad aparente.

3.1.1.3.- Densidad real: (Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, 1986).

Corresponde a la densidad de las partículas sólidas del suelo, es decir, es la masa de un suelo dividida por el volumen que ocupan sus partículas. Para su determinación se introducen en un picnómetro 50 g de suelo y se pesa todo el conjunto (P_1). A continuación se añade tolueno, aproximadamente hasta la mitad de su volumen, se introduce el picnómetro en un desecador a vacío y se aplica una presión aproximadamente 100 mm Hg inferior a la atmosférica, para facilitar la eliminación del aire que queda entre las partículas. Seguidamente, se llena el matraz con tolueno, por exceso, y se mantiene en un baño dotado de termostato a una temperatura constante de 20 °C, durante una media hora. Transcurrido este tiempo, se enrasa y se pesa (P_3). Previamente se habrá determinado el peso del picnómetro vacío (P) y el peso del picnómetro aforado enrasado con tolueno (P_2).

La densidad real se calcula a partir de la expresión:

$$\rho_r = \frac{P_1 - P}{(P_1 - P) - (P_3 - P_2)} \times \rho_t \quad (64)$$

donde ρ_t es la densidad del tolueno (g cm^{-3}), P es la tara del picnómetro (g), P_1 es el peso del picnómetro más suelo (g), P_2 es el peso del picnómetro lleno de tolueno (g) y P_3 es el peso del picnómetro más tolueno más suelo (g).

3.1.1.4.- Porosidad: (Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, 1986).

Es la relación entre el volumen de poros y el volumen total de la muestra de suelo. Se puede calcular indirectamente, a partir de los valores de la densidad aparente y de la densidad real, mediante la expresión:

$$\theta = \frac{\rho_r - \rho_a}{\rho_r} \times 100 \quad (65)$$

donde θ es la porosidad (%), ρ_r es la densidad real (g cm^{-3}) y ρ_a es la densidad aparente (g cm^{-3}).

3.1.1.5.- Curva característica.

Para establecerla, se ha utilizado el método de Richards (1945), que consiste en aplicar a la muestra previamente saturada en agua y colocada sobre una membrana porosa, una presión determinada, de tal forma que se extrae de ella toda el agua que esté retenida con un potencial matricial más bajo que la presión aplicada.

El procedimiento consiste en colocar unas arandelas sobre una membrana porosa y poner en su interior una cantidad suficiente de suelo; a continuación la muestra se satura con agua durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se introduce el conjunto (membrana, arandelas y muestra), en un recipiente a presión (**figura 12**), se regula la presión deseada y se mantiene durante un periodo de 24 a 48 horas; al cabo de ese tiempo se determina el porcentaje de humedad siguiendo el método gravimétrico descrito en el apartado (3.1.1.6- Humedad).

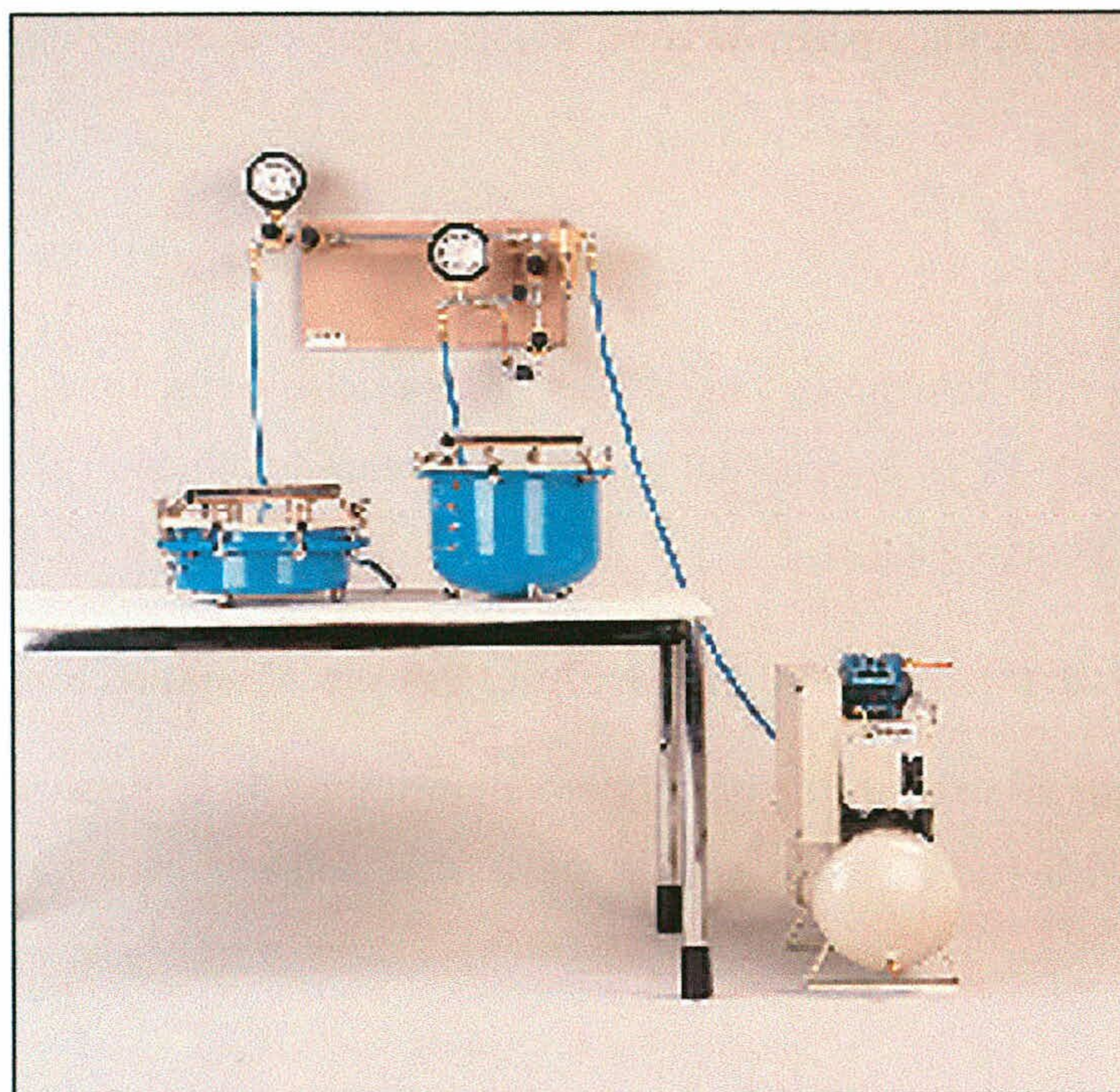


Figura 12.- Equipo de laboratorio para la determinación de la curva característica.

3.1.1.6.- Humedad: (Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, 1986).

El contenido en humedad del suelo en las condiciones del laboratorio se determina por diferencia de pesada entre una muestra de suelo antes y después de ser sometida a desecación a 105°C hasta peso constante. El porcentaje en peso de agua contenida en cien gramos de suelo seco, se halla mediante la expresión:

$$H = \frac{P_H - P_S}{P_S} \times 100 \quad (66)$$

donde H es la humedad del suelo (%), P_H es el peso del suelo húmedo (g) y P_S es el peso del suelo seco (g).

3.1.1.7.- Ensayo de permeabilidad.

La determinación de la permeabilidad se ha llevado a cabo utilizando un permeámetro de carga variable (figura 13). Se coloca la muestra en un recipiente cilíndrico y se compacta hasta

tratar de reproducir la porosidad inicial. A la parte inferior de este recipiente se conecta un tubo manométrico de vidrio, de pequeño diámetro, lleno de agua hasta un nivel inicial (h_0), que debe estar por encima del desagüe del recipiente que contiene la muestra, de modo que, iniciando el ensayo, el agua aportada por el tubo manométrico fluye a través de la muestra ensayada. Entonces se mide el descenso del nivel de agua observado en el tubo en un tiempo determinado t . La permeabilidad se calcula mediante la expresión:

$$K = 2.3 \times \frac{a \times l}{A \times t} \times \text{Log} (h_0/h) \quad (67)$$

donde K es la permeabilidad (cm/s), a la sección del tubo manométrico de vidrio (cm²), l es la altura del molde (cm), A es la sección del molde (cm²), t es el tiempo (s), h_0 es el nivel inicial del agua en tubo manométrico y h es el nivel del agua en tubo manométrico a tiempo t .

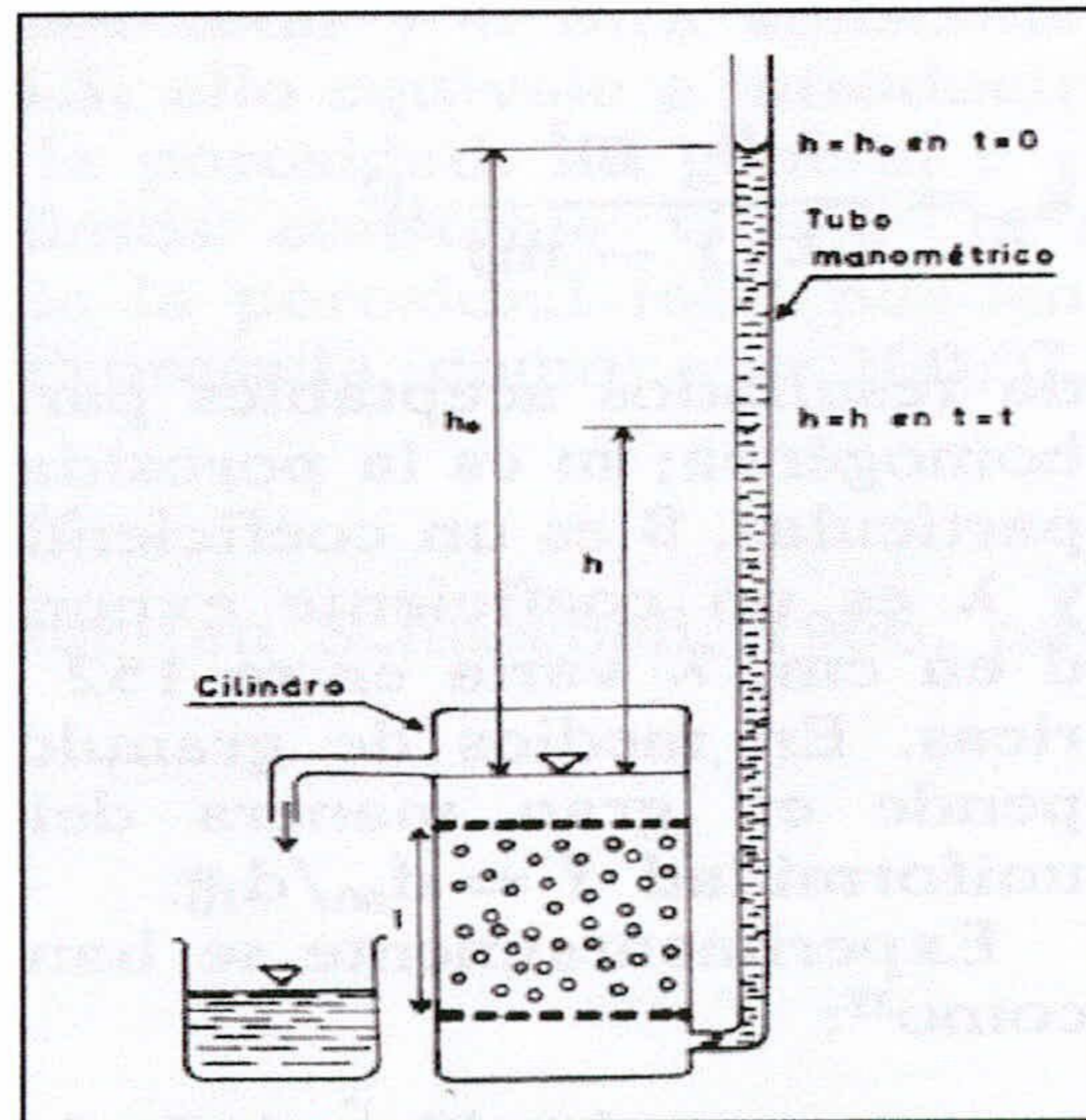


Figura 13.- Permeámetro de carga variable.

3.1.2.- Propiedades químicas.

3.1.2.1.- pH: (Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, 1986).

La determinación del pH se ha efectuado sobre cuatro suspensiones, dos de ellas de suelo en agua y otras dos de suelo en disolución de KCl 0.1 N.

Para preparar suspensiones con razones de 1:1 y 1:2.5, respectivamente, se pesan 20 g de suelo a los que se añade el volumen correspondiente de agua o de disolución de KCl 0.1 N (20 o 50 ml). Transcurrida una hora, se efectúa la medida del pH mediante un pH-metro convencional (marca WTW).

3.1.2.2.- Materia orgánica.

Se ha utilizado el método de Tyurin (1951), que es un método volumétrico de oxidoreducción por retroceso, en el que se oxida la materia orgánica del suelo, con un oxidante en exceso ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, dicromato pótasio), y posteriormente se valora la cantidad de dicromato reducido mediante sal de Mohr ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$).

El procedimiento, establecido en el método citado, consiste en pesar 0.2 g de suelo finamente molido (en un mortero de ágata), que se introducen en un matraz erlenmeyer de 100 ml. En este matraz, se añade sulfato de plata (catalizador), arena de mar (para homogeneizar la ebullición) y 10 ml de dicromato pótasio 0.4N. Se introduce el conjunto en un baño de arena. Se lleva a ebullición y se mantiene durante 5 minutos más. Con el mismo procedimiento se hace una prueba en blanco. Por último, se valora el dicromato pótasio en exceso, usando como indicador ácido fenil-antranílico y como valorante Sal de Mohr. El viraje se produce de violeta-azulado a verde.

El contenido en materia orgánica (% en peso) se calcula mediante la expresión:

$$\text{M.O (\%)} = \frac{(V_b - V) \times F \times 0.3}{m} \times F_1 \times F_2 \quad (68)$$

donde V_b es el volumen de sal de Mohr gastados en valorar el blanco (ml), V es el volumen de sal de Mohr gastados en valorar la muestra (ml), F es el factor de sal de Mohr, F_1 es el factor de corrección para calcular la cantidad de carbono orgánico, que se obtendría mediante el método de

combustión seca, teniendo en cuenta la cantidad de carbono inorgánico y orgánico ($F_1=1.17$), F_2 es el factor de Van Bemmelen. ($F_2 = 1.724$) y m es el peso de la muestra de suelo utilizada (g).

3.1.2.3.- Aniones y cationes solubles del suelo.

Los iones solubles del suelo son aquellos que se disuelven al incorporar agua al suelo seco; se miden en el extracto recogido de la pasta de saturación que se prepara añadiendo agua lentamente a la muestra de suelo, hasta que todo los poros estén llenos (Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, 1986). Para conseguirlo, se toman 200 o 300 g de muestra de suelo y se colocan en un recipiente. Se añade lentamente agua destilada, al mismo tiempo que se agita con una espátula. Cuando toda la muestra ha sido humedecida, se continúa añadiendo agua destilada, pero en fracciones cada vez más pequeñas. Una vez conseguido el estado de saturación de la muestra del suelo, el recipiente debe ser tapado y se dejará reposar durante un tiempo mínimo de 10 horas.

Para la obtención del extracto de saturación se conecta un kitasato a una bomba de vacío; sobre el kitasato se sitúa un embudo buchner (al que se le habrá colocado previamente un papel de filtro), se aplica vacío después de rellenar el embudo con una cantidad suficiente de la pasta saturada y se mantiene esta situación hasta haber obtenido suficiente volumen de extracto de saturación.

Una vez obtenido el extracto, se han determinado mediante Cromatografía iónica los aniones (cloruros, nitratos, nitritos, fosfatos y sulfatos) y los cationes (sodio, calcio, magnesio, potasio y amonio). Los resultados obtenidos se expresan en miligramos del ion por kilogramos de suelo, teniendo en cuenta la humedad de la pasta saturada preparada, que se determina mediante el método descrito en el apartado 3.1.1. 6. (Humedad).

3.1.2.4.- Nitrógeno total: (Bouat & Couzet, 1965).

El procedimiento para determinar el nitrógeno total se divide en dos etapas:

* La primera consiste en la destrucción de la materia orgánica y la transformación del nitrógeno en sales amónicas. En esta fase la materia orgánica se oxida a CO_2 y H_2O por ebullición con ácido sulfúrico concentrado, al tiempo que los citados compuestos nitrogenados se transforman en NH_4^+ al formarse $(NH_4)_2SO_4$. Para acelerar esta reacción, se emplean catalizadores (Cu, Hg, Se)

y además se añaden sales que aumenten el punto de ebullición del ácido, para evitar su evaporación.

* La segunda etapa se subdivide a su vez en dos fases: la primera consiste en hacer reaccionar el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ producido en la digestión con NaOH, para formar Na_2SO_4 y NH_3 gaseoso; este último es separado por arrastre con aire y condensación. En la segunda fase se valora el NH_3 con H_2SO_4 diluido, en presencia de un indicador adecuado.

De acuerdo con el método descrito, se colocan 2 g de suelo tamizado a un tamaño de 2 mm en un tubo de digestión, se les añade 1 g de K_2SO_4 , 10 ml de ácido sulfúrico concentrado y 1 ml de solución sulfúrica de selenio, se calienta durante 1 hora a 100°C y durante otra hora y media a 350°C . Finalizado el calentamiento, se retiran los tubos del digestor. Una vez enfriado, al tubo de digestión se le añade agua, hasta un volumen total de 25 ml, y unas gotas de fenolftaleína. A continuación, se acopla en el soporte de un destilador automático, donde se adiciona NaOH hasta el viraje del indicador a rojo y se comienza la destilación. Finalmente, en un matraz erlenmeyer de 250 ml, al cual se añaden 25 ml de ácido bórico al 4%, se recoge el destilado, que posteriormente se valora con H_2SO_4 0.005N.

El porcentaje de nitrógeno en la muestra de suelo se calcula según la expresión

$$N_T = \frac{V \times N \times F \times 14}{10 \times M} \quad (69)$$

Siendo N_T es el contenido en nitrógeno (%), V es el volumen de ácido gastado en la valoración (ml), N es la normalidad del ácido sulfúrico usado para la valoración, F es el factor de corrección del ácido sulfúrico usado para la valoración y M es el peso de la muestra (g).

3.1.2.5.- Determinación analítica del contenido en las bases y la capacidad de cambio catiónico: (Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, 1986).

La determinación de la capacidad de cambio catiónico consta de los siguientes pasos:

- Reemplazamiento completo de los cationes de cambio existentes en el suelo por otro catión.
- Eliminación del exceso por lavado.
- Desplazamiento del cation adsorbido y determinación cuantitativa del mismo.

La capacidad total de cambio catiónico representa la capacidad máxima de cationes que pueden ser adsorbidos por el complejo de cambio, expresado en meq de Na^+ adsorbido por 100 g de suelo.

3.1.2.6.- Fraccionamiento del fósforo.

3.1.2.6.1.- Fósforo inorgánico.

Se siguió el esquema de fraccionamiento (**figura 14**) del método de Prado *et al.* (1999). Así, a 0.2 g de suelo se le añaden 20 ml NaOH 1 M y se extrae durante 16 horas a temperatura ambiente en agitación continua. Del extracto resultante, 10 ml se agitan con 4 ml de HCl 3.5 M, durante 16 horas, a temperatura ambiente. El extracto resultante se filtra con filtro GF/C y se determina el contenido en fósforo de esta fracción, mediante el método de molibdato amónico descrito por Murphy & Riley (1962). Esta fracción corresponde al fósforo inorgánico ligado a metales (PINAP). El residuo que resulta del primer tratamiento se extrae con 20 ml de HCl 1 M, a temperatura ambiente, durante 16 horas. El extracto se filtra y esta fracción es la considerada como fósforo apatítico (PAP).

Los resultados de fósforo inorgánico se presentan como fósforo no apatítico y fósforo apatítico.

3.1.2.6.2.- Fósforo total.

Se calcinan 0.2 g de suelo durante 1 hora a 450 ° C y después se procede a una extracción, utilizando 3.5 M de HCl y agitando a temperatura ambiente durante 16 horas. Se mide el fósforo en el extracto utilizando el método por Murphy & Riley (1962). Esta fracción corresponde al fósforo total en el suelo.

3.1.2.6.3.- Determinación del contenido en ortofosfatos: (Murphy & Riley, 1962).

Este método se basa en la reacción del fosfato con molibdato amónico en medio ácido para dar ácido fosfomolibdico que, a su vez se reduce, con ácido ascórbico a azul de molibdeno, cuya intensidad de color es medible por espectrofotometría.

El procedimiento consiste en añadir 10 ml de reactivo especial mixto sobre 50 ml de muestra. A continuación se deja reposar de 5 a 10 min y se mide a una longitud de onda de 885 nm. El reactivo especial mixto se prepara mezclando:

-100 ml de molibdato amónico: se disuelven 3 g de $\text{Mo}_7(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua desionizada.

-250 ml de ácido sulfúrico, que se prepara disolviendo 38.88 ml de ácido sulfúrico concentrado en 250 ml de agua desionizada.

-100 ml de ácido ascórbico; se disuelven 3.85 g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ en 100 ml de agua desionizada.

-50 ml de tartrato de antimonio y potasio; se disuelven 0.068 g de $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6 \text{ SbK}$ en 50 ml de agua desionizada.

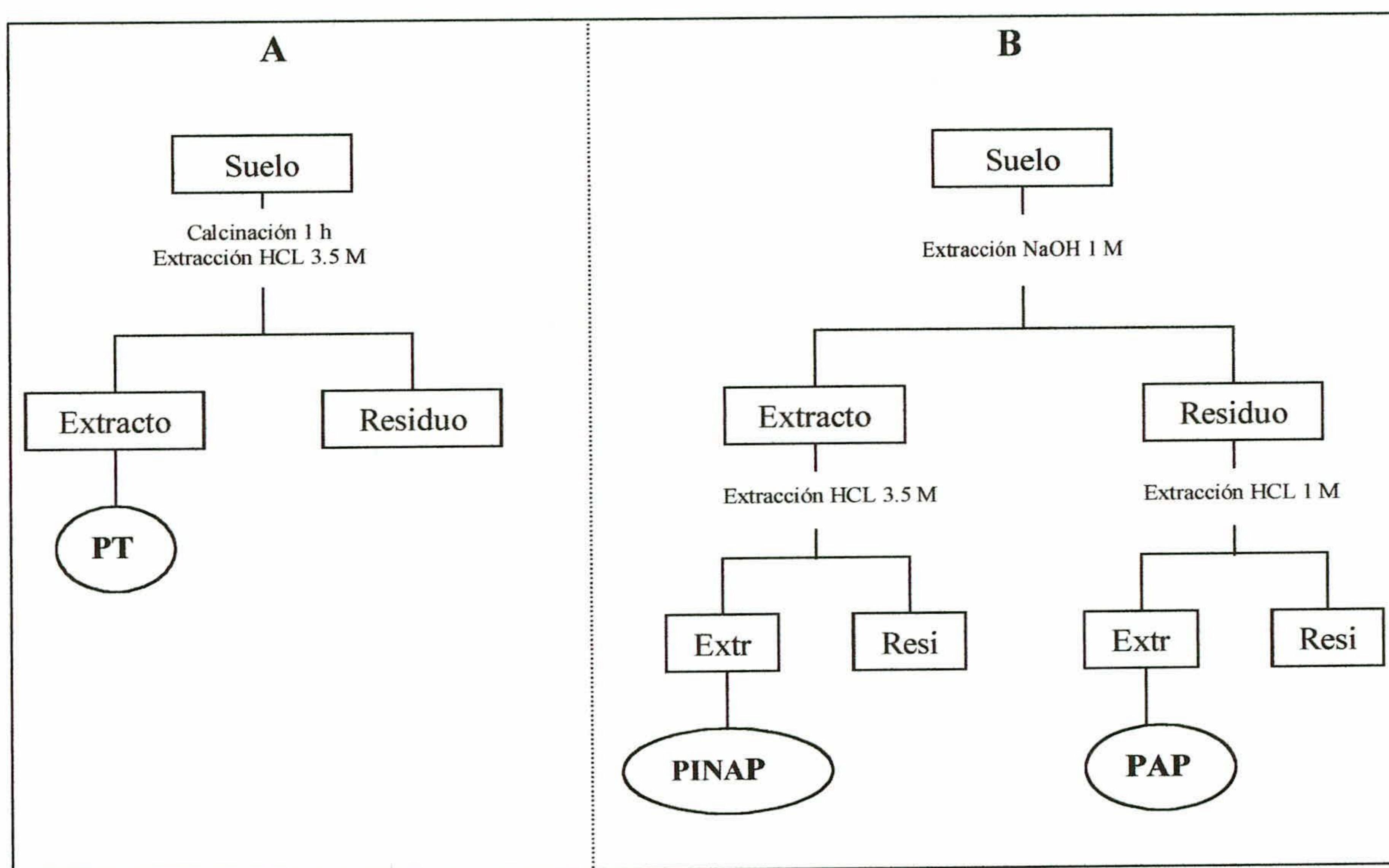


Figura 14.- Esquema seguido para el fraccionamiento del fósforo en el suelo estudiado (A.- extracción del fósforo total (PT). B.- extracción del fósforo inorgánico no apatítico (PINAP) y apatítico (PAP))

3.2.- CARACTERIZACIÓN DEL AGUA.

3.2.1.- Determinación analítica del contenido en los aniones (cloruros, sulfatos, fosfatos, nitratos y nitritos) mediante cromatografía iónica.

La determinación de los aniones (cloruros, sulfatos, fosfatos, nitratos y nitritos) se realizó mediante cromatografía iónica, empleando para ello un cromatógrafo marca DIONEX modelo DX300.

Se inyecta la muestra en una corriente de eluyente (3.5 mM Na₂CO₃/1.0 mM NaHCO₃) con un caudal de 1.3 ml/min, y la separación de los aniones se realiza a través de una columna separadora de iones Ionpac AS 14 (4 x 250 mm), compuesta por una resina pelicular intercambiadora de aniones (**figura 15**), con base de divinilbenceno. El equipo está provisto adicionalmente de precolumnas Ionpac AS (4 x 5 mm) para proteger la columna analítica. Los aniones separados en las columnas pasan a través de una supresora de membrana (AMM-II), a través de la cual pasa continuamente una solución regeneradora ácida de H₂SO₄ 100 mN. En la membrana supresora los aniones separados se transforman en su forma ácida de alta conductividad y el disolvente se convierte en ácido carbónico de baja conductividad. Los aniones separados se detectan con un detector de conductividad y compensación de temperatura de 1.3 a 2 % por grado centígrado. Dichos aniones se identifican a partir del tiempo de retención comparado con el de los patrones adecuados y la determinación cuantitativa se realiza integrando el área del pico mediante un integrador (DIONEX 4400), que recibe la señal del cromatógrafo, evalúa las áreas correspondientes y traza los cromatogramas.

En la **figura 16** se muestra, a modo de ejemplo, uno de los cromatogramas obtenidos durante el análisis de las muestras.

3.2.1.1.- Estabilización del sistema.

El caudal elegido para el eluyente se fijó en 1.3 ml / min y para la disolución de regeneración en 2.5 ml / min. El detector se ajustó a 25 µs / cm.

La línea base se traza mediante el integrador, para comprobar su estabilidad antes de proceder al análisis, y a continuación se inyecta el patrón para confirmar la estabilización del sistema.

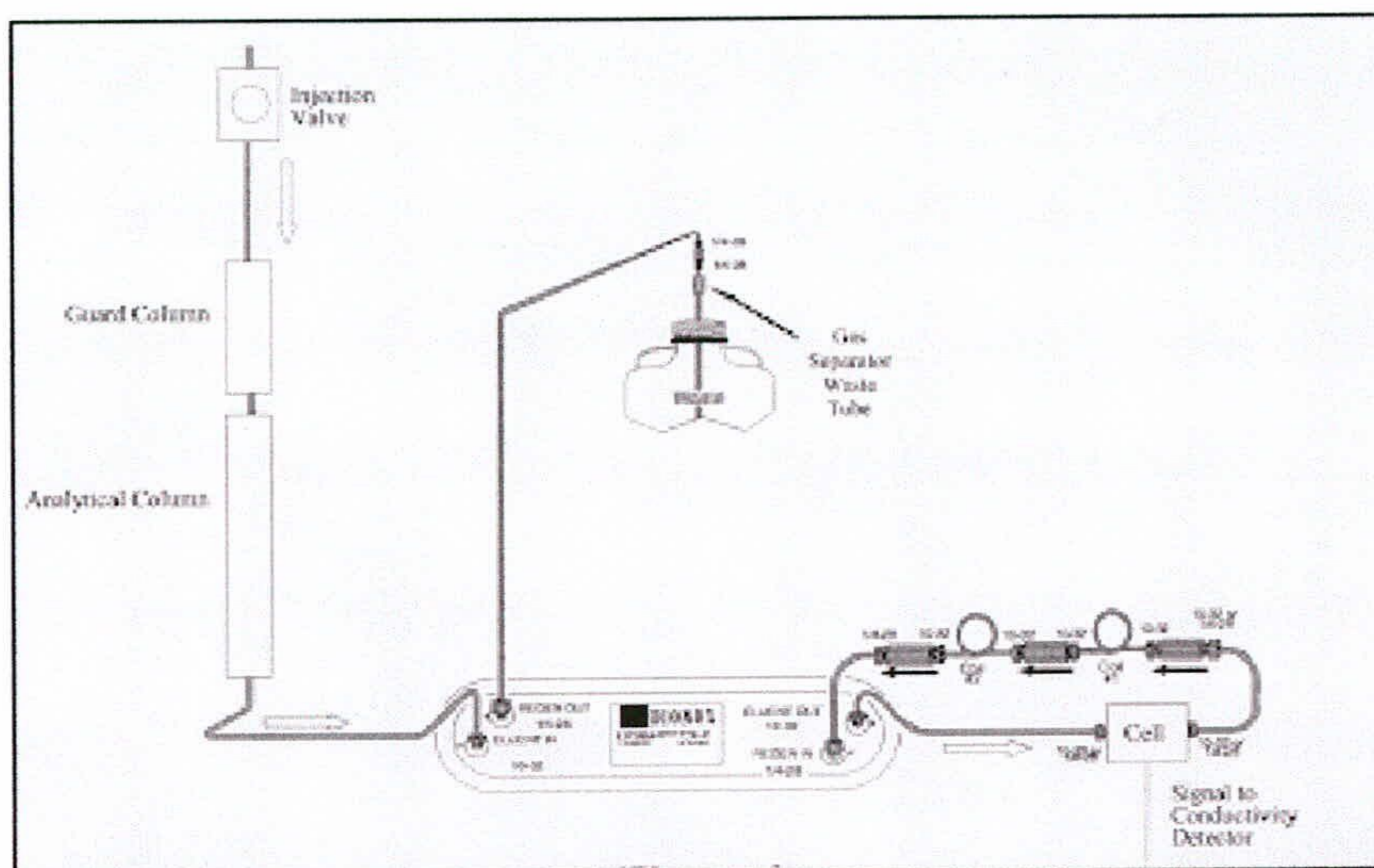


Figura 15.- Esquema de Línea de determinación de aniones en el cromatógrafo iónico (DX300).

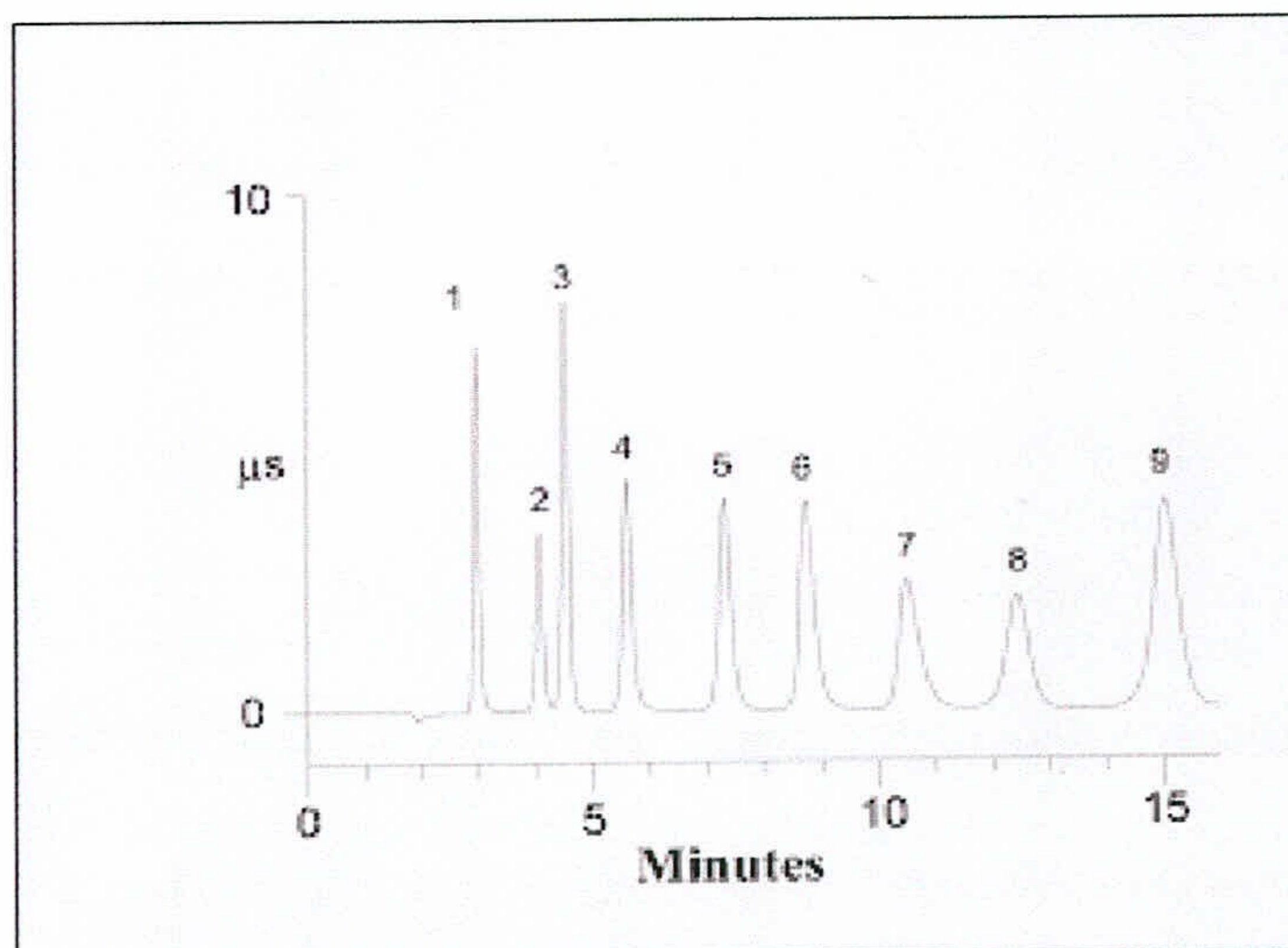


Figura 16.- Cromatograma de determinación de los aniones, 1: fluoruros, 3: cloruros, 4: nitritos, 5: bromuros, 6: nitratos, 8: fosfatos, 9: sulfatos.

3.2.1.2.- Calibración.

Con el objetivo de utilizar una calibración estándar simple, se ha comprobado previamente la linealidad de la respuesta de todos los compuestos a estudiar, para el intervalo de concentraciones de los patrones a utilizar. Así, se han ido inyectando patrones de varias concentraciones de cada ión por separado, hasta alcanzar la concentración más alta utilizada en el patrón mezcla.

Para la calibración conjunta, se preparan dos soluciones patrón, que contienen una mezcla de los iones analizar:

<u>Altas concentraciones</u>		<u>Bajas concentraciones</u>	
Cl ⁻	20 mg/l	Cl ⁻	3 mg/l
NO ₂ ⁻	5 mg/l	NO ₂ ⁻	1 mg/l
NO ₃ ⁻	10 mg/l	NO ₃ ⁻	1 mg/l
PO ₄ ³⁻	5 mg/l	PO ₄ ³⁻	1 mg/l
SO ₄ ²⁻	20 mg/l	SO ₄ ²⁻	3 mg/l

Todas las soluciones patrón se prepararon con agua desionizada, diluyendo disoluciones acuosas de 1000 mg/l de cloruros, nitratos, nitritos, fosfatos y sulfatos de calidad Merck. Una vez preparadas las soluciones patrón, se inyectan al sistema de análisis para su calibración. Este proceso se ha repetido cada 20 determinaciones y siempre que tuvo lugar un cambio del ajuste del detector o algún cambio en el sistema.

3.2.1.3.- Preparación de la muestra.

Las muestras se filtran a través de un filtro de 0.22 µm de diámetro de poro (CHROMAFILR EINMALFITA de 25 mm de diámetro), utilizando una jeringa de 10 ml de capacidad, equipada con un cono (luer). A continuación, se inyecta suficiente muestra para lavar el dosificador (loop).

3.2.1.4.- Cálculos.

Utilizando una calibración interna, el integrador facilita directamente los resultados en mg/l.

3.2.2.- Determinación analítica del contenido en cationes (sodio, amonio, potasio, calcio y magnesio) mediante cromatografía iónica.

El principio de la separación de los cationes (sodio, amonio, potasio, calcio y magnesio) es el mismo que para los aniones, aunque en este caso se utiliza una columna de separación de cationes Ionpac CS 12A (4 x 250 mm), con una fase estacionaria de grupo divinilbenceno y un grupo funcional de carboxilato. El eluyente es una solución H_2SO_4 20 mN y la supresión, a diferencia del caso de los aniones, no es química sino eléctrica, para lo que se utiliza una supresora de membrana CSRS- ultra-4 mm. Para la detección, al igual que en el caso anterior, se utiliza una célula de conductividad.

3.2.2.1.- Estabilización del sistema.

El caudal para el eluyente de cationes se fijó en 1.0 ml / min y el detector se ajustó a 1 μs / cm. La fuente de alimentación de la supresora se mantuvo a una corriente de 100 mA

Al igual que anteriormente, después de estabilizar el sistema, se inyecta un patrón, en este caso de cationes, para su comprobación.

3.2.2.2.- Calibración.

Para la calibración se preparan dos soluciones patrón que contienen:

<u>Altas concentraciones</u>		<u>Bajas concentraciones</u>	
Na^+	20 mg/l	Na^+	5 mg/l
NH_4^+	5 mg/l	NH_4^+	1 mg/l
K^+	5 mg/l	K^+	2 mg/l
Ca^{2+}	20 mg/l	Ca^{2+}	5 mg/l
Mg^{2+}	20 mg/l	Mg^{2+}	5 mg/l

Las soluciones patrón se prepararon diluyendo con agua desionizada soluciones de 1000 mg/l de sodio, amonio, potasio, calcio y magnesio, de calidad Merck

3.2.2.3.- Preparación de la muestra.

La preparación de la muestra se efectúa del mismo modo que ya se ha detallado en el apartado correspondiente a la determinación de los aniones.

3.2.2.4.- Cálculos.

Se efectúan automáticamente mediante una calibración interna.

3.2.3.- pH y Conductividad eléctrica del agua.

Se han medido con un pH-metro WTW (pH 196) y con un conductivímetro WTW (LF 537) respectivamente.

3.2.4.- Demanda bioquímica de oxígeno DBO₅ (Rodier, 1981).

Se ha utilizado el método instrumental (manométrico). Dicho método consiste en llenar, con un volumen determinado de muestra, un frasco hermético e incubarlo a 20°C, en un termostato ORI (modelo Groβes), durante 5 días, en condiciones de oscuridad. La determinación de oxígeno consumido se efectúa mediante la medida de la depresión sufrida en el interior del frasco.

El valor de la DBO₅ (en mg/l) se calcula multiplicando la lectura de la columna de mercurio al final de los 5 días por el factor de corrección correspondiente al volumen de muestra inicial.

$$\text{DBO}_5 \text{ (mg/l)} = L \times F \quad (70)$$

Siendo **L** el valor de la lectura al final de los cinco días y **F** el factor de corrección correspondiente al volumen inicial de muestra utilizado.

3.2.5.- Demanda química de oxígeno DQO: (Rodier, 1981).

La demanda química de oxígeno se determina con un método que se basa en la oxidación, con exceso de dicromato potásico, en medio ácido.

El procedimiento consiste en introducir, en un matraz aforado, 400 mg de HgSO₄ (catalizador), 10 ml de K₂Cr₂O₇ (dicromato potásico) 0.25 N, 30 ml de solución de plata preparada en ácido sulfúrico Ag₂SO₄/H₂SO₄ al 1% y 20 ml de muestra si se trata de aguas limpias.

A continuación, el matraz se somete a reflujo a 150°C durante 2 horas. Pasadas las dos horas, se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

En otro matraz se introducen 200 ml de agua destilada y 35 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado y se añade la muestra ya oxidada, se espera a que se enfríe y se adicionan 5 ó 6 gotas de ferroína. Finalmente, se valora con sal de Mohr 0.25 N hasta obtener el viraje a rojo violáceo.

Se llevan a caso las mismas operaciones con 20 ml de agua destilada utilizada como “blanco”.

La demanda química de oxígeno, expresada en miligramos de oxígeno por litro, se calcula mediante la expresión:

$$DQO = \frac{8000 \times (V_0 - V_1) \times N \times F}{V} \quad (71)$$

donde V_1 es el volumen de disolución de sulfato de hierro y de amonio necesario para la determinación (ml), V es el volumen de la muestra tomada para la determinación (ml), V_0 es el volumen de disolución de sulfato de hierro y de amonio necesario para el ensayo en blanco (ml), N es la normalidad de la sal de Mohr y F el factor de corrección de la concentración de sal de Mohr.

3.2.6.- Determinación de los contenidos en metales pesados.

La determinación de los metales pesados se efectúa mediante absorción atómica electrotrémica, debido a que esta técnica permite la cuantificación de la mayoría de elementos metálicos con sensibilidad y límites de detección de 20 a 1000 veces superiores a los de las técnicas de llama convencionales. Esas mejoras tienen su origen en el aumento del tiempo de permanencia de los átomos del estado base en el trayecto óptico, que es varias veces mayor que el de la absorción atómica con llama. Otra de las ventajas es que únicamente se necesita un pequeño volumen de muestra, tan sólo unos 20 μ l.

La espectroscopía de absorción atómica electrotrémica se basa en el mismo principio que la atomización directa a la llama, con la diferencia de que en el primer caso se utiliza un horno de grafito en lugar de una cabeza de quemador estándar. Se introduce un volumen pequeño de muestra en el tubo de grafito y la determinación se realiza en varias etapas, que se resumen en un control diseñado para conducir el tubo de grafito a través de un programa de calentamiento que proporciona suficiente energía térmica para atomizar los elementos que interesan. En primer lugar, una corriente de baja intensidad calienta el tubo para secar la muestra; en una segunda etapa de carbonización, se destruye la materia orgánica y se volatilizan otros compuestos de la matriz a una temperatura intermedia. Por último, una corriente de elevada intensidad calienta el tubo y atomiza el elemento, cuya concentración se determina en una atmósfera inerte. Se suelen incluir otras etapas

auxiliares en el secado y la carbonización, para limpiar y enfriar el tubo entre las diferentes muestras. El vapor atómico elemental resultante absorbe la radiación emitida por la fuente (lámpara de electrodo hueco). Un detector fotoeléctrico mide la intensidad de la radiación transmitida, que es inversamente proporcional a la cantidad de átomos elementales en el trayecto óptico, en un intervalo determinado.

Las determinaciones están sometidas a interferencias derivadas de la absorción molecular y de efectos químicos y de matriz. No obstante, las interferencias moleculares se compensan utilizando técnicas de corrección de fondo (en este caso se utiliza efecto Zeeman). Por su parte, las interferencias debidas a efectos químicos y de matriz se reducen al mínimo utilizando modificadores de matriz, añadiendo Magnesio, Paladio o fosfato amónico a la muestra; algunos modificadores reducen la volatilidad del elemento a analizar.

Se utiliza el argón como gas de purga para reducir al mínimo la oxidación del tubo de grafito y para evitar la formación de óxidos metálicos.

3.2.6.1.- Ajuste del sistema.

Hay que comprobar las condiciones de trabajo del equipo, lo que incluye: ajuste de la aguja de inyección, elección de la lámpara adecuada y su posterior alineación, longitud de onda, flujo del gas inerte y programa del horno de grafito (temperaturas adecuadas para el secado, la carbonización y atomización de cada elemento).

3.2.6.2.- Calibración del instrumento.

Para la calibración del instrumento, los patrones de distintas concentraciones se preparan diluyendo, con HNO₃ al 0.2 % (en agua desionizada), las soluciones concentradas de 1000 mg/l de cada elemento a analizar (calidad MERCK), con objetivo de adaptar la matriz de las soluciones patrón a las de la muestra.

Se inyecta cada solución de la curva patrón preparada por triplicado para comprobar la precisión del método.

3.2.6.3.- Análisis de las muestras.

Se procede al análisis de la muestra conservando las mismas condiciones utilizadas para la calibración del instrumento.

3.3.- EXPERIENCIAS DE LABORATORIO (METODOLOGÍA OPERATIVA).

3.3.1.- Preparación de las disoluciones.

Tanto para las experiencias de isotermas de adsorción en discontinuo como para las experiencias en columnas, las disoluciones de los compuestos estudiados (tabla 7) se han preparado con agua desionizada, para evitar fenómenos de competencia, que alteran fuertemente a las capacidades de adsorción respectivas de cada elemento individual. Sin embargo, en la bibliografía consultada se destaca la preparación de las disoluciones en una matriz de CaCl_2 de distintas concentraciones; también hay que resaltar que se encuentran diferencias en la constante del equilibrio de adsorción, dependiendo no sólo de la matriz de la disolución sino también de la sal utilizada y de su concentración.

3.3.2.- Experiencias en discontinuo (tanque).

La técnica experimental utilizada para la realización de estos experimentos se denomina en tanque discontinuo o "batch" y se basa en la agitación y mezcla con el suelo, a temperatura constante, de disoluciones de los solutos estudiados a diferentes concentraciones, con el fin de evaluar la cantidad de estos retenida sobre el mismo. Para ello, posteriormente se separan por centrifugación las fases líquida y sólida, se determina analíticamente la concentración del soluto en la fase líquida y se calcula mediante un balance de materia la que le corresponde a la fase sólida.

3.3.2.1.- Influencia de las variables experimentales.

Investigaciones previas, realizadas por varios autores, han puesto de manifiesto que diversas variables condicionan los resultados obtenidos en los estudios de cinética y equilibrio. En los siguientes epígrafes se relacionan dichas variables.

3.3.2.1.1.- *Temperatura.*

El grado de adsorción suele aumentar al disminuir la temperatura. En este trabajo se han realizado todas las isotermas a 20°C , con objeto de operar en las proximidades de la temperatura ambiente y así reproducir más adecuadamente las condiciones existentes en la naturaleza.

3.3.2.1.2.- Relación suelo-disolución.

Son numerosos los trabajos anteriores en los que se observa que la capacidad de adsorción aumenta al disminuir la relación suelo/disolución. En lo que se refiere a la adsorción del fosfato se pronuncian en tal sentido Fordham (1963), Barrow *et al.* (1965), White (1966), Hope & Syers (1976), Barrow & Shaw (1979), etc. Por lo contrario Nair *et al.* (1984) concluyeron que en la capacidad de adsorción tiene más influencia el catión que constituye la disolución que la relación suelo/disolución.

En la investigación que se presenta en esta Memoria se han utilizado varios valores diferentes de la relación suelo/disolución, que se han elegido entre los más comunes utilizados en trabajos previos de otros autores.

3.3.2.1.3.- pH.

El proceso de adsorción está fuertemente condicionado por el pH, como consecuencia de que la carga de la materia orgánica y las arcillas del suelo dependen del pH del mismo. En la investigación que aquí se describe se ha medido el pH inicial y final de las mezclas de los suelos con las disoluciones de los distintos solutos estudiados.

3.3.2.2.- Determinación del tiempo de equilibrio (cinética).

Con el objetivo de determinar el tiempo mínimo necesario para alcanzar el equilibrio en las condiciones operativas, se realizó una serie de experimentos previos a los de obtención de la isoterma de equilibrio, utilizando varias concentraciones iniciales de los compuestos estudiados.

Para ello se prepararon una serie de matraces erlenmeyer de 250 ml etiquetados conteniendo cada uno una cantidad de suelo y de disolución acuosa preparada de la concentración elegida (ver **tabla 7**). Después de agitar mecánicamente los erlenmeyer, en un agitador orbital termostatzado GALLENKAMP a 150 r.p.m. y a temperatura de 20°C durante distintos tiempos, se separó la fase sólida de la líquida, por centrifugación (BECKMAN AVANTI.J-25, Rotor JA-25.50 y JA-14) a 5000 r.p.m. durante 20 minutos, el sobrenadante se filtró con filtro de fibra de vidrio GF6 (SCHLEICHER & SCHUELL) se recogió en un frasco de vidrio etiquetado, para su posterior análisis.

Este proceso se repitió para cada uno de los solutos estudiado y se obtuvieron así, tras el análisis, las curvas de la evolución de la cantidad adsorbida por unidad de masa de suelo frente al

tiempo, y así se determinó el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio entre el suelo y la disolución.

3.3.2.3.- Determinación del equilibrio de adsorción (isoterma).

Se agitó a una temperatura de 20°C, una cantidad determinada de suelo con un volumen de disolución de la concentración elegida (**tabla 7**). Se estudiaron concentraciones crecientes de los distintos solutos, en matraces de 250 ml de capacidad, etiquetados convenientemente. Transcurrido el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, se separaron las fracciones sólidas y líquidas por centrifugación, estas últimas se filtraron y se recogieron en unos frascos etiquetados para su análisis, que debe ser realizado en el menor intervalo de tiempo posible.

Adicionalmente, se realizó como referencia un ensayo agitando el suelo con agua desionizada, determinando así la cantidad extraíble del soluto que se encontraba inicialmente en el suelo estudiado.

Tabla 7.- Condiciones operativas utilizadas en la experiencias en discontinuo para cada unos de los compuestos estudiados. Todas las sales utilizadas fueron del tipo “calidad para análisis” PANREAC.

Soluto	Sal utilizada	Suelo-Disolución (g-ml)	Concentración inicial (mg /l)	Tiempo de agitación (h)
Amonio	NH ₄ Cl	1 – 10	11.9, 23.8, 48, 59.5 y 119	0.25, 0.5, 1, 22.5, 23.5 y 25.5
Potasio	KCl	1 – 40	2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 500	0.5, 1, 2 y 3
Fosfatos	KH ₂ PO ₄	1 – 10	10, 15, 20, 30, 35, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 130 y 150	0.5, 2, 4, 6, 12, 24 y 48
Sulfatos	K ₂ SO ₄	1- 5	0, 30, 60, 90, 120, 150, 200, 300, 400, 500 y 600	1, 2, 3, 24, 50 y 73
Nitratos	NO ₃ Na	5 – 50	0, 5, 10, 15, 20, 30, 40 y 50	6, 13, 24 y 70

3.3.2.4.- Análisis de las muestras.

Para el análisis de los iones fosfatos, nitratos, sulfatos, amonio y potasio se utilizó la cromatografía iónica DIONEX (DX-300), en las condiciones de análisis especificadas anteriormente en el capítulo 3.2. (Caracterización del agua).

3.3.2.5.- Cálculos para el desarrollo de las isotermas.

Se efectúa un balance de materia al compuesto introducido, del que resulta:

$$q = \frac{V}{m} (C_o - C_e) + q_o \quad (72)$$

donde q es la cantidad del soluto o ión retenido por el suelo (mg/kg), V es el volumen de la disolución utilizado para obtener la isoterma (l), m es el peso del suelo utilizado en las experiencias de la isoterma (kg), C_o es la concentración inicial del soluto en disolución (mg/l), C_e es la concentración en equilibrio en la disolución (mg/l) y q_o es la cantidad inicial de soluto presente en el suelo (mg/kg), determinado mediante sucesivos lavados del suelo estudiado con agua destilada.

Una vez calculadas las diferentes concentraciones indicadas, se trazan las isotermas correspondientes a cada soluto, representando la cantidad del mismo retenido por el suelo (q) frente a la concentración en equilibrio en la disolución (C_e)

Los resultados experimentales obtenidos se ajustan utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich linealizados. El análisis de regresión lineal se ha realizado utilizando las funciones estadísticas incluidas en el programa EXCEL

3.3.2.6.- Condiciones operativas.

Las condiciones operativas utilizadas para cada uno de los solutos estudiados en los ensayos discontinuos para la obtención de los tiempos de equilibrio de adsorción y las isotermas se recogen en la **tabla 7**.

3.3.3.- Experiencias en flujo continuo (columnas).

3.3.3.1.- Instalación experimental de los ensayos en continuo (columnas).

3.3.3.1.1.- Experiencias de adsorción.

La instalación experimental utilizada consta de una bomba peristáltica (WATSON MARLOW), ajustable a caudales de 1 a 10 ml/h. En condiciones de lecho saturado (L.S), como se muestra en la **figura 17**, la salida de la bomba fue conectada a la parte inferior de la columna (sentido ascendente), mientras que en condiciones de lecho no saturado (L.N.S), como se muestra en la **figura 18**, la salida de la bomba fue conectada a la parte superior de la columna, lo que representa más adecuadamente las condiciones de campo donde el flujo es descendente. El influente es una disolución acuosa de los solutos estudiados (se utilizan disoluciones de distintas

concentraciones de cada uno de los solutos, que se prepararon según se indica en el apartado 3.3.1.-Preparación de las disoluciones). La disolución está contenida en un recipiente donde está sumergido el tubo de succión de la entrada de la bomba. Las muestras del efluente se recogen a intervalos regulares de tiempo, con la ayuda de un colector automático que se programa previamente (L.S) o un frasco colector (L.N.S), y se almacenan en unos frascos etiquetados convenientemente, que después se analizan.

La representación gráfica de los resultados experimentales constituye la curva de rotura de adsorción para cada soluto estudiado (**figura 19**).

Tanto el intervalo de tiempo de recogida de las muestras como el de la duración de las experiencias en columna se estiman de forma aproximada a partir de los resultados obtenidos en las experiencias en tanque realizadas previamente.

La instalación se ubicó en una habitación climatizada a 20° C, para poder realizar comparaciones directas con los coeficientes determinados con las experiencias en discontinuo.

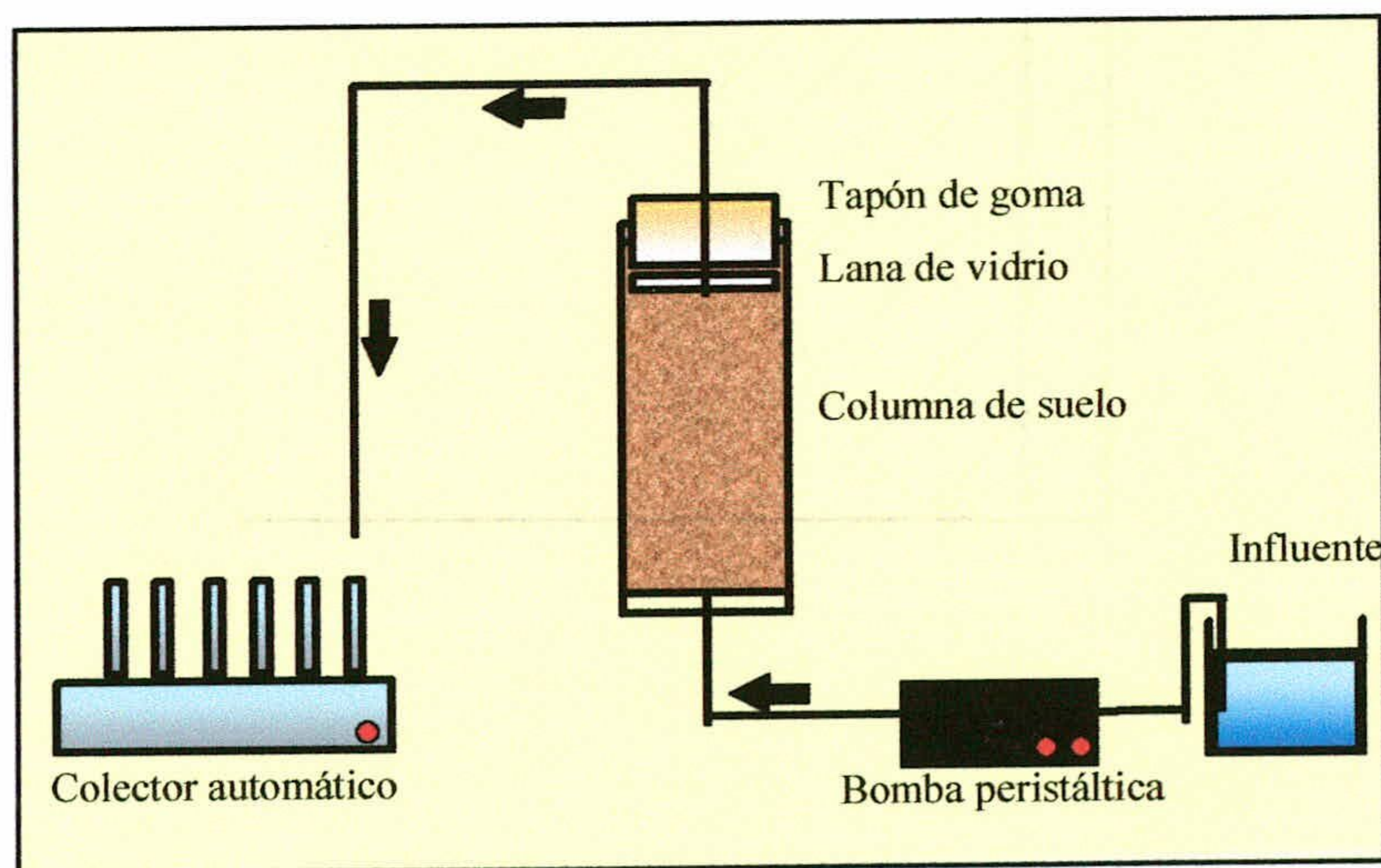


Figura 17.- Montaje utilizado para la realización de las experiencias en columna en lecho saturado.

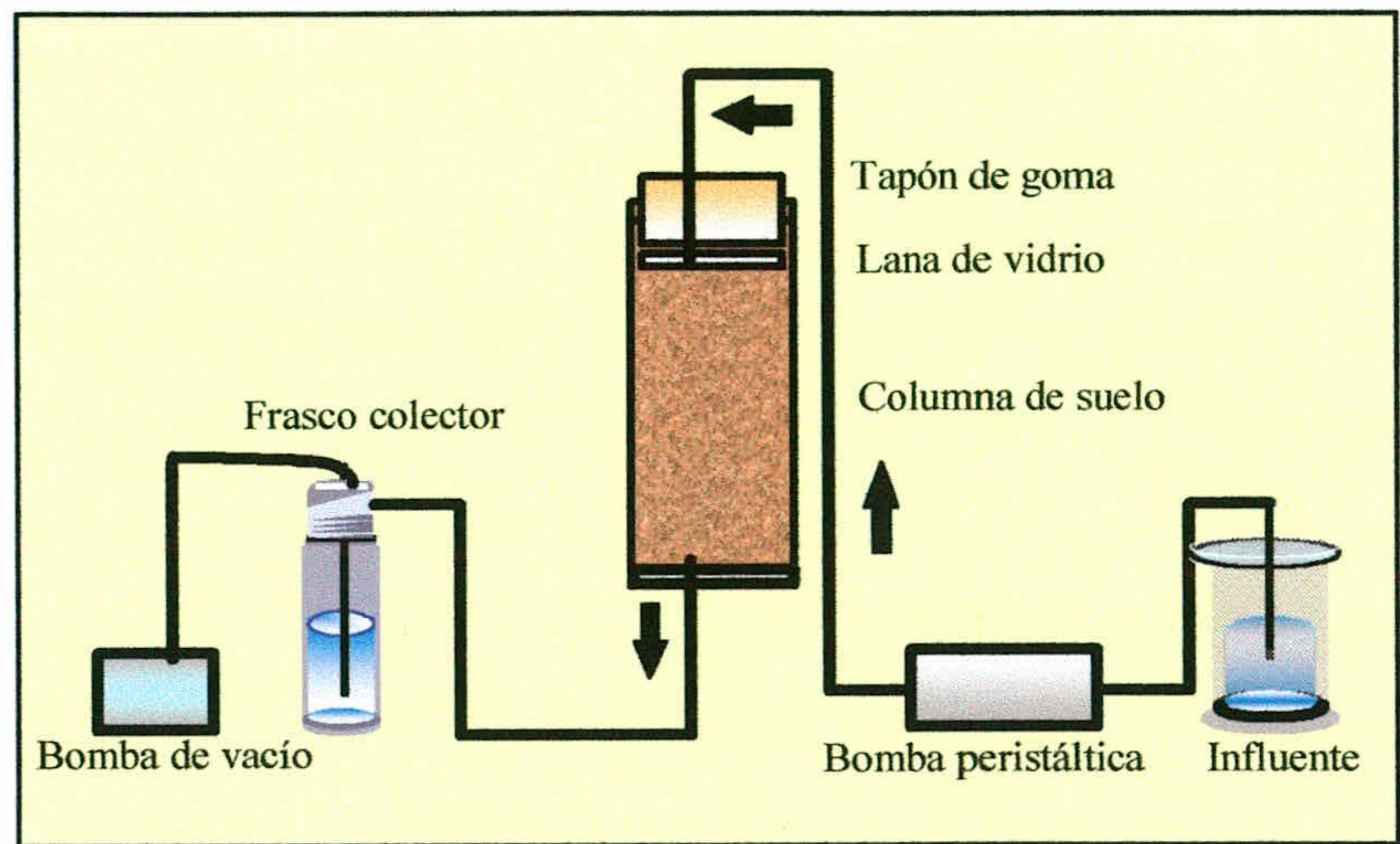


Figura 18.- Montaje utilizado para la realización de las experiencias en columna en lecho no saturado.

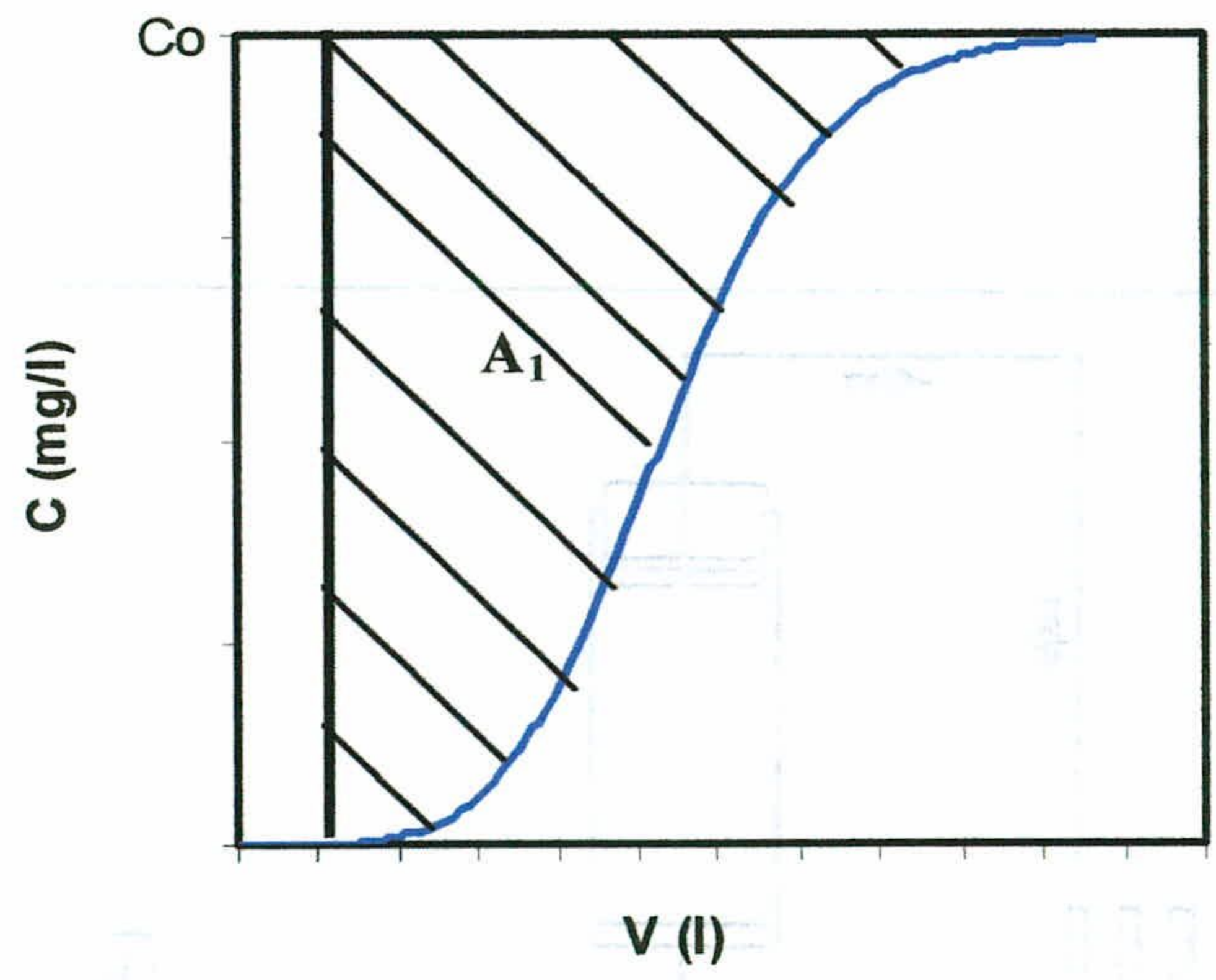


Figura 19.- Curva de rotura.

3.3.3.1.2.- Experiencias de desorción.

Para realizar las experiencias de desorción en columna es necesario partir de un suelo que ha alcanzado previamente el equilibrio de adsorción. Para ello, una vez alcanzada una concentración constante del efluente de la columna en las experiencias de adsorción en continuo, es decir, una vez finalizada cada una de las curvas de rotura correspondiente a cada uno de los distintos compuestos

estudiados, se sustituye el influente que contiene el soluto por una disolución de agua destilada; de este modo se obtiene la curva de desorción que representa como el contaminante retenido anteriormente se va desorbiendo del suelo.

Así, lógicamente, en estas experiencias de desorción se utiliza la misma instalación experimental y los mismos caudales que en las experiencias de adsorción realizadas previamente.

3.3.3.2.- Empaquetamiento de las columnas.

El primer paso en el procedimiento de las experiencias en flujo consiste en la preparación del lecho de suelo en la columna. Este proceso es de gran importancia ya que de él depende la existencia de flujos preferenciales en el interior del lecho, que conducen a resultados no fiables y que se traducen en coeficientes de adsorción menores al valor real. Para ello, se ha utilizado el suelo previamente seco al aire y tamizado a 2 mm que se compacta con una varilla metálica en varias etapas para obtener una densidad uniforme a lo largo de todo el lecho e igual a la densidad aparente medida en el campo para el suelo estudiado (1.39 g/cm^3). Las dimensiones de las columnas utilizadas se recogen en la **tabla 8**.

Tabla 8.- Características de las columnas utilizadas para los ensayos de adsorción.

Características de las columnas utilizadas	Lecho saturado	Lecho no saturado
Diámetro interno (mm)	290	300
Altura de la columna (mm)	400	500

3.3.3.3.- Coeficiente de dispersión hidrodinámica.

Se determina eluyendo a través del lecho de suelo, preparado según se indica en el apartado anterior (3.3.3.2.- Empaquetamiento de las columnas), una sustancia que no sea retenida por el mismo. Los resultados obtenidos por otros investigadores en trabajos previos indican que se pueden utilizar como trazadores, entre otros, el agua tritiada, el ion litio (Li^+), el ion cloruro (Cl^-), etc. En este trabajo se ha utilizado como trazador el ion Bromuro (Br^-). Su elección se debe a su ausencia en el suelo estudiado y a la posibilidad de su determinación con los equipos disponibles. A partir del análisis matemático de las curvas de rotura del trazador, se determina el coeficiente de dispersión correspondiente.

3.3.3.4.- Análisis de las muestras.

Para el análisis de las muestras tomadas a la salida de las columnas se han utilizado los mismos procedimientos explicados en el apartado (3.3.2.- Experiencias en discontinuo).

3.3.3.5.- Cálculo del equilibrio de adsorción a partir de las curvas de rotura.

A partir de las curvas de rotura se puede determinar la cantidad de soluto adsorbido, mediante la integración del área (A_1) comprendida a partir de 1 volumen de poro entre la línea correspondiente a la curva experimental del efluente y la línea correspondiente a la concentración del influente (C_0). El valor calculado corresponde a la cantidad de soluto adsorbido en el suelo (**figura 19**).

El cociente entre el área calculada (mg) y la masa de suelo que forma el lecho (g) es la cantidad relativa adsorbida (q). Conocido este valor y la concentración del efluente (C_e), es posible determinar la relación $q = f(C_e)$ para las experiencias de adsorción en columna.

3.3.3.6.- Resumen de las condiciones operativas utilizadas para cada uno de los solutos estudiados.

Las condiciones operativas utilizadas para cada uno de los solutos estudiados en los ensayos de flujo en columna, para la obtención de las curvas de rotura, se recogen en la **tabla 9**.

Tabla.9.- Condiciones operativas utilizadas en la experiencias en discontinuo para cada uno de los compuestos estudiados (F.S = Flujo saturado, F.N.S = Flujo No Saturado, Ads. = Adsorción y Deso = Desorción.).

Soluto	Amonio	Potasio	Fosfatos	Sulfatos	Nitratos
Sal utilizada para la preparación de las disoluciones	NH ₄ Cl	KCl	KH ₂ PO ₄	KH ₂ SO ₄	NaNO ₃
Masa de suelo en la columna para F.S	30	30	30	30	30
Masa de suelo en la columna para F.N.S	37.7	-	37.9	-	-
Experiencias	Adsorción. Desorció.	Adsorción. Desorció.	Adsorción. Desorció.	Adsorción. Desorció.	Adsorción. Desorció.
Tipo de flujo	F. S. F.N.S	F.S.	F.S. F.N.S	F.S.	F.S.
Caudales utilizados (ml/h)	5, 7.5 y 10	10	5, 7.5 y 10	10	7 y 10
Concentración del influente (mg/l)	40 y 80	10 y 20	10, 20 y 30	25, 50, 100 y 300	10 y 30
Intervalo de recogida de muestra (min)	30	60	30	30	30

3.4.- EXPERIENCIAS DE CAMPO.

3.4.1.- Descripción de las parcelas experimentales.

La parcela experimental está situada en la Vega de Granada. Con una extensión de 2.500 m², ha sido subdividida en 9 subparcelas de 25 m², de las cuales se han utilizado dos para los ensayos hidrodinámicos de la presente investigación. Un aspecto de las subparcelas se muestra en la **figura 20**.



Figura 20.- Vista general de las parcelas experimentales.

3.4.2.- Instrumentación y muestreo.

3.4.2.1.- Cápsulas de succión.

3.4.2.1.1.- Instalación y tipo de cápsulas utilizadas.

Las parcelas están equipadas con tres tipos de cápsulas de uso común en España: una de cerámica de procedencia valenciana, denominada para este trabajo cerámica “industrial”, otra de

cerámica de procedencia francesa, de calidad contrastada, denominada aquí cerámica “científica”, y otra de teflón, de procedencia danesa.

En el caso de las cápsulas cerámicas, el modelo utilizado, tanto en la industrial como en la científica, consiste en un tubo de PVC, con longitudes de 25, 75 y 150 cm, que lleva sellado en su extremo inferior la cápsula cerámica y en el extremo superior un tapón equipado con un tubo de vidrio, de unos 5 mm de diámetro, a través del cual se efectúa la aplicación de vacío mediante una bomba manual (**figura 21**), que en todos los casos ha sido de 60 cbar; la depresión es en este caso constante en el interior de las cápsulas, facilita la toma de muestras de agua intersticial, que permanece en el interior de la cápsula hasta su extracción, utilizando un tubo de teflón conectado a una jeringuilla de 100 ml de capacidad (**figura 22**).

La instalación de las cápsulas se ha realizado mediante la perforación, con una barrena helicoidal de tipo (EIJKELKAMP), de un orificio de diámetro igual o ligeramente superior al del tomamuestras, hasta profundidades 25, 75 y 150 cm. Una vez instaladas las cápsulas, el orificio se rellena con una pasta preparada con el mismo suelo extraído, para asegurar el contacto entre el tomamuestras y el suelo (**figura 23**).

Las cápsulas de teflón son de dimensiones más pequeñas, pero para su instalación ha sido necesario realizar la perforación a las mismas profundidades que las anteriores; a continuación se recubre el orificio con el mismo material extraído.

La toma de muestra en el caso de las cápsulas de teflón, como se demuestra en la **figura 24**, se realiza conectando el tubo de teflón del extremo superior del tomamuestras a una bomba de vacío eléctrica (DINKO, mod. D-95), de tal forma que se le aplica de forma continúa un vacío de 60 cbar, debido a su mayor tamaño de poros.



Figura 21.- Aplicación de vacío a las cápsulas de cerámica



Figura 22.- Toma de muestras de las cápsulas de cerámica.



Figura 23.- Instalación de las cápsulas de cerámica.

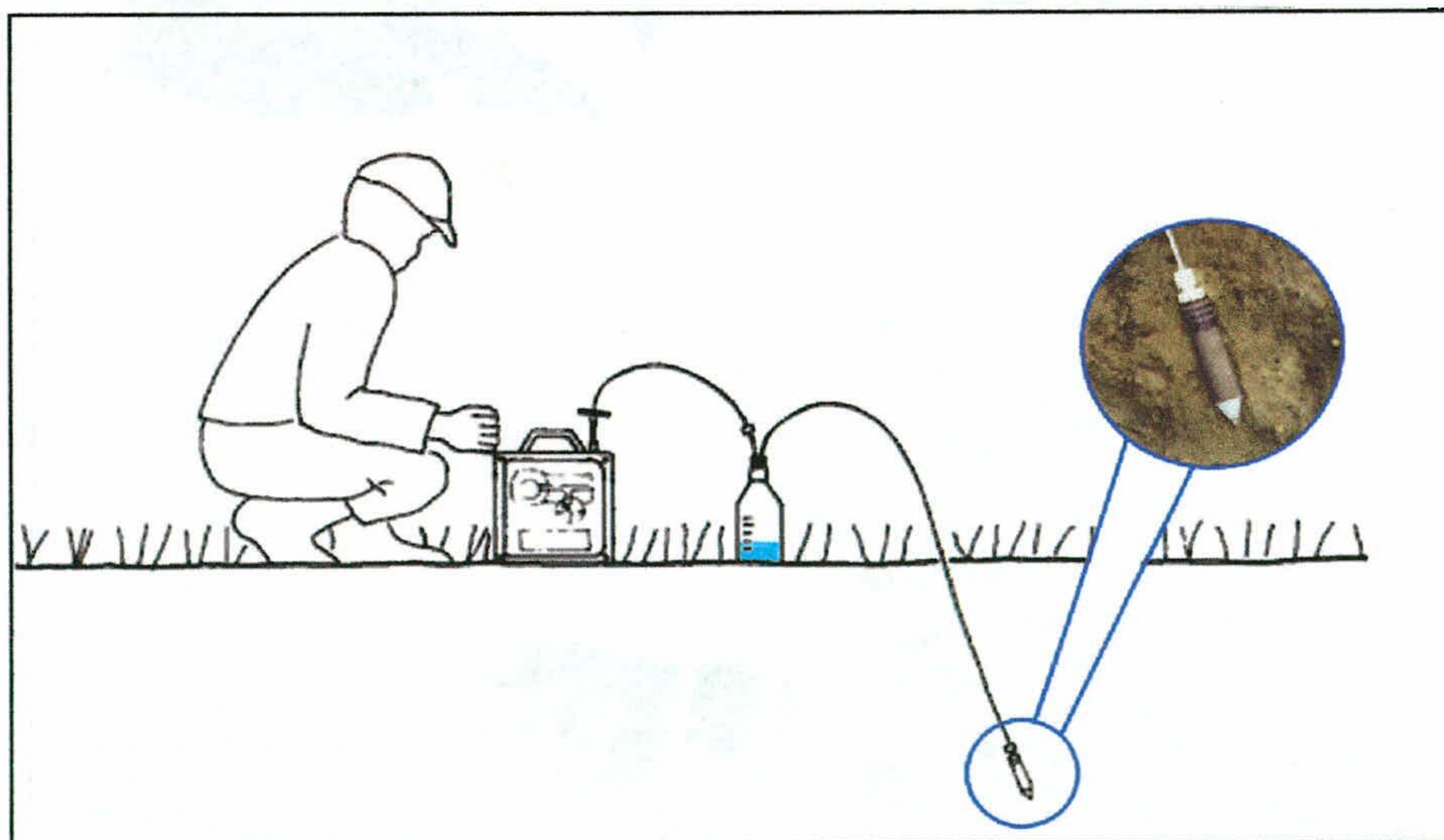


Figura 24.- Toma de muestra de las cápsulas de teflón.

3.4.2.1.2.- Características de las cápsulas utilizadas.

Las principales características de las cápsulas ensayadas se recogen en la **tabla 10**, si bien se desconocen las propiedades de la cerámica “industrial”, a las que Sánchez- Pérez (1994) atribuye un tamaño de poros próximo a 0.4 micras.

Las cápsulas de cerámica “científica” fueron fabricadas por SDEC (Francia) y contienen caolinita, aluminio, aglomerados de arcilla y otros componentes. Las de teflón fueron adquiridas en PRENART EQUIPMENT APS (Dinamarca).

Tabla 10.- Características físicas de dos de las cápsulas estudiadas

	Teflón	Cerámica “Científica”
Tamaño de poros	2 μ	3 μ
Dimensiones	DI 21 mm x L 95 mm	DI 51.5 mm x L 88.2 mm
Conductividad hidráulica	3.31 10^{-7} cm.s ⁻¹	9.5 10^{-6} cm.s ⁻¹
Peso	50 g	160 g

3.4.2.1.3.- Ensayos con las cápsulas en el laboratorio.

La revisión de los antecedentes bibliográficos para esta investigación ha puesto de manifiesto la necesidad de realizar ensayos preliminares de laboratorio para conocer la idoneidad de estas cápsulas frente a un gran número de determinaciones analíticas.

El estudio consiste en una serie de determinaciones de interés en el seguimiento de la contaminación orgánica y, de forma más específica, en el de las aguas residuales urbanas. Por una parte, se ha realizado el seguimiento de la DBO₅, DQO y de los principales microorganismos indicadores de contaminación fecal: coliformes fecales (CF), totales (CT), estreptococos fecales (EF), clostridios sulfito-reductores (CSR) y bacterias aerobias a 22°C (BA22) y 37 °C (BA37); y por otra parte, se realizaron ensayos de retención-liberación para otros constituyentes: nitratos, nitritos, amonio, fosfatos, cloruros, sulfatos, calcio, magnesio, sodio y potasio. Todos los ensayos se realizaron en laboratorio, utilizando los tres tipos de cápsulas citadas anteriormente.

El procedimiento operativo fue el siguiente: En primer lugar, todas las cápsulas estudiadas fueron lavadas con agua desionizada y posteriormente sometidas a succiones de 40 y 60 cbar, al tiempo que se controlaron las pérdidas de presión y los volúmenes recolectados. Una vez lavadas

las cápsulas, se volvió a repetir la experiencia para analizar las muestras obtenidas y comprobar posibles fenómenos de liberación.

Para el estudio de pH, conductividad, DBO₅, DQO, CF, CT, EF, CSR, BA22 y BA37, las cápsulas se introdujeron en agua residual urbana, de distintas cargas, procedente de la ciudad de Granada. Tras aplicar una succión constante de 60 cbar, se tomaron muestras del interior y exterior de las cápsulas (**figura 25**). Dada la extrema importancia de las condiciones de luz, temperatura y tiempo de recolección en la composición microbiológica de las aguas, así como en la degradación de la materia orgánica, el ensayo se realizó a una temperatura constante de 20 °C y en ausencia de luz. No obstante, y para comprobar la variabilidad temporal, se tomaron muestras para su análisis a las 24, 48, 75 y 96 horas, tanto del interior como del exterior de las cápsulas; las determinaciones realizadas en esas condiciones fueron las de CF, CT, EF, CSR, BA22 y BA37.

Para el estudio de la retención-liberación de los principales constituyentes del agua se prepararon diversas disoluciones patrón: unas constituidas por mezclas de distintas concentraciones de nitratos, nitritos, fosfatos, cloruros, sulfatos y otras conteniendo distintas concentraciones de amonio, sodio, calcio, magnesio y potasio. La presión de vacío aplicada fue de 60 cbar. Para comparar el fenómeno de adsorción antes y después de sumergir las cápsulas en agua residual urbana de distintas cargas, se realizaron estos mismos ensayos con distintas soluciones patrón de cada uno de los mismos aniones y cationes mencionados anteriormente antes y después de la inmersión de las cápsulas en agua residual.

Los métodos analíticos utilizados para el caso de la DBO₅, DQO, aniones y cationes fueron los mismos mencionados en el apartado (3.2- Caracterización del agua.). Para la determinación de los coliformes totales se utilizó el método de filtración de membrana (0.45 µm), con medio de cultivo de Agar Tergitol 7 (Chapman TTC), incubando las placas a 37°C durante 24 h; para la determinación de coliformes fecales las placas se incubaron a 44°C durante 24 h. Para el análisis de estreptococos fecales se utilizó el método de filtración por membrana (0.45 micras), utilizando como medio de cultivo el Agar-Glucosa-Fosfato-Azida-Trifenil Tetrazoilo (Slannetz y Batley), incubando las placas a 37°C durante 48 horas. Los clostridios sulfito-reductores fueron determinados con el método de recuento en tubos, con medio de cultivo Agar SPS, e incubando a 37°C durante 48 horas. En el caso de las bacterias aerobias, se empleó el método de siembra en superficie sobre Agar nutritivo, incubando a 22°C durante 72 horas (BA22) y a 37°C durante 48

horas (BA37). Los análisis en todos los casos se realizaron dentro de las 24 horas siguientes a la toma de muestra.

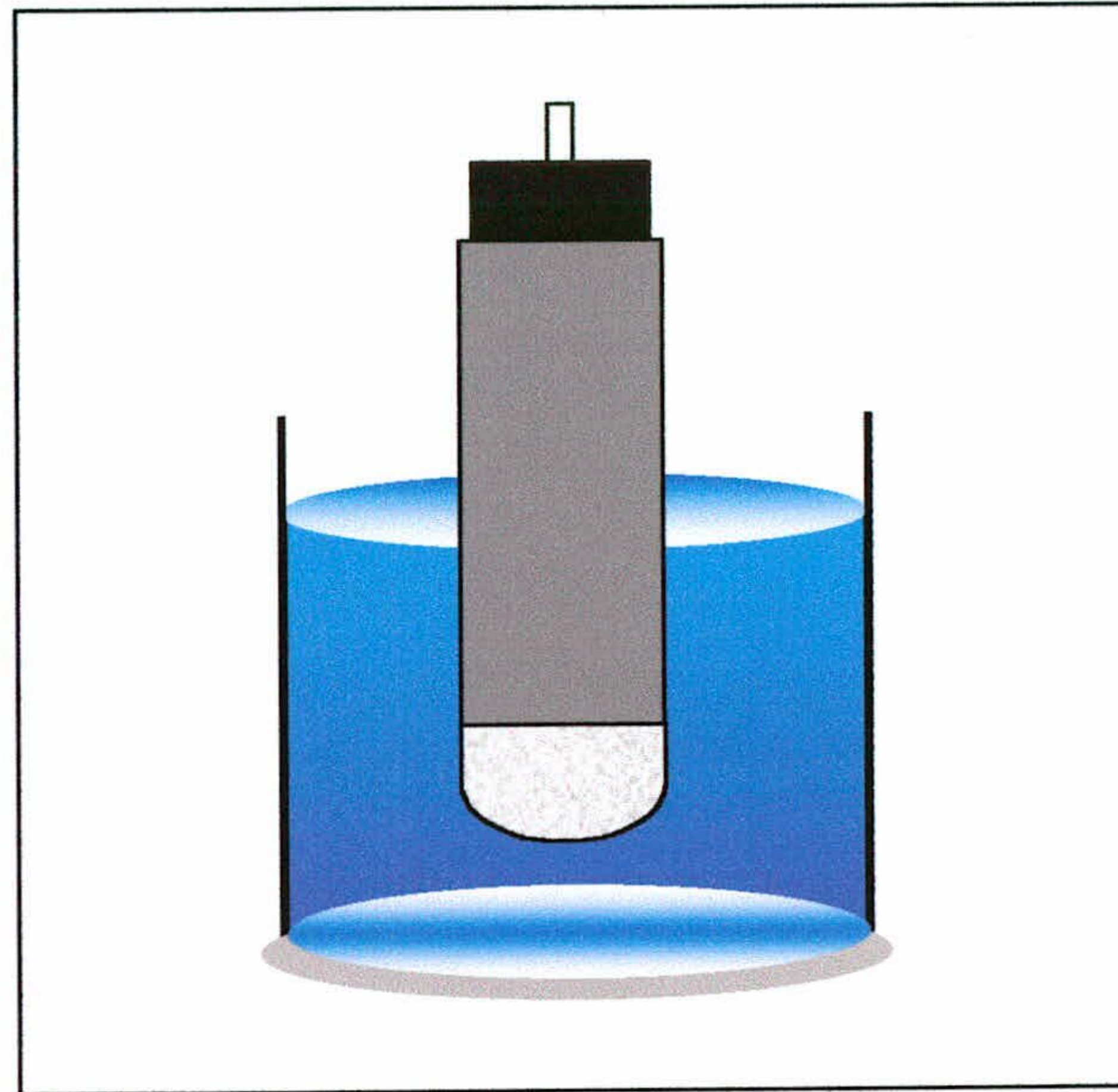


Figura 25.- Esquema del montaje experimental de los ensayos en laboratorio realizados para las cápsulas estudiadas.

3.4.2.2.- Sensores de humedad.

Las parcelas de experimentación están equipadas con sensores de humedad de tipo resistivo, instaladas a tres profundidades (25, 75 y 150 cm). Para efectuar las medidas, es necesario conectar un lector digital. Para transformar la lectura obtenida en valores de porcentaje de humedad del suelo, ha sido necesario disponer de una curva de calibración, realizada previamente a partir de la relación entre las lecturas proporcionadas por el lector y las medidas de humedad obtenidas experimentalmente por gravimetría en el laboratorio. La operación se realiza en varios puntos del suelo, en un perfil vertical hasta una profundidad de 150 cm.

En este caso, por problemas técnicos no se ha podido obtener la forma completamente satisfactoria la curva de calibración, de modo que los resultados se presentan como humedades (orientativas) correspondientes a las lecturas proporcionadas por el medidor acoplado a los sensores.

3.4.2.3.- Otros equipamientos de la parcela.

Para medir la temperatura del suelo se dispone de un termómetro digital dotado con una varilla sensor de 500 mm de longitud distribuido por Geonatura –Madrid (producción artesanal, sin marca comercial).

La evaporación se ha medido con un tanque de tipo piché.

La temperatura y humedad del aire se han medido con un medidor de temperatura y humedad (WATERMARK, DE IRROMETER COMPANY, USA).

La velocidad y dirección del viento fueron medidas con un anemómetro de cazoletas portátil (ANEMO-DEUTA, Alemania).

3.4.3.- Actividades desarrolladas en la parcela experimental.

3.4.3.1.- Ensayo con trazador.

Desde noviembre de 1998 se vienen realizando ensayos de movilidad de plaguicidas con diferentes enmendantes (en el marco del proyecto AMB 97-1222) y dotaciones de riego, siempre por aspersión. En un primer ensayo se pretendió estudiar la movilidad en situaciones de “riego moderado o localizado”, aplicando una dotación total de agua de 380 mm en 60 días. Los resultados obtenidos, aunque representativos de esa situación concreta, presentaron dificultades de interpretación debido al bajo nivel de éxito de la toma de agua intersticial, especialmente en los tomamuestras situados a 75 y 150 cm de profundidad. En un segundo ensayo, se simuló, por el contrario, una situación de “riego sin restricción”, con la aplicación de 927 mm en sólo 30 días. En este caso, el éxito en la toma de agua intersticial fue prácticamente completo, pero a costa de restar representatividad (realismo) a la experimentación ensayada.

Con esos antecedentes, y teniendo en cuenta los estudios que han utilizado la humedad, u otros trazadores físicos o químicos, para el estudio de la hidrodinámica de la ZNS (Topp & Davis, 1982; Allison, 1987; Martínez, 1990; Araguás & López, 1995; López & Giráldez, 1995; Giráldez & Laguna, 1995), se realizó una experiencia de trazado químico (ion bromuro) y otra de trazador físico (humedad y temperatura del suelo), con el fin de comprobar el comportamiento hidrodinámico de la zona no saturada considerada.

El ensayo se realizó en ausencia de precipitaciones, con altas temperaturas y baja humedad ambiente. La dotación inicial de agua aplicada fue de 75mm/24 h y, después de diez días, de 175 mm/2 h. La dificultad de extraer agua por los hidrocaptos, a 60 cbar de vacío, y el mal comportamiento de éstos (flujos preferenciales), restó validez al ensayo químico, si bien se obtuvieron resultados interesantes a partir del análisis de muestras de suelo, así como de la evolución y medidas de humedad.

La dosis de ion bromuro aplicada fue de 10 g/m². Para la recogida del agua intersticial se utilizaron los tomamuestras cerámicos de succión, situados a 25, 75 y 150 cm de profundidad, y durante el desarrollo de la experiencia se midieron la temperatura y humedad del suelo, así como la precipitación.

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.- CARACTERIZACIÓN DEL SUELO.

Las características físico-químicas y mineralógicas resumidas en la **tabla 11** muestran que el suelo estudiado es de textura fina, con predominio de limos finos (33.55%) y en menor proporción limos gruesos (24.50%) y arcillas (21%). Entre las arcillas predomina la illita (39.7%), a la que le sigue en abundancia la esmectita (13.33%). Las arcillas menos abundantes las del grupo de la caolinita (10.25%).

Los tres tipos de arcillas mencionados presentan cargas permanentes negativas, salvo la caolinita, cuya carga depende del pH. Sin embargo, dado que el pH del suelo estudiado tiene un valor muy cercano a 7, la caolinita también presenta carga negativa junto con el feldespato, el cuarzo, óxido de manganeso, la materia orgánica y óxido de titanio rutilo (TiO_2), lo que le confiere al suelo una importante capacidad de interaccionar con los cationes del líquido intersticial que ocupa los poros.

Además, las superficies específicas (**tabla 12**) de dichas arcillas tienen unos valores de $1 \cdot 10^5$, $8 \cdot 10^5$ y $(1-2) \cdot 10^4 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ correspondientes a illita, esmectita y caolinita, respectivamente (Wild, 1995 y Langmuir, 1997), relativamente elevados en las dos primeras, que son precisamente las que existen en el suelo estudiado en mayor porcentaje.

A todos los componentes del suelo de gran superficie específica hay que sumar la materia orgánica ($9.105 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$), con un porcentaje de 1.81%, y los óxidos de Fe y Al que, determinados por fluorescencia de R-X, representan el 4.97 y 12.76 % de la totalidad de los minerales detectados por la misma metodología; según Wild (1995) y Langmuir (1997), estos últimos minerales presentan un área específica más baja. Por otra parte, las superficies de los óxidos pueden adquirir cargas eléctricas y así interaccionar con especies cargadas, por medio de interacciones electrostáticas; la adquisición de cargas ocurre por ionización de los grupos -OH superficiales; las cargas negativas las adquieren cuando el pH del medio es alto, por disociaciones de los grupos hidróxilo, mientras que las cargas positivas las adquieren por protonación. En la **tabla 12** se recogen el pH de carga cero de dichos óxidos. En general, se observa que a pH del suelo estudiado (7.4 y 7.9) dichos óxidos e hidróxidos presentan una carga positiva que junto a la calcita (CaCO_3) y al óxido de magnesio (MgO) refieren al suelo una capacidad de intercambio de los aniones.

Otra de las propiedades importantes relacionada con la capacidad de adsorción del suelo es la capacidad de intercambio catiónico, que corresponde a la suma de los cationes de cambio que un mineral puede retener a un determinado pH; el suelo estudiado posee una suma de cationes de cambio de 33.17 meq/100 g de suelo.

En el suelo se encuentra una elevada concentración de sulfatos y cloruros solubles, lo que está relacionado con la composición de la roca madre de la zona.

Finalmente, el suelo estudiado presenta una textura fina, un valor de la porosidad del 42.18% y un valor relativamente bajo de la permeabilidad ($4.42 \cdot 10^{-5}$ cm/s). Estas características condicionan una baja capacidad de infiltración.

En resumen, las propiedades físico-químicas del suelo estudiado revelan, en un primer lugar, que los compuestos del mismo, al tener carácter coloidal y poseer cargas eléctricas, pueden contribuir de modo importante a la interacción sólido-fluido y a la capacidad de cambio del suelo. Ello pone de manifiesto la capacidad de este suelo para retener solutos presentes en el agua intersticial proveniente del agua de riego.

En segundo lugar, es evidente que las propiedades físicas del suelo que dependen de su textura y estructura influyen decisivamente en el comportamiento del mismo frente al movimiento vertical del agua.

Tabla 11.- Propiedades físicas y químicas del suelo estudiado.

Propiedades físicas	
Textura	
Arenas totales (%)	20.00
Limos gruesos (%)	24.50
Limos finos (%)	33.55
Arcillas (%)	21.95
Composición mineralógica	
Illita (%)	39.72
Calcita (%)	23.71
Esmectita (%)	13.33
Caolinita (%)	10.25
Feldspatos (%)	8.34
Cuarzo (%)	4.65
Otras propiedades	
Densidad aparente (g/cm ³)	1.59
Densidad real (g/cm ³)	2.75
Porosidad (%)	42.18
Conductividad hidráulica (cm/s)	4.42 E-5

Tabla 11 (continuación).- Propiedades físicas y químicas del suelo estudiado.

Propiedades químicas	
pH (1:1) (suelo:KCl)	7.40
pH (1:1) (suelo:agua)	7.90
Materia orgánica (%)	1.81
Carbono orgánico (%)	1.05
Nitrógeno total (%)	0.07
Cationes de cambio (meq/100 g suelo)	33.17
Na ⁺	0.34
K ⁺	0.49
Ca ²⁺	29.78
Mg ²⁺	2.56
Aniones solubles del suelo (mg/l)	
Cl ⁻	183.00
SO ₄ ²⁻	482.00
Cationes solubles del suelo (mg/l)	
Na ⁺	85.00
Mg ²⁺	74.00
Ca ²⁺	89.00
Al ₂ O ₃ (%)	12.76
SiO ₂ (%)	46.35
Fe ₂ O ₃ (%)	4.97
MnO (%)	0.08
MgO (%)	4.01
Na ₂ O (%)	1.76
K ₂ O (%)	2.15
TiO ₂ (%)	0.61
P ₂ O ₅ (%)	0.24
CaO (%)	10.52
PC (%)	16.53

Tabla 12.- Algunas propiedades superficiales de ciertos materiales geológicos (Wild, 1995 y Langmuir, 1997).

Mineral	Superficie específica (m ² kg ⁻¹).	PZC (pH de carga cero)	Carga negativa dominante
Materia Orgánica	9.10 ⁵	3	Depende del pH
Illita	1. 10 ⁵	3	permanente
Esmectita	8. 10 ⁵	1	permanente
Caolinita	(1-2). 10 ⁴	1-6	Depende del pH
Feldespatos	-	6.8	Depende del pH
Cuarzo	-	2.9	-
Calcita	-	9.5	-
Al ₂ O ₃	-	8.5	Depende del pH
Fe ₂ O ₃	18. 10 ²	4.2-6.9	Depende del pH
MnO	18. 10 ⁴	2.2	-
MgO	-	12.4	Depende del pH
TiO ₂	-	5.8	-

4.2.- EXPERIENCIAS DE LABORATORIO.

4.2.1.- Amonio.

4.2.1.1.- Tiempo de equilibrio.

Las experiencias de cinética de adsorción se han llevado a cabo con disoluciones acuosas de diversas concentraciones iniciales de soluto (C_o), a una temperatura constante de 20°C y con varias masas de suelo (M) y volúmenes de disolución (V), cuyos valores específicos para cada compuesto se recogen en las tablas correspondientes citadas en el Apéndice.

En todos los casos el valor q de la cantidad adsorbida para cada tiempo, ha sido calculado mediante la siguiente expresión representativa del balance de soluto:

$$q = (C_o - C) V / M + q_o \quad (73)$$

donde q_o es la cantidad inicial de soluto presente en el suelo original, determinada previamente según se especifica en el apartado 3.1.- Caracterización del suelo, en el capítulo 3 de Material y

métodos, y C es la concentración de soluto presente en la disolución en el instante en que se efectúa la medida.

Establecer el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio constituyó el principal motivo de estas experiencias cinéticas. Este tiempo es el mínimo que deberá mantenerse en contacto el suelo y la disolución para obtener las isothermas de equilibrio y permite establecer asimismo la relación entre la velocidad con que transcurre la adsorción y la velocidad del proceso global y con ello determinar si la adsorción puede ser la etapa que controla dicho proceso.

Las experiencias de cinética de adsorción de amonio se han realizado con disoluciones de concentraciones (C_0) de 11.9, 23.8, 48, 59.5, y 119 mg/l del mismo y se han utilizado tiempos de agitación de 1, 10, 15, 30, 60, 1350, 1410 y 1530 minutos.

Los resultados obtenidos se muestran en la **figura 26**. En esta figura se aprecia que 1 minuto de agitación resultó suficiente para alcanzar el equilibrio. De ello se deduce que la retención del amonio en el suelo estudiado puede considerarse prácticamente instantánea.

En los trabajos previos de diversos autores, el tiempo utilizado más frecuentemente es el de 24 horas. En este caso, dicho tiempo es adecuado principalmente por cuestiones operativas, relativas a la preparación del material, del instrumental analítico, etc., pero sus efectos como demora adicional de las experiencias son irrelevantes. Así, para la obtención de la isoterma se ha utilizado 23.5 horas de tiempo de contacto.

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

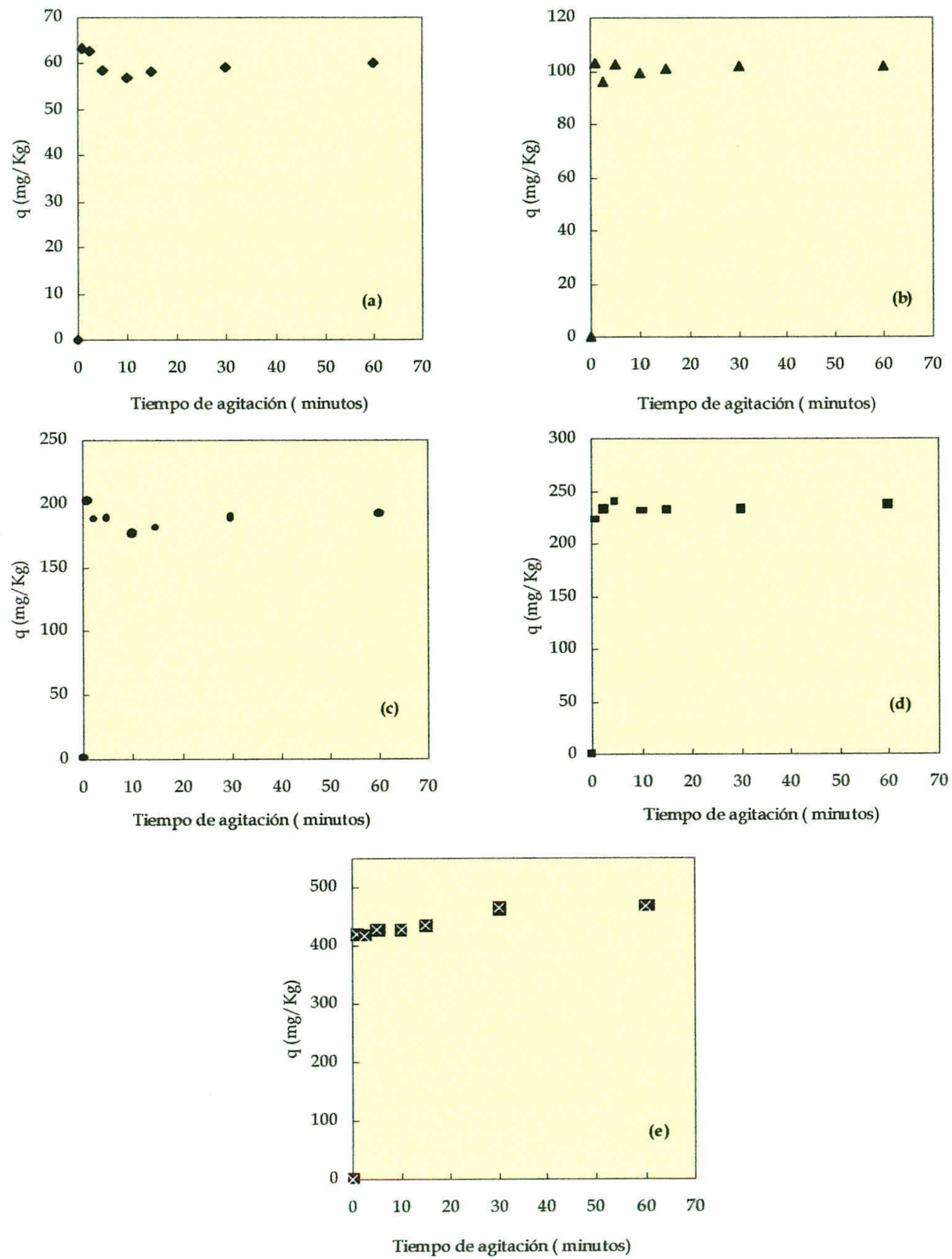


Figura 26.- Resultados de la cinética del amonio: a- $C_0 = 11.9$ mg/l. b- $C_0 = 23.8$ mg/l. c- $C_0 = 48$ mg/l. d- $C_0 = 59.5$ mg/l. e- $C_0 = 119$ mg/l.

4.2.1.2.- Experiencias en discontinuo (tanque).

Una vez determinado el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio entre la disolución acuosa y el suelo, se llevaron a cabo las experiencias de adsorción agitando una masa de suelo (M) con volúmenes (V) de disoluciones acuosas de concentraciones crecientes (C_0) a 20 °C.

El valor de la cantidad adsorbida en equilibrio con la disolución (q) se calculó del mismo modo que en el apartado anterior.

Los resultados obtenidos para la adsorción del amonio, a 20 °C, se recogen en la **figura 27**.

Aparentemente la isoterma podría ser de tipo C (lineal) lo que, según Giles *et al.* (1960), indica que a medida que el soluto es adsorbido se crean nuevos lugares de adsorción. Para comprobarlo, se realizó el ajuste de los resultados obtenidos al modelo lineal y a los modelos linealizados de Langmuir y Freundlich, descritos por las ecuaciones identificadas con los números 3 y 5 en el capítulo 2.- Consideraciones teóricas.

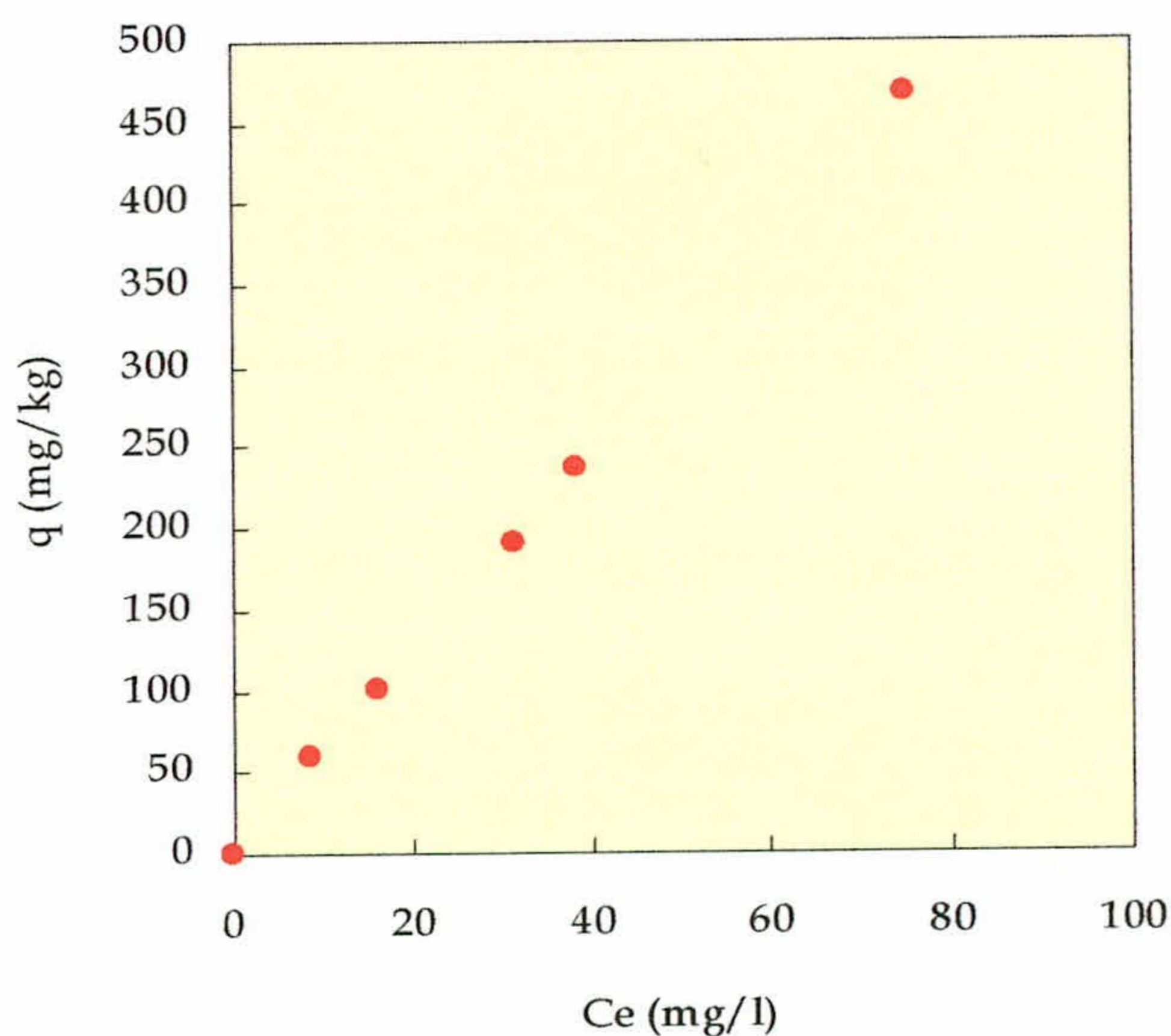


Figura 27.- Isoterma de adsorción de amonio sobre el suelo estudiado.

A continuación, en las **figuras 28, 29 y 30**, respectivamente, se han representado los resultados del ajuste de la isoterma de adsorción de amonio al modelo de Langmuir ($1/q=1/M_L K_L C + 1/M_L$), al modelo de Freundlich ($\ln(q) = \ln(K_F) + n \ln(C)$) y al modelo lineal.

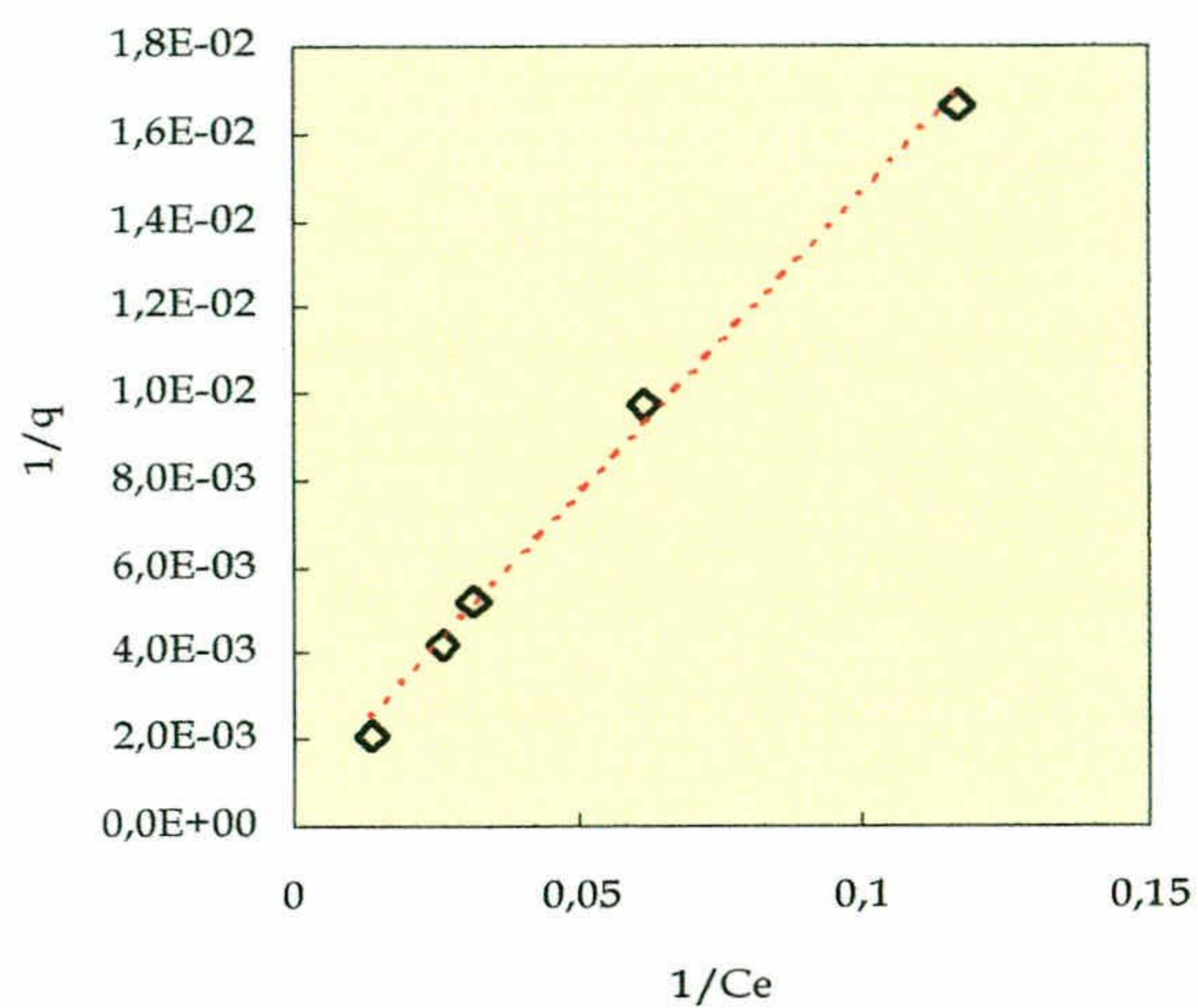


Figura 28.- Resultados del ajuste de la isoterma de adsorción de amonio al modelo Langmuir.

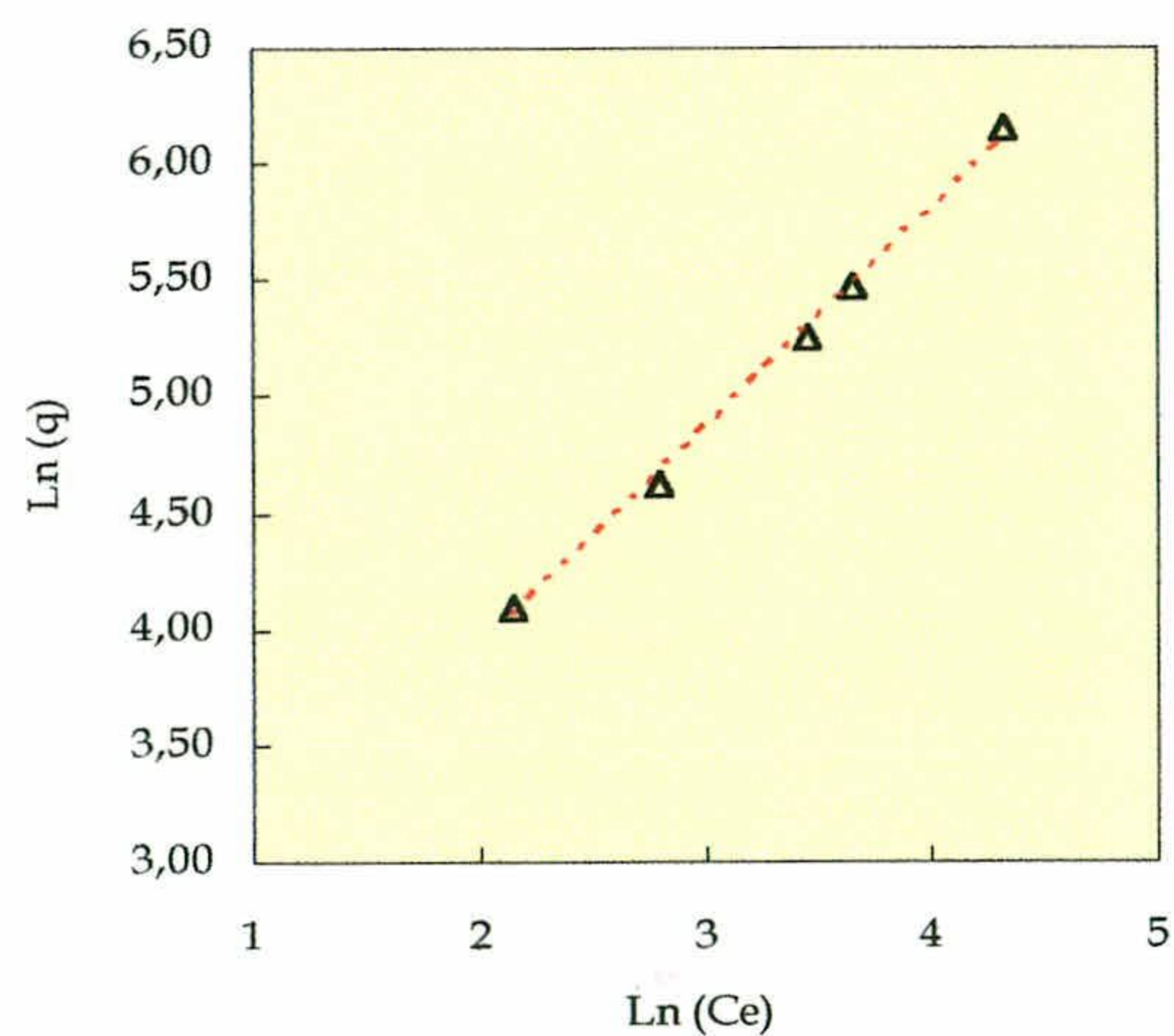


Figura 29.- Resultados del ajuste de la isoterma de adsorción de amonio al modelo Freundlich.

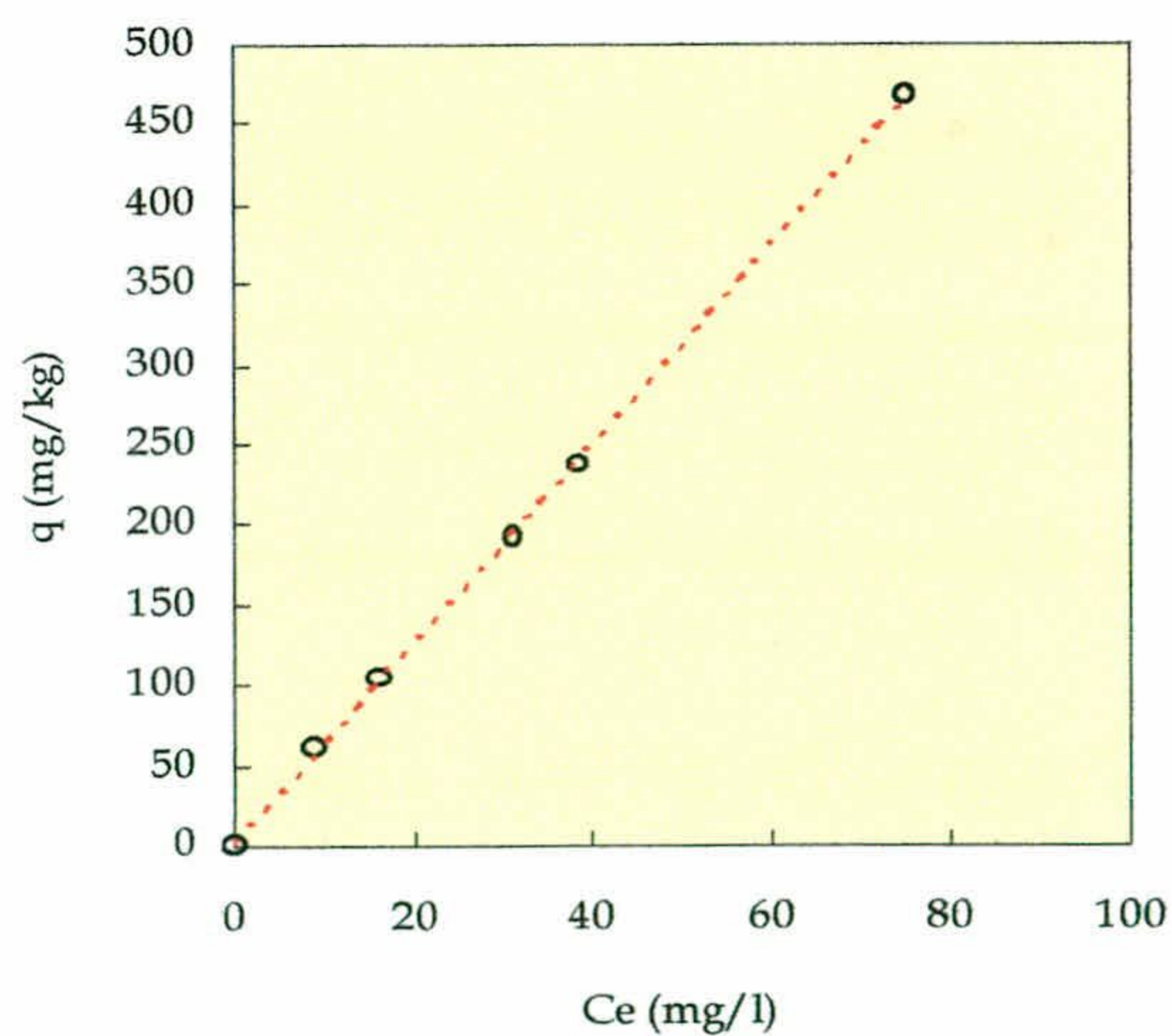


Figura 30.- Resultados del ajuste de la isoterma de adsorción de amonio al modelo lineal.

Tabla 13.- Ajuste de la isoterma de amonio a los modelos lineal, de Langmuir y de Freundlich. (K es la constante de adsorción, K_L es la constante de Langmuir, M_L es la capacidad máxima de adsorción, K_F es la constante de Freundlich, n es una constante empírica y r es el coeficiente de correlación).

Lineal		Langmuir			Freundlich		
K (l/kg)	r	K_L (l/mg)	M_L (mg/kg)	r	K_F (l/kg)	n	r
6.1765	0.9995	0.0042	1666.6666	0.9961	7.4819	0.949	0.9979

En la **tabla 13** aparecen reflejados los parámetros del ajuste de los resultados experimentales a cada uno de los tres modelos.

La comparación entre los coeficientes de correlación obtenidos del ajuste de los resultados experimentales de la isoterma del amonio con los tres modelos revela que el modelo lineal es el que mejor reproduce la adsorción del amonio ($r = 0.9995$), seguido por el de Freundlich, con un coeficiente de correlación de 0.9979; además, el valor de n es muy cercano a la unidad ($n = 0.949$), lo que confirma que la adsorción del amonio en el suelo estudiado se puede considerar un fenómeno lineal. Este hecho es muy relevante no-sólo por su significado físico, sino también por su efecto sobre la resolución de los modelos de transporte, habida cuenta que el planteamiento matemático del modelo lineal es mucho más sencillo que el de los modelos de Freundlich o de Langmuir.

En consecuencia, la isoterma lineal predice, en este caso, un ajuste muy similar al de Freundlich. De hecho, los valores de las constantes de adsorción que resultan de los dos ajustes son similares: $K = 6.1765$ en el modelo Lineal y $K_F = 7.4819$ en el modelo de Freundlich. Dichas constantes de adsorción son superiores a la encontrada por Benazon *et al.* (1995) de 0.67 y de 0.71 l/kg. Lo que indica una alta capacidad de adsorción del suelo estudiado al amonio, de hecho se adsorbe el 61.7% del amonio añadido. Este porcentaje también supera los encontrados por Iqbal (1979), Scherer & Werner (1991) y Elmaci *et al.* (2002) que oscilan entre el 36 a 55%. Aunque dicha comparación (de porcentajes) es orientativa, puesto que en los trabajos mencionados no se especifican las condiciones operativas del procedimiento.

Todo lo anterior apoya la hipótesis señalada previamente que se resume en que la fijación del amonio por el suelo estudiado es elevada, lo que es debido principalmente a que en el suelo estudiado predominan los filisicatos del tipo 2:1, tal como illita, esmectita, que fijan cantidades significativas del amonio más que las arcillas del tipo 1:1 como la caolinita (Bajwa, 1982; Chen *et*

al., 1989; Steffens & Sparks, 1997 y Bishop *et al.*, 2002), por otra parte las cargas negativas que adquieren los compuestos minerales y orgánicos del suelo (la caolinita, el feldespato, el cuarzo, óxido de hierro, óxido de manganeso, la materia orgánica y óxido de titanio) debido a sus pHs de carga cero y al pH del suelo, le confiere una capacidad alta de fijar los cationes. Stuki *et al.* (1984) añaden que un cambio en el potencial redox puede provocar la reducción del Fe^{III} causando un incremento en las cargas negativas de los minerales del suelo y así su capacidad de retener los cationes.

4.2.1.3.- Experiencias en flujo continuo (columnas).

Mientras que en las experiencias en discontinuo se determina habitualmente el valor de los coeficientes de adsorción del suelo en condiciones de equilibrio, existen varios trabajos, tal como el de Miller *et al.* (1989) que indica que, en muchas ocasiones, el tiempo de residencia de un soluto en una zona determinada del suelo no permite alcanzar dicho equilibrio, de manera que las condiciones de no-equilibrio rigen esencialmente los procesos de adsorción durante el transporte a través de la zona no saturada. Eso ha hecho que, en los últimos años, se tienda a la utilización de los procedimientos en flujo, ya que proporcionan una mejor representación del transporte de los solutos en condiciones de campo. Griffioen *et al.* (1992) exponen en su trabajo las ventajas que presentan las experiencias en columnas en comparación con las de batch: conservación del estado natural del suelo, la relación suelo: disolución en la columna es más parecido a la del campo, utilización más cantidad de suelo en las columnas lo que la hace más representativa, evitar el efecto de la centrifugación y el proceso de intercambio de iones es más real en condiciones de flujo y es más comparable con las del campo.

Sin embargo, conviene recordar que, antes de realizar las experiencias de adsorción en columna, es de gran utilidad determinar los coeficientes de adsorción en tanque, porque ayudan a diseñar las experiencias en columna y a ajustar las condiciones operativas (caudal, concentración, etc.) y a obtener información para incluir en los modelos de transporte (Papini & Majone, 1997).

4.2.1.3.1.- Ensayos de adsorción en lecho saturado.

Los resultados experimentales obtenidos, presentados como concentración del efluente mg/l frente volumen acumulado del mismo en las diferentes condiciones operativas, se recogen en la **figura 31**.

A partir del valor del área situada a la izquierda de cada una de las curvas de rotura (calculado por integración numérica), se ha determinado la cantidad de amonio retenida y adsorbida en el lecho de suelo, en cada una de las condiciones experimentales ensayadas.

Asimismo, se ha calculado el valor de la eficacia de adsorción del lecho comparando la cantidad adsorbida (mg/kg de suelo), obtenida a partir de las curvas de rotura, con la máxima capacidad de adsorción del suelo (mg/kg de suelo), calculada para cada concentración a partir de la isoterma obtenida en tanque discontinuo, donde la mezcla se supone perfecta. Los resultados correspondientes se muestran en la **tabla 14**.

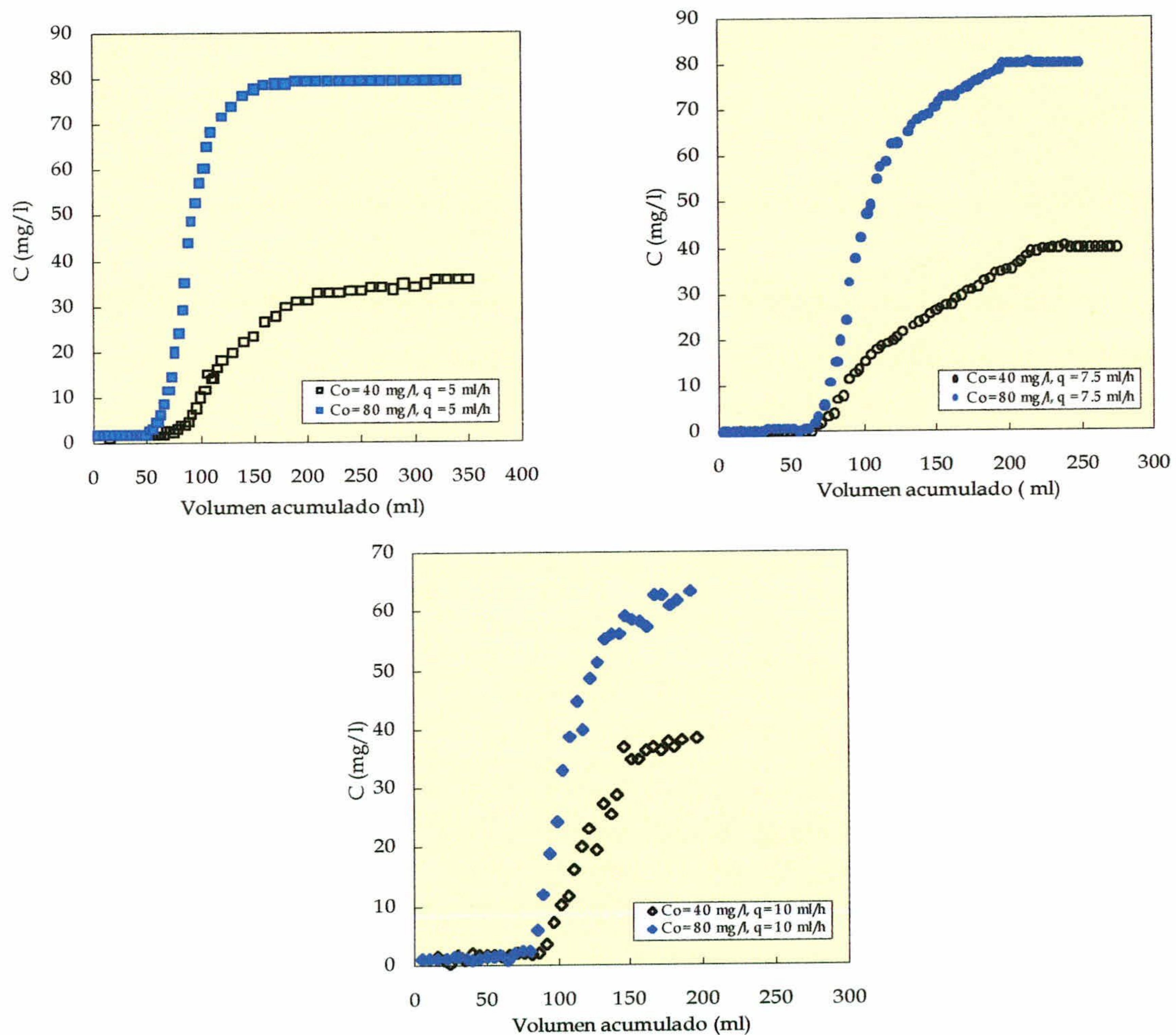


Figura 31.- Curvas de rotura del amonio, con concentraciones de 40 y 80 mg/l y caudales de 5, 7.5 y 10 ml/h.

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 14.- Valores de las masas retenidas y adsorbidas, tanto en tanque como en columna, en las diferentes condiciones ensayadas.

Masa retenida en columna (mg/kg de suelo)				
	5 ml/h	7.5 ml/h	10 ml/h	Media
40 mg/l	252	214	195	220
80 mg/l	440	361	403	401
Masa adsorbida en columna (mg/kg de suelo)				
40 mg/l	237	199	180	205
80 mg/l	409	330	372	370
Masa adsorbida en batch (mg/kg de suelo)				
40 mg/l	248			
80 mg/l	492			
Eficacia de adsorción columna / batch (%)				
40 mg/l	95.6	80.3	72.6	82.8
80 mg/l	83.1	67.1	75.5	75.2
Media	89.4	73.7	74.05	79.0

Los valores de la masa retenida en columna (que corresponde a la masa adsorbida más la contenida en el agua de los poros) son muy parecidos en los tres ensayos con caudales diferentes (**tabla 14**), lo que sugiere que el proceso de adsorción de amonio en el suelo estudiado no está influenciado por el caudal de modo importante. En la **figura 32** se representan todas las curvas de rotura mencionadas anteriormente como módulo de concentración relativa (C/C_0) frente a número de volúmenes de poros (NVP) y se aprecia que los puntos correspondientes a los resultados se agrupan en una única familia de curvas de rotura, para todas las concentraciones y caudales ensayados (NVP está comprendida entre 6 y 7). De todo ello se puede concluir que, en el intervalo de concentraciones y caudales ensayados, la adsorción del amonio en el suelo estudiado no está afectada apreciablemente por el caudal y que la isoterma es lineal, lo que coincide con los resultados obtenidos en los ensayos en discontinuo.

También se puede observar que son muy similares los valores calculados de las masas adsorbidas (**tabla 14**), tanto a partir de las experiencias en batch como de las de columna, y que son más altos los valores obtenidos en tanque en condiciones de equilibrio y de mezcla perfecta. El valor medio de la eficacia resulta bastante elevado (el valor medio es de 79%). No obstante, el hecho de que en ninguno de los caudales ensayados este valor se aproxime al 100% permite afirmar que, en general, existen zonas del lecho de suelo donde aparecen importantes limitaciones al

transporte del amonio, lo que provoca que haya un escaso o nulo acceso de éste a una fracción significativa de la superficie donde se produce la adsorción y por tanto que exista control cinético de la misma. Mientras que en las experiencias en batch, al estar el suelo en agitación continua, toda la superficie de las partículas del mismo están en contacto con la solución conteniendo el amonio.

Siendo, incluso ligeramente elevadas, las cantidades adsorbidas calculadas mediante las experiencias en discontinuo, son bastante orientativas, para condiciones de adsorción lineal, como es el caso de la adsorción del amonio en el suelo estudiado. Lo que presenta, desde el punto de vista metodología, una gran ventaja puesto que son menos laboriosas las experiencias en batch en comparación con las de columna, Johnson & Farmer (1993), Allen, *et al.* (1995) y Li & Shuman (1997) llegan a la misma conclusión.

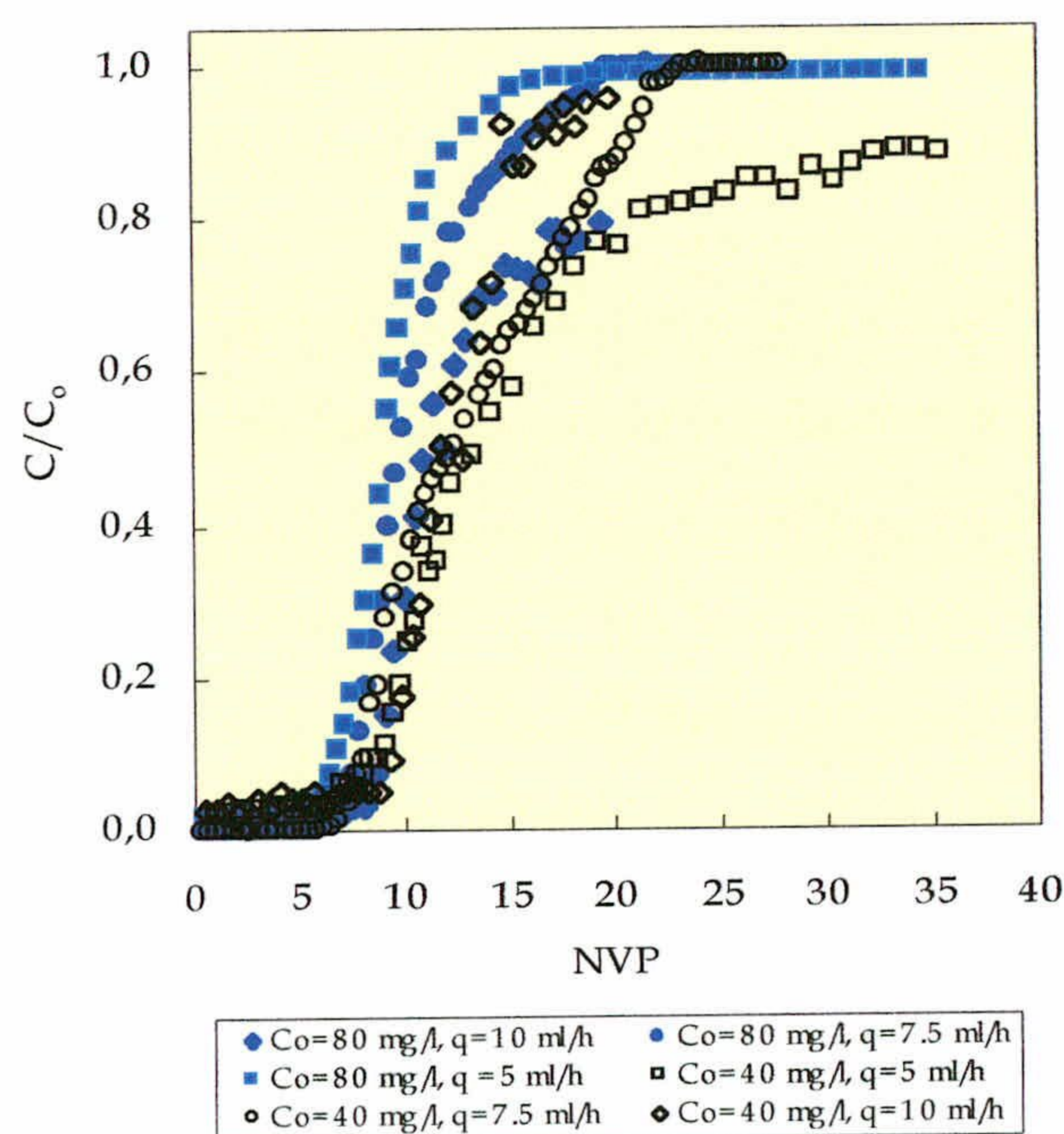


Figura 32.- Curvas de rotura del amonio, con concentraciones de 40 y 80 mg/l y caudales de 5, 7.5 y 10 ml/h.

Por todo lo anterior, los resultados correspondientes a las curvas de rotura obtenidas a partir de las experiencias en columna se han ajustado al modelo bizonal propuesto en el apartado 2.2.- Transporte de solutos, del capítulo 2.- Consideraciones teóricas.

En la **figura 33** se representa el módulo de concentración relativa (C/C_0) frente a número de volúmenes de poro (NPV). Las curvas presentadas como un conjunto de puntos corresponden a los resultados experimentales y mientras que con una línea continua de color rojo se ha representado el ajuste del modelo.

Como puede apreciarse, el modelo bizonal reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales. Los valores de los diferentes parámetros de dicho ajuste se recogen en la **tabla 15**. El valor medio del coeficiente de retención resulta ser $R \approx 15$, similar al obtenido en las experiencias en batch ($R = 22.82$), considerando la diferencia de las condiciones en las que se realizan los dos tipos de experiencias: condiciones de mezcla perfecta, la razón suelo disolución diferente.

La fracción instantánea de retención ($\beta \approx 0.67$) indica que el 67 % de la retención del amonio se produce de manera instantánea y el 33% restante se produce con una velocidad dependiente del módulo de Sherwood, que presenta un valor medio de $Sh \approx 0.82$. Dicho módulo representa valores comprendidos entre 0.05 y 2.45, lo que refleja que, en general, la fracción de retención no instantánea se produce de un modo notablemente lento sea cual sea el valor del caudal.

Los valores obtenidos del módulo de dispersión ($1/Pe$) están comprendidos entre 0.009 y 0.026, con un valor medio de 0.015. La variación de este módulo se atribuye fundamentalmente al hecho de que los lechos son preparados a partir de suelo extraído, lo que supone que, a pesar de presentar características macroscópicas, masa, dimensiones etc. muy semejantes, no resultan idénticas.

En resumen, el modelo bizonal, en las condiciones saturadas del suelo, ajusta satisfactoriamente los resultados experimentales, los valores del coeficiente de la retención R , son del mismo orden que el calculado utilizando las constantes de adsorción obtenidas a partir de batch, y el modelo también coincide con los resultados de las experiencias cinéticas en lo que se refiere a la instantaneidad del proceso de adsorción del amonio en el suelo estudiado

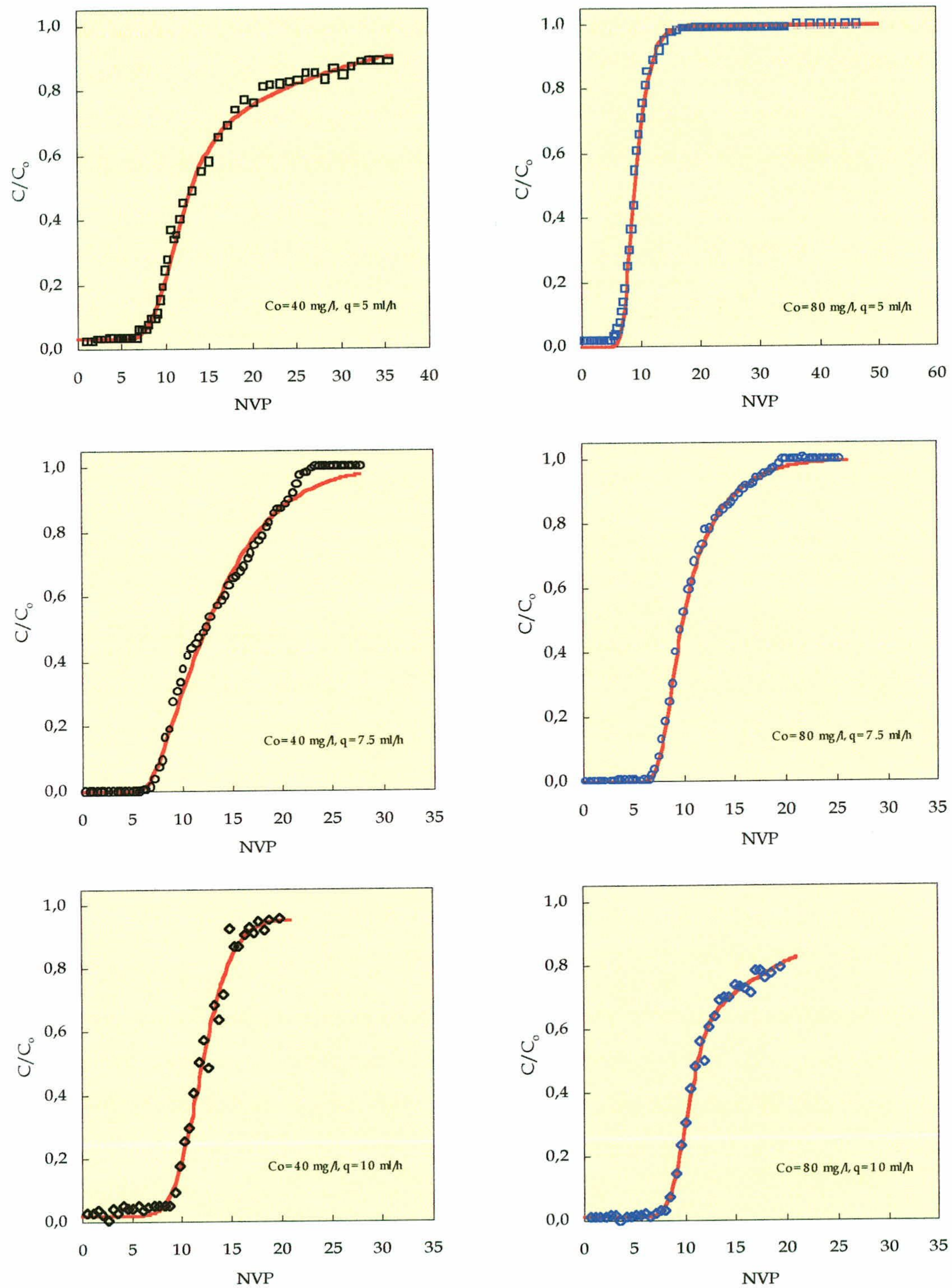


Figura 33.- Curvas de rotura experimentales (puntos) y simuladas (línea continuas) del amonio, con concentraciones de 40 y 80 mg/l y caudales de 5, 7.5 y 10 ml/h.

Tabla. 15.- Valores de los parámetros de ajuste del modelo bizonal para la adsorción del amonio en lecho saturado.

Coefficiente de retención (R)					
	5 ml/h	7.5 ml/h	10 ml/h	Media	Desviación Estándar
40 mg/l	18.24	13.57	16.83	16.21	2.39
80 mg/l	15.17	10.85	15.26	13.76	2.53
Media	16.71	12.21	16.05	14.99	2.43
Fracción instantánea de retención (β)					
40 mg/l	0.65	0.58	0.72	0.65	0.07
80 mg/l	0.59	0.82	0.67	0.69	0.12
Media	0.62	0.70	0.70	0.67	0.04
Módulo de Sherwood (Sh)					
40 mg/l	0.52	2.45	0.05	1.01	1.27
80 mg/l	0.52	0.83	0.55	0.63	0.17
Media	0.52	1.64	0.30	0.82	0.72
Módulo de dispersión (D/uL)					
40 mg/l	0.026	0.01	0.02	0.019	0.008
80 mg/l	0.017	0.009	0.009	0.012	0.004
Media	0.021	0.01	0.015	0.015	0.006
Número de puntos experimentales					
40 mg/l	53	74	39		
80 mg/l	58	69	37		
Suma de Cuadrados $(C_{exp}/C_0 - C_{pred}/C_0)^2$					
40 mg/l	$2.04 \cdot 10^{-2}$	$7.25 \cdot 10^{-2}$	$5.06 \cdot 10^{-2}$		
80 mg/l	$4.47 \cdot 10^{-2}$	$7.10 \cdot 10^{-2}$	$1.31 \cdot 10^{-2}$		

4.2.1.3.2.- Ensayos de desorción en lecho saturado.

Una vez finalizada la adsorción, con concentraciones iniciales de 40 y 80 mg/l de amonio, se han obtenido las curvas de rotura correspondientes a las experiencias de desorción de amonio, alimentando para ello el lecho de suelo con la circulación de un caudal de 10 ml/h de agua destilada. Los resultados se han representado en la **figura 34**.

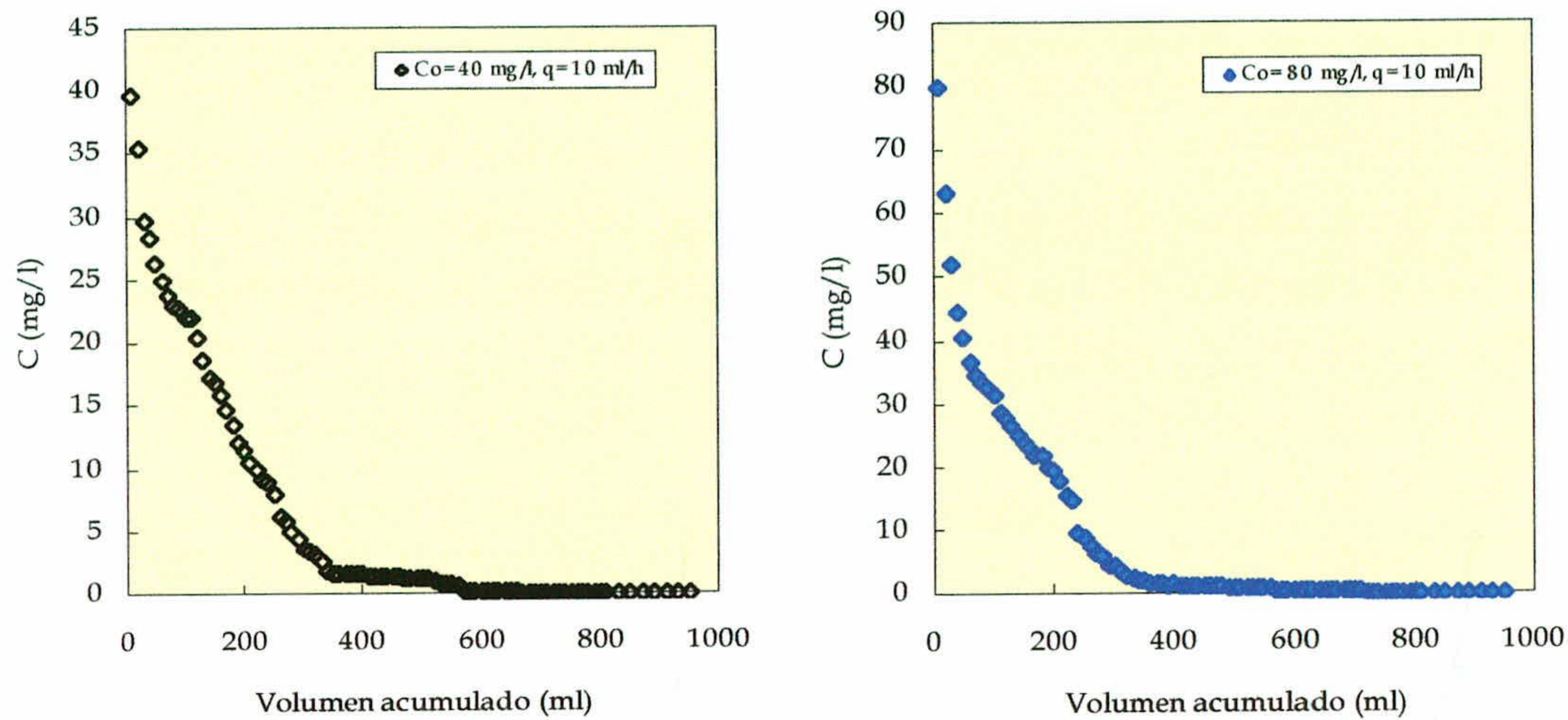


Figura 34.- Curvas de rotura de desorción del amonio, con concentraciones de 40 y 80 mg/l y caudal de 10 ml/h.

Tabla 16.- Valores de la masa de amonio adsorbida y desorbida en columna con un flujo de 10 ml/h.

Masa adsorbida en columna (mg/kg de suelo)	
40 mg/l	180
80 mg/l	372
Masa desorbida de la columna (mg/kg de suelo)	
40 mg/l	183
80 mg/l	275
Porcentaje desorbido (%)	
40 mg/l	101.66
80 mg/l	74.00

Integrando las curvas por debajo de las curvas (**figura 34**) se calculan las masas del soluto desorbidas. Comparando las masas de amonio adsorbidas y desorbidas de la columna (**tabla 16**), se observa que se libera aproximadamente el 88 % del amonio retenido. Se concluye que la desorción es un proceso más lento que la adsorción; de hecho, se necesita más tiempo para completar las curvas de rotura de desorción que para las de adsorción. Para obtener las primeras fueron necesarios cuatro días como mínimo; sin embargo, dos días fueron suficientes para completar las segundas. En la desorción se observa un fenómeno asintótico de cola (**figura 34**), donde durante las primeras 24 horas la desorción es muy rápida y después se hace más lenta, lo que puede reflejar por una parte, un fenómeno cinético respecto a la concentración de ion adsorbido y por otra parte, una desorción de dos fases relacionadas con las características de las arcillas responsables de la previa

adsorción, este fenómeno está observado también por Steffens & Sparks (1997) y por Steffens & Sparks (1999).

Además, la presencia de una posible histéresis parece confirmada porque la desorción es completa cuando la concentración inicial es de 40 mg/l, mientras que está lejos de serlo cuando el valor de dicha concentración inicial es de 80 mg/l.

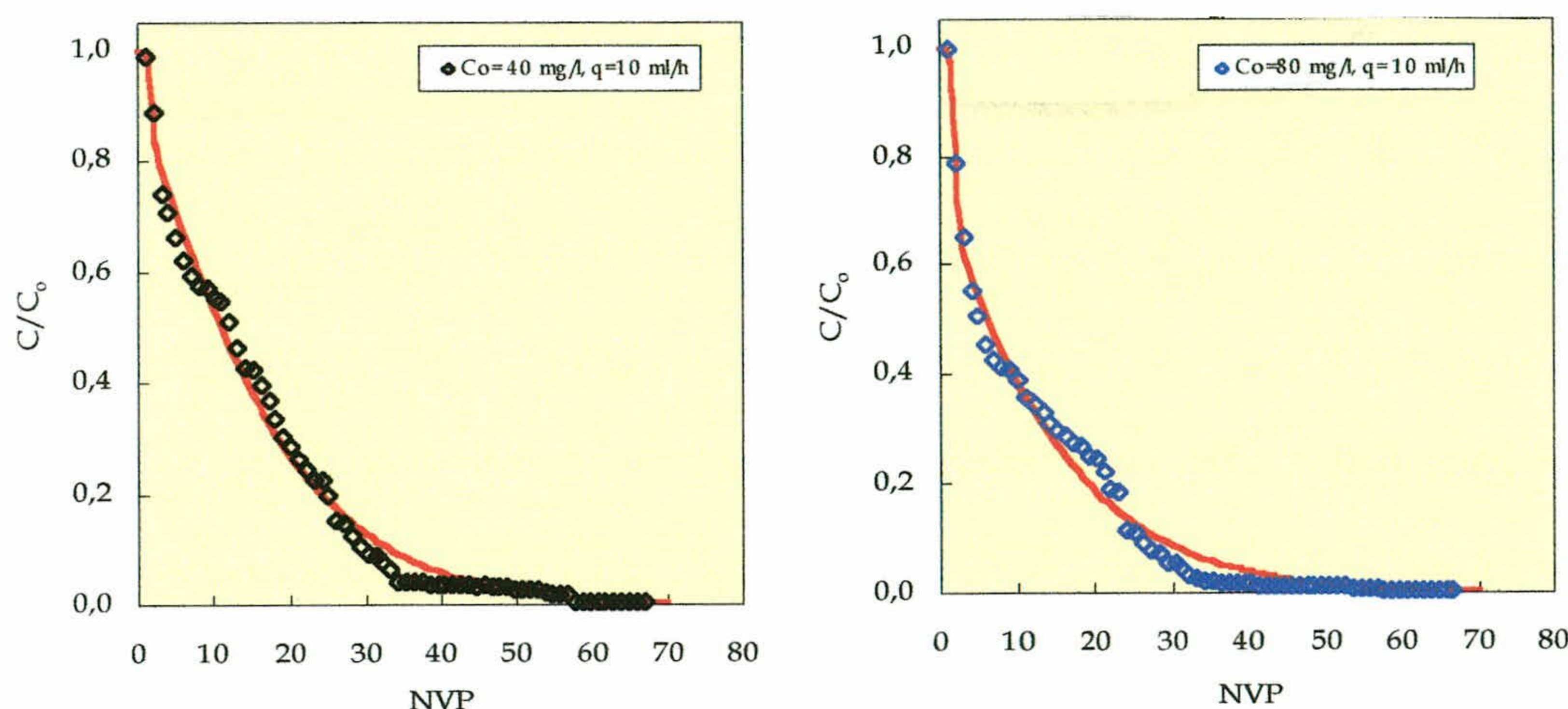


Figura 35.- El ajuste del modelo bizonal a las curvas de rotura de desorción del amonio, con concentraciones de 40 y 80 mg/l a caudal de 10 ml/h.

El modelo bizonal, como se puede observar en la **figura 35**, reproduce bien las curvas de desorción y permite obtener los valores de los parámetros de ajuste que se presentan en la **tabla 17**.

El ajuste del modelo bizonal a las experiencias de desorción del amonio proporciona valores del coeficiente de retardo con una tendencia similar a los obtenidos en las experiencias de adsorción de amonio ($R_{ads}=14.99$, $R_{des}=13.04$), lo que indica que el proceso de adsorción-desorción es un fenómeno reversible, que sugiere que casi la totalidad del amonio adsorbido será lixiviado.

Por otra parte, la hipótesis de la posible histéresis parece confirmarse por el hecho de que el coeficiente de retardo obtenido utilizando una concentración inicial de 40 mg/l de amonio ($R_{des}=14.81$) está próxima al valor medio del mismo coeficiente obtenido en la adsorción ($R_{ads}=14.99$), sin embargo, el proporcionado por el ajuste de las curvas de desorción de 80 mg/l es ligeramente inferior ($R_{des}=11.28$).

Por su parte, los valores de β (0.16) resultan notablemente inferiores a los obtenidos durante la adsorción, lo que indica que sólo el 16 % del suelo libera el amonio de forma rápida. Se confirma que la adsorción del amonio es más rápida que la desorción. Scherer & Ahrens (1996) y Steffens & Sparks (1997) encuentran que la desorción o la lixiviación del amonio depende, entre otros factores, del tipo de arcilla dominante en el suelo estudiado. Steffens & Sparks (1999) añaden que la velocidad de la desorción del amonio depende del tipo de las posiciones de los sitios de adsorción del amonio (planares, posiciones de los bordes periféricos y las interlaminares).

Tabla 17.- Valores de los parámetros de ajuste del modelo bizonal a las curvas de rotura de desorción del amonio del lecho no saturado, con un caudal de 10 ml/h.

Coefficiente de retención (R)	
40 mg/l	14.81
80 mg/l	11.28
Media	13.04
Fracción instantánea de retención (β)	
40 mg/l	0.14
80 mg/l	0.18
Media	0.16
Módulo de Sherwood (Sh)	
40 mg/l	1.85
80 mg/l	1.12
Media	1.49
Módulo de dispersión (D/uL)	
40 mg/l	0.020
80 mg/l	0.022
Media	0.021
Número de puntos experimentales	
40 mg/l	88
80 mg/l	81
Suma de Cuadrados $(C_{exp}/C_0 - C_{pred}/C_0)^2$	
40 mg/l	3.81 E-02
80 mg/l	4.56 E-02

4.2.1.3.3.- Ensayos de adsorción en lecho no saturado.

En la **figura 36** se representan las curvas de rotura correspondientes a las concentraciones iniciales de 40 y 80 mg/l, con caudales no saturados de 7.5 y 10 ml/h.

En la **tabla 18** se facilita la comparación entre las masas adsorbidas en tanque y en columna a través del lecho no saturado.

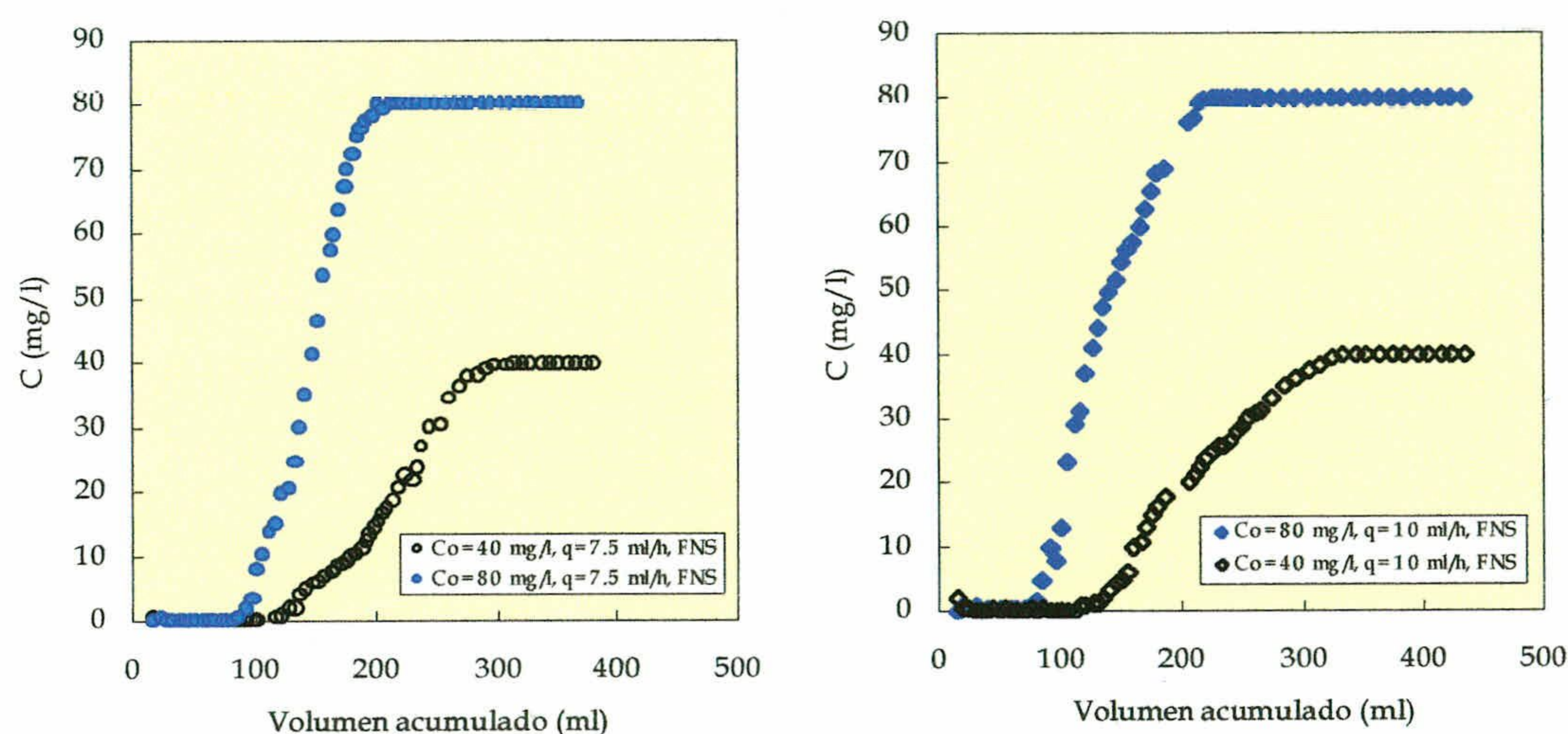


Figura 36.- Curvas de rotura del amonio en condiciones de flujo no saturado, con concentraciones de 40 y 80 mg/l y caudales de 7.5 y 10 ml/h.

Tabla 18.- Valores de las masas adsorbidas, tanto en tanque como en columna, en las diferentes condiciones ensayadas.

Masa adsorbida en columna (mg/kg de suelo)			
	7.5 ml/h	10 ml/h	Media
40 mg/l	211.26	211.89	211.58
80 mg/l	286.97	264.25	275.61
Masa adsorbida en batch (mg/kg de suelo)			
40 mg/l	248		
80 mg/l	492		
Eficacia de adsorción columna / batch (%)			
40 mg/l	85.29	85.54	85.42
80 mg/l	58.30	53.69	56.00
Media	71.80	69.62	70.71

En las curvas de rotura correspondientes a la adsorción del amonio en lecho no saturado se observa que, al igual que en las condiciones de flujo saturado, empiezan a aparecer concentraciones crecientes del amonio pasados valores de números de volúmenes de poros que oscilan entre 5 y 10. Así son muy parecidos los valores de las masas adsorbidas obtenidos, con los diferentes caudales ensayados, en los ensayos de columna. Lo que confirma, lo dicho anteriormente, que en las condiciones de flujo no saturado el caudal no afecta al proceso de adsorción.

Como puede apreciarse, la eficacia de adsorción en el lecho no saturado está en torno a un 10% por debajo de la alcanzada en el lecho saturado; esta disminución se produce, sobre todo, en las experiencias de mayor concentración (80 mg/l), mientras que con una concentración de 40 mg/l los valores son muy semejantes en lecho saturado e insaturado. La disminución observada se atribuye al hecho de que en lecho insaturado sólo una parte del suelo es apta para la adsorción del ion amonio, ya que ésta se produce exclusivamente en aquellas zonas donde existe contacto entre la fase acuosa y el suelo y dicho contacto es menor en el lecho no saturado.

En la **figura 37** se representan las curvas de rotura de la adsorción del amonio en el lecho no saturado ajustada al modelo bizonal, y en la **tabla 19** se resumen los resultados de los valores de dicho ajuste.

Se observa que, en general, los valores obtenidos del ajuste del modelo a las curvas de rotura experimentales correspondientes a la adsorción del amonio en el lecho no saturado son muy semejantes a los alcanzados en lecho saturado. Así, se ha obtenido un valor del coeficiente de retención medio de 12.47, muy parecido al obtenido con el lecho saturado ($R=14.99$), aunque ligeramente inferior, lo que podría ser debido, como ya se ha indicado, a que en condiciones de flujo no saturado no toda la superficie de las partículas del suelo está en contacto con la fase acuosa que contiene el amonio, puesto que los poros están parcialmente ocupados por aire.

Se obtiene un valor medio del coeficiente de la fracción instantánea de retención de 0.61, que indica que en condiciones de flujo no saturado el 61% del amonio retenido se produce de forma instantánea, valor similar al obtenido en el caso de flujo saturado.

Por su parte, el modulo de dispersión, al dar una valor igual en todas las condiciones ensayadas de 0.02, indica que no hay diferencia en el empaquetamiento de las columnas preparadas en todos los casos.

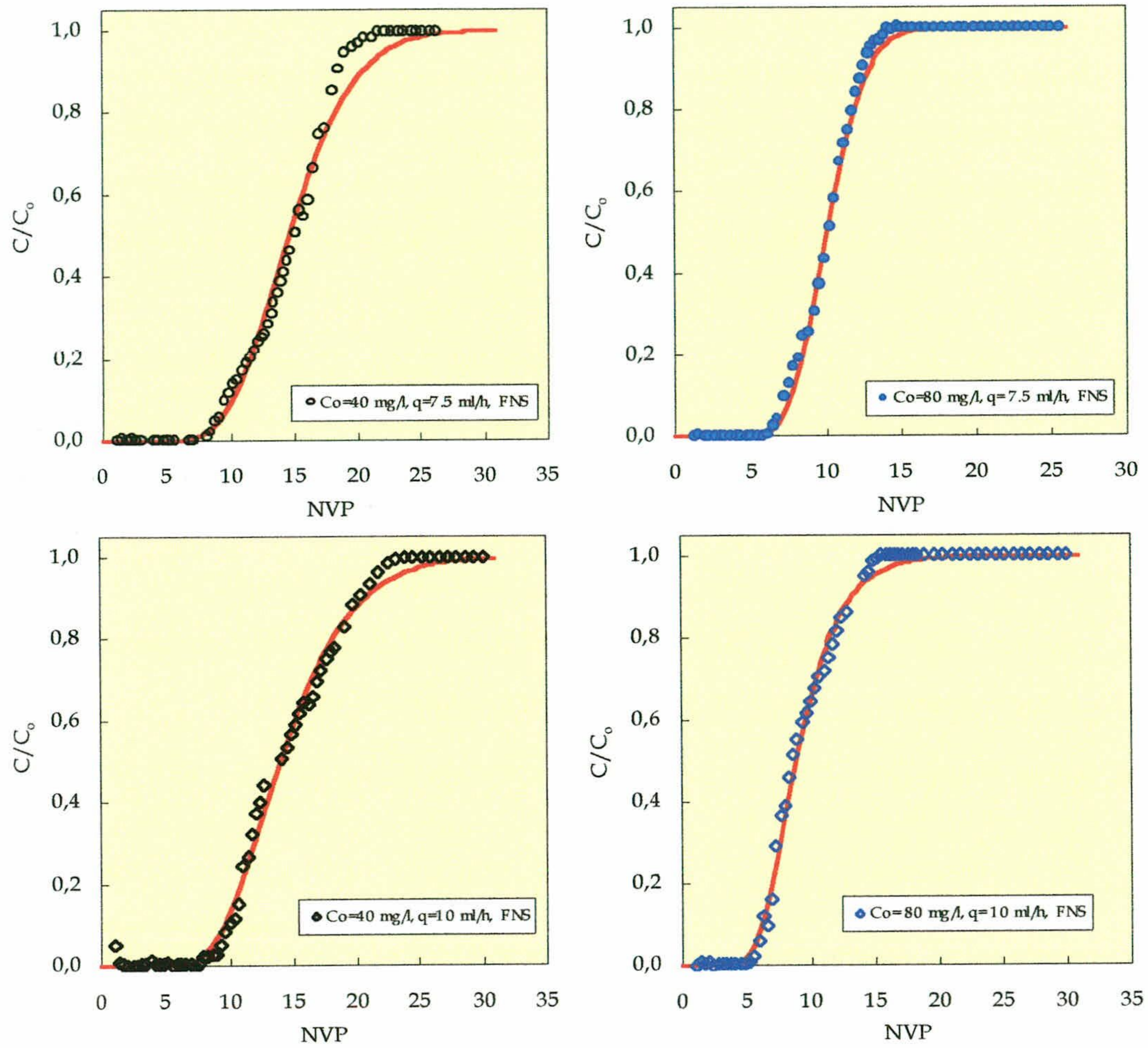


Figura 37.- Curvas de rotura experimentales (puntos) y simuladas (líneas continuas) del amonio en condiciones de flujo no saturado, con concentraciones de 40 y 80 mg/l y caudales de 7.5 y 10 ml/h.

Tabla 19.- Valores de los parámetros de ajuste del modelo bizonal para la adsorción del amonio en lecho no saturado.

Coefficiente de retención (R)				
	7.5 ml/h	10 ml/h	Media	Desviación Estándar
40 mg/l	15.01	14.68	14.85	0.23
80 mg/l	10.92	9.28	10.10	1.15
Media	12.97	11.98	12.47	0.69
Fracción instantánea de retención (β)				
40 mg/l	0.60	0.72	0.66	0.08
80 mg/l	0.92	0.77	0.56	0.11
Media	0.76	0.74	0.61	0.01
Módulo de Sherwood (Sh)				
40 mg/l	10	2.85	6.42	5.05
80 mg/l	1.0 E-10	1.73	0.86	1.22
Media	5	2.29	3.64	0.69
Módulo de dispersión (D/uL)				
40 mg/l	0.02	0.02	0.02	0
80 mg/l	0.02	0.02	0.02	0
Media	0.02	0.02	0.02	0
Número de puntos experimentales				
40 mg/l	65	66		
80 mg/l	65	66		
Suma de Cuadrados $(C_{exp}/C_0 - C_{pred}/C_0)^2$				
40 mg/l	9.00 E-02	4.37 E-02		
80 mg/l	3.35 E-02	3.33 E-02		

4.2.1.4.- Conclusiones.

Los resultados obtenidos permiten establecer las siguientes conclusiones:

- Del punto de vista metodológico, hay una gran concordancia entre los resultados de las experiencias batch, los obtenidos de las experiencias en columnas y los valores resultantes del ajuste del modelo bizonal. Así, es digna de destacar la gran utilidad de las experiencias en batch, que, en situaciones de linealidad como concretamente en el caso de estudio de la fijación del amonio en el suelo estudiado, aportan una información bastante completa y que permite estimar con bastante aproximación los resultados en condiciones de flujo. De ahí la gran ventaja que

presenta, este hecho, puesto que son menos laboriosas las experiencias en tanque que las de flujo continuo.

- También en relación con el aspecto metodológico, la utilización de columnas con pequeñas dimensiones, no parece disminuir la fiabilidad de los resultados, ya que son bastante comparables con los obtenidos en ensayos en discontinuo.

- Los ensayos de adsorción en batch y en columna ponen de manifiesto por una parte, la rapidez y la linealidad del fenómeno de adsorción del amonio en el suelo estudiado. Y por otra parte la alta capacidad del mismo a fijar el amonio

- El modelo bizonal reproduce adecuadamente los datos experimentales y sus parámetros de ajuste confirman las conclusiones obtenidas por los ensayos en batch y en columna. Los valores de ajuste obtenidos para la adsorción en el lecho saturado son muy semejantes a los obtenidos para lecho no saturado.

- El suelo de la Vega de Granada presenta una alta capacidad de adsorción al amonio, lo que parece que está estrechamente relacionado con las características del suelo estudiado, donde, por una parte, predomina las arcillas secundarias del tipo illita (39.72%) y esmectita (13.33%), que parecen fijar cantidades más significativas del amonio que las de tipo 1:1, como la caolinita. Y por otra parte, con las cargas negativas que adquieren, al pH del suelo, los compuestos minerales y orgánicos del mismo (la caolinita, el feldespato, el cuarzo, óxido de hierro, óxido de manganeso, la materia orgánica y óxido de titanio).

- El estudio experimental de la velocidad de fijación del amonio, a falta de ajustarlos a un modelo de cinética, revela que la adsorción del amonio se hace de forma rápida. Este hecho también lo confirman los valores de la fracción instantánea obtenida del ajuste al modelo bizonal. Lo que permite discriminar entre las dos interpretaciones que admite el modelo de no-equilibrio empleado (ver consideraciones teóricas), idénticas en términos matemáticos, pero diferentes desde el punto de vista conceptual. En efecto, dicha instantaneidad permite descartar el control cinético de la etapa de adsorción sobre el fenómeno global de la retención del ion amonio en el suelo, por lo que dicho control debe atribuirse a la transferencia del soluto desde la fase acuosa móvil del suelo a la inmóvil.

- El proceso de adsorción- desorción es un proceso reversible, aunque de forma más lenta que la adsorción, un alto porcentaje del amonio fijado es accesible al arrastre por lixiviación. Lo que hay que tener en cuenta en la planificación proyectos de riego con agua residual, incluso a la hora de utilización excesiva de fertilizantes, debido al riesgo que presenta dicha lixiviación sobre la contaminación de las aguas subterráneas.

- los resultados obtenidos del estudio del proceso de adsorción en condiciones de flujo saturado han sido muy similares a los obtenidos utilizando flujo no saturado. Se puede concluir la exactitud de los ensayos en flujo saturado a la hora de representar las condiciones no saturadas del campo. Esta conclusión resume su importancia en las ventajas que presenta la utilización de flujo saturado frente al no saturado en lo referido a evitar la frecuente aparición de flujos preferenciales.

4.2.2.- Potasio.

4.2.2.1.- Tiempo de equilibrio.

Las experiencias de cinética de adsorción de potasio se han realizado con una razón de suelo-disolución de 1/40 disoluciones de concentraciones (C_0) de 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 50 y 100 mg/l de dicho catión. Los resultados obtenidos se muestran en la **figura 38**.

Los ensayos cinéticos muestran que el proceso de adsorción del potasio en el suelo estudiado es un fenómeno rápido, si bien no se puede considerarse instantáneo puesto que, dos horas de agitación fueron suficientes para alcanzar el equilibrio. Se conoce que la cinética del potasio está estrechamente relacionada con el tipo de las arcillas dominantes en el suelo (Sparks & Rechcigl, 1982; Sparks & Jardine, 1984; Sparks, 1999), así la reacción del mismo sobre las arcillas bilaminares es más rápida que sobre las arcillas trilaminares. Sparks & Jardine (1984) encuentran que el potasio alcanza el equilibrio con la caolinita del suelo de Texas de Washington pasado 40 minutos, sin embargo ha sido necesario 140 minutos para las montmorillonitas extraídas del mismo suelo. Sparks *et al.* (1980) encuentran que la dinámica del potasio en suelos de Virginia no es instantánea, así para concentraciones que oscilan entre 5 y 25 mg/l, 2 horas han sido suficientes para alcanzar el equilibrio con el suelo, sin embargo para concentraciones de 100 mg/l del mismo hizo falta 24 horas.

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dicha reacción lenta con el suelo de la Vega de Granada conlleva, que tras riego con agua conteniendo elevadas concentraciones del potasio, dicho catión permanecerá en el agua intersticial un tiempo suficiente para su posible lixiviación hacia las aguas subterráneas.

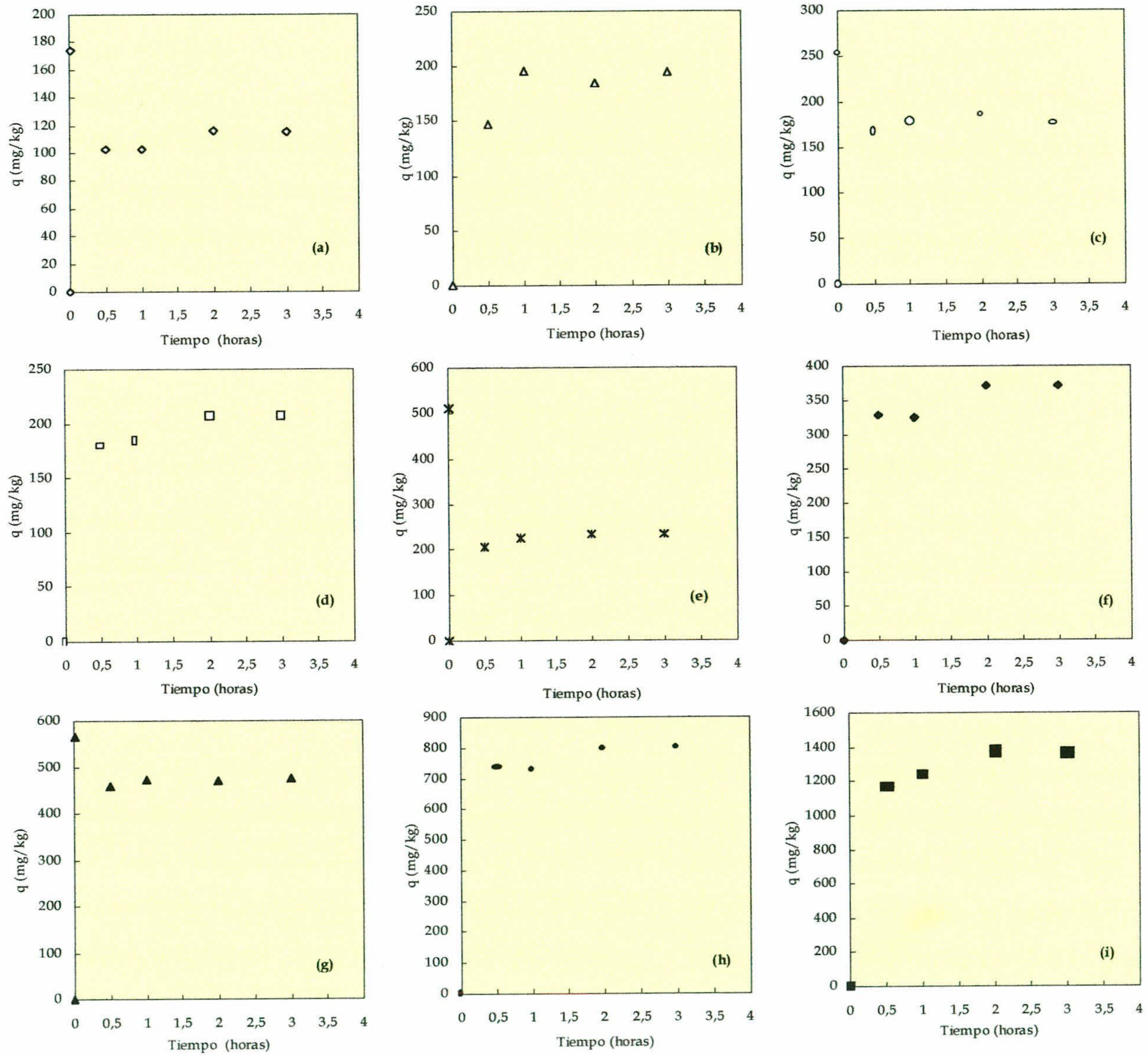


Figura 38.- Resultados de la cinética del potasio con una relación suelo/disolución de 1/40 y con concentraciones de 2 mg/l (a), 4 mg/l (b), 6 mg/l (c), 8 mg/l (d), 10 mg/l (e), 15 mg/l (f), 20 mg/l (g), 50 mg/l (h) y 100 mg/l (i).

4.2.2.2.- Experiencias en discontinuo (tanque).

Igual que en los casos anteriores, una vez conocida la cinética de adsorción, se estableció la isoterma de equilibrio en tanque. Los resultados experimentales correspondientes se han representado en la **figura 39**.

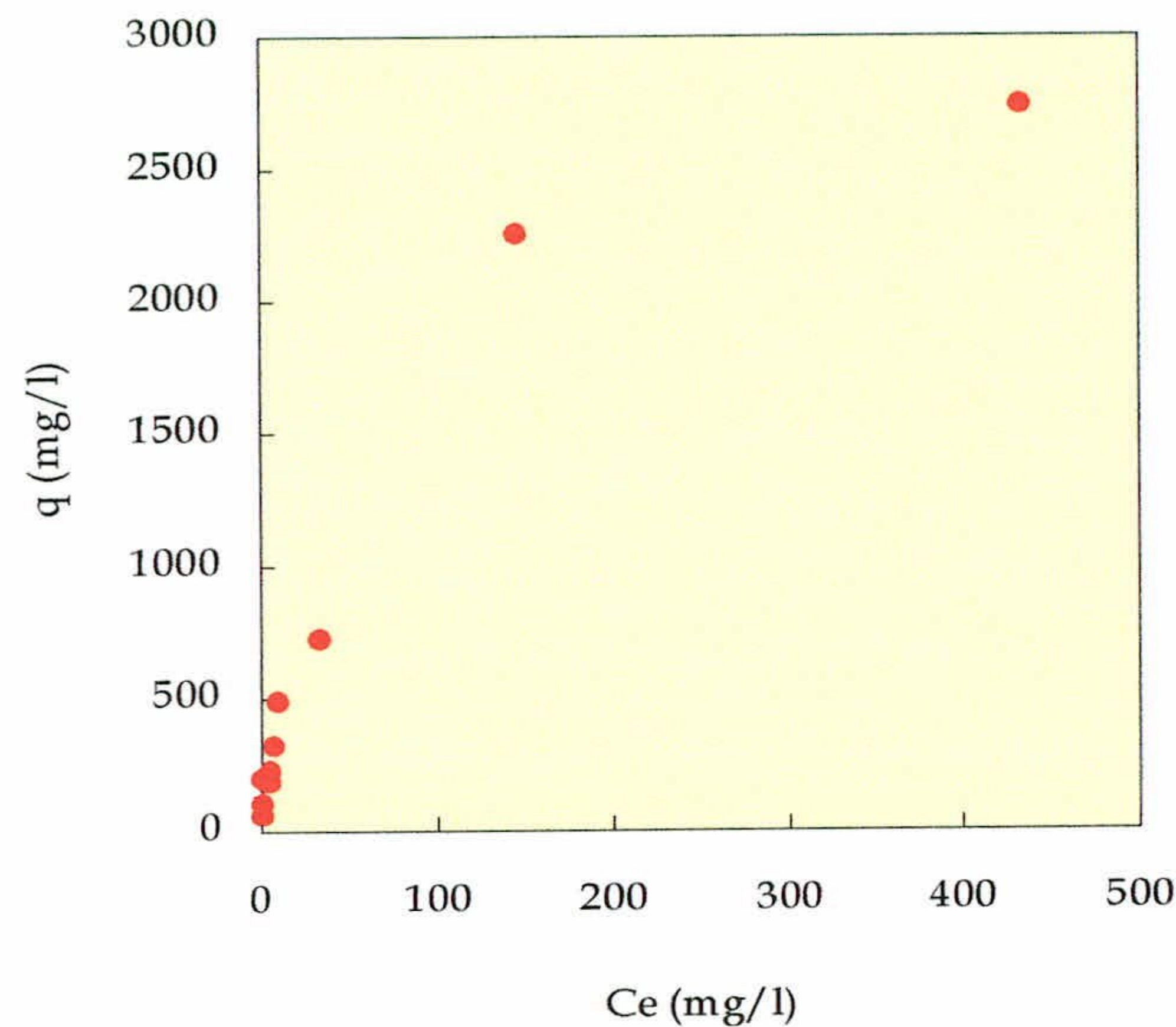


Figura 39.- Isoterma de adsorción de potasio en el suelo estudiado.

La isoterma obtenida podría pertenecer al tipo L (Giles *et al.*, 1960). Para confirmarlo, los resultados experimentales se han ajustado a los modelos de Langmuir (**figura 40**) y Freundlich (**figura 41**). La comparación entre los dos modelos propuestos para la isoterma de adsorción de potasio, resumida en la **tabla 20**, realizada a través del coeficiente de correlación entre el modelo y los datos experimentales (r^2), revela que el modelo de Langmuir reproduce mejor el comportamiento del potasio en el suelo estudiado, aunque el coeficiente de correlación para el modelo de Freundlich es sólo ligeramente inferior al de éste (0.968 frente a 0.987 respectivamente). Por otro lado, con el modelo de Langmuir se obtiene una capacidad máxima de saturación (M_L) de 1428.57 mg/kg, al tiempo que el ajuste con el modelo de Freundlich proporciona un valor de n por debajo de 1 (0.6769), valor propio de isotermas de tipo "L", y una constante de adsorción de 62.85 l/kg, que indica una alta afinidad del suelo por el potasio.

Al comparar con el amonio se concluye que la adsorción del potasio no es instantánea y es más elevada.

Para resumir, la adsorción del amonio y el potasio son más selectivas en comparación con otros cationes bivalentes como puede ser el calcio y el magnesio (Sawhney, 1972). Sin embargo debido a la semejanza entre las dos moléculas, los mecanismos de adsorción que controlan el proceso de adsorción del potasio son similares a los mencionados anteriormente para el caso del amonio, se ha concluido una alta afinidad del potasio al suelo de la Vega de Granada, lo que esta, al igual que en el caso del amonio, estrechamente relacionado con las características del suelo estudiado, precisamente a las cargas negativas de los compuestos minerales y orgánicos del mismo y a su alta capacidad de intercambio catiónico producida por las arcillas trilaminares dominantes: illita, esmectita, que además de los sitios de adsorción planares y de las del borde poseen las posiciones de adsorción interlaminares que aumenta la afinidad al potasio.

Tabla 20.- Ajuste de la isoterma de potasio a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Langmuir			Freundlich		
K_L (l/mg)	M_L (mg/kg)	r	K_F (l/kg)	n	r
0.0328	1428.571	0.9873	62.859	0.6769	0.9682

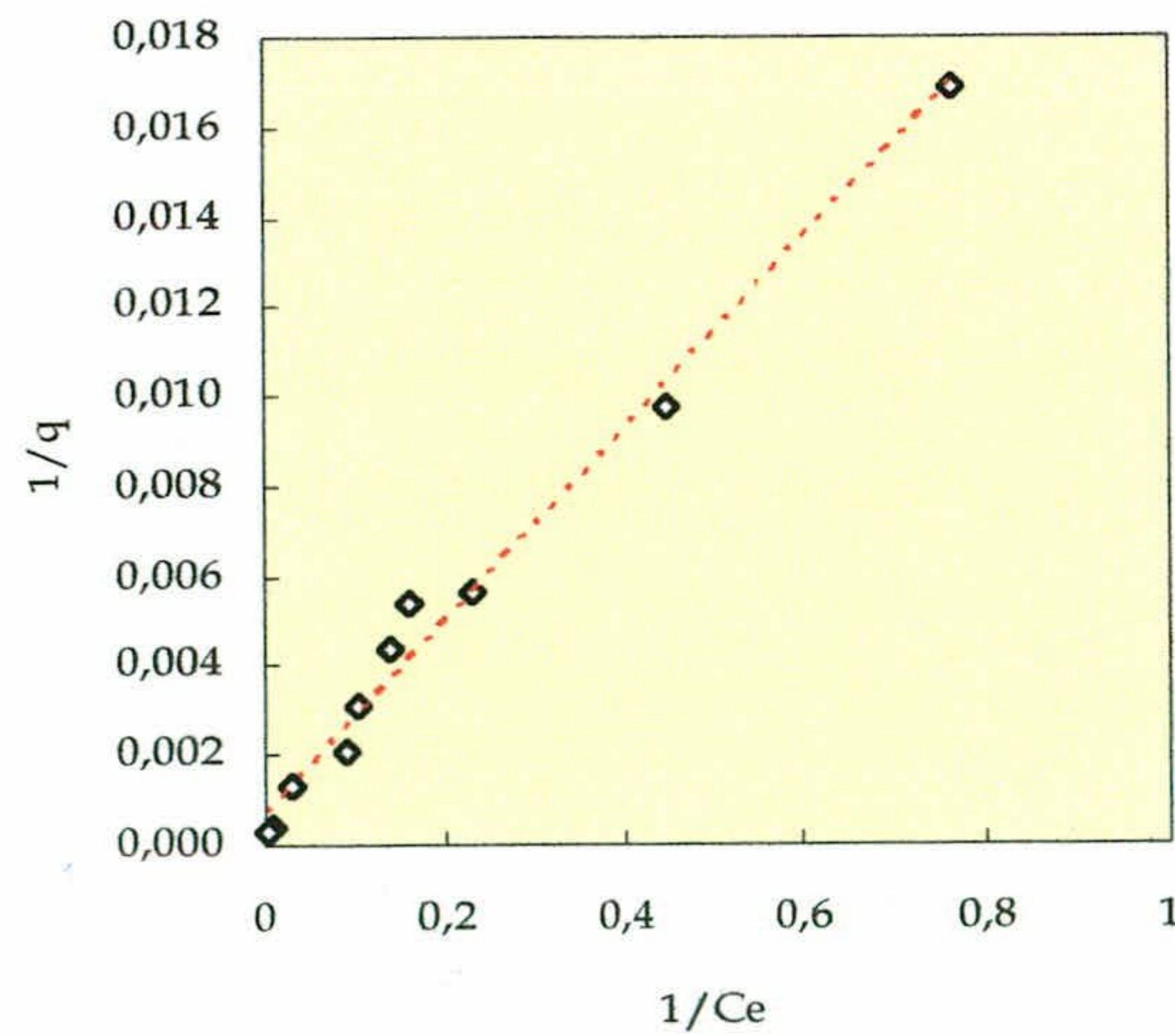


Figura 40.- Resultados del ajuste de la isoterma de adsorción de potasio al modelo Langmuir.

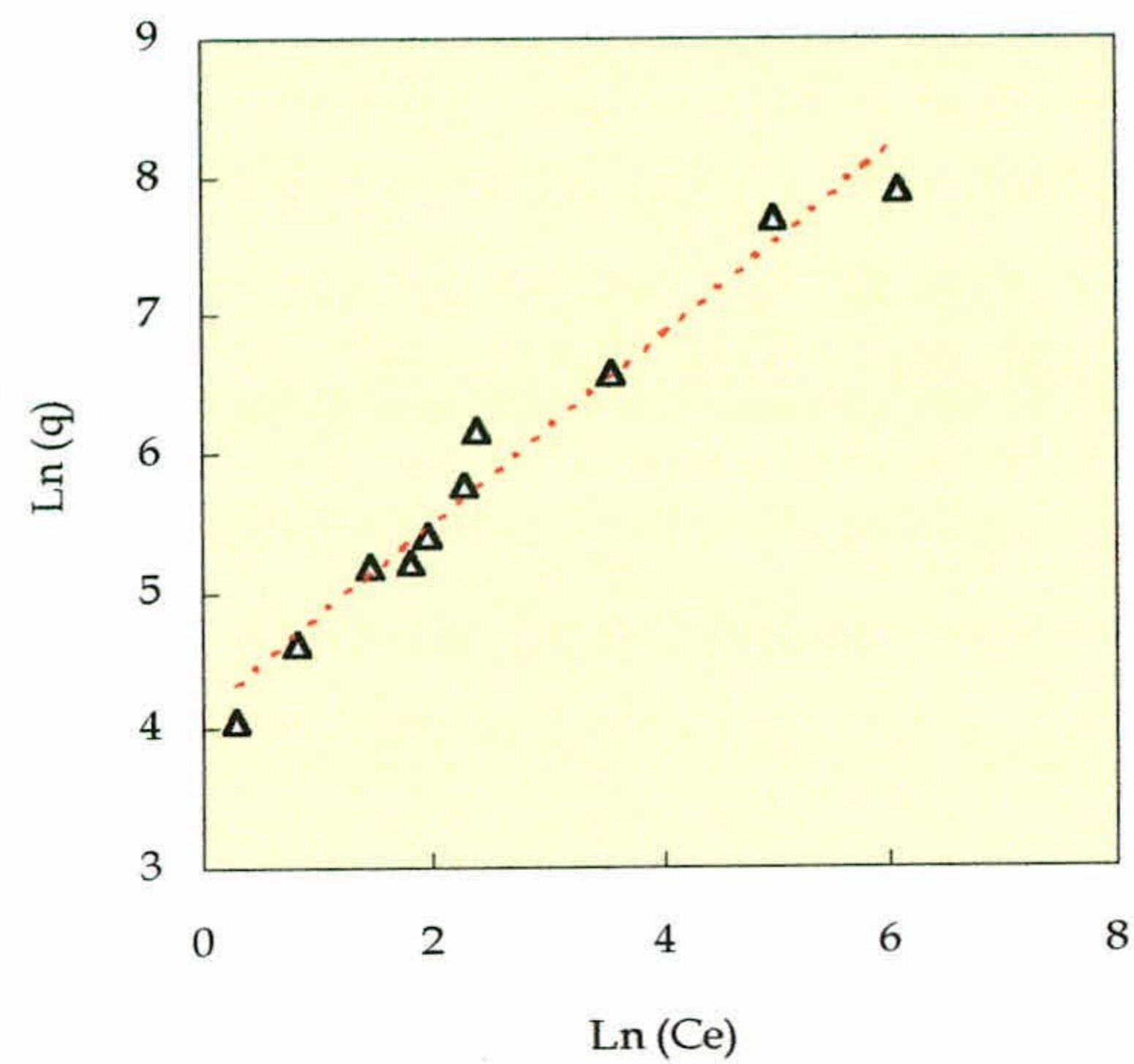


Figura 41.- Resultados del ajuste de la isoterma de adsorción de potasio al modelo Freundlich.

4.2.2.3.- Experiencias en flujo continuo (columna).

4.2.2.3.1.- Ensayos de adsorción en lecho saturado.

Las curvas de rotura obtenidas en el estudio de adsorción del potasio, con concentraciones de 10 y 20 mg/l, y con un caudal de 10 ml/h se han representado en la figura 42.

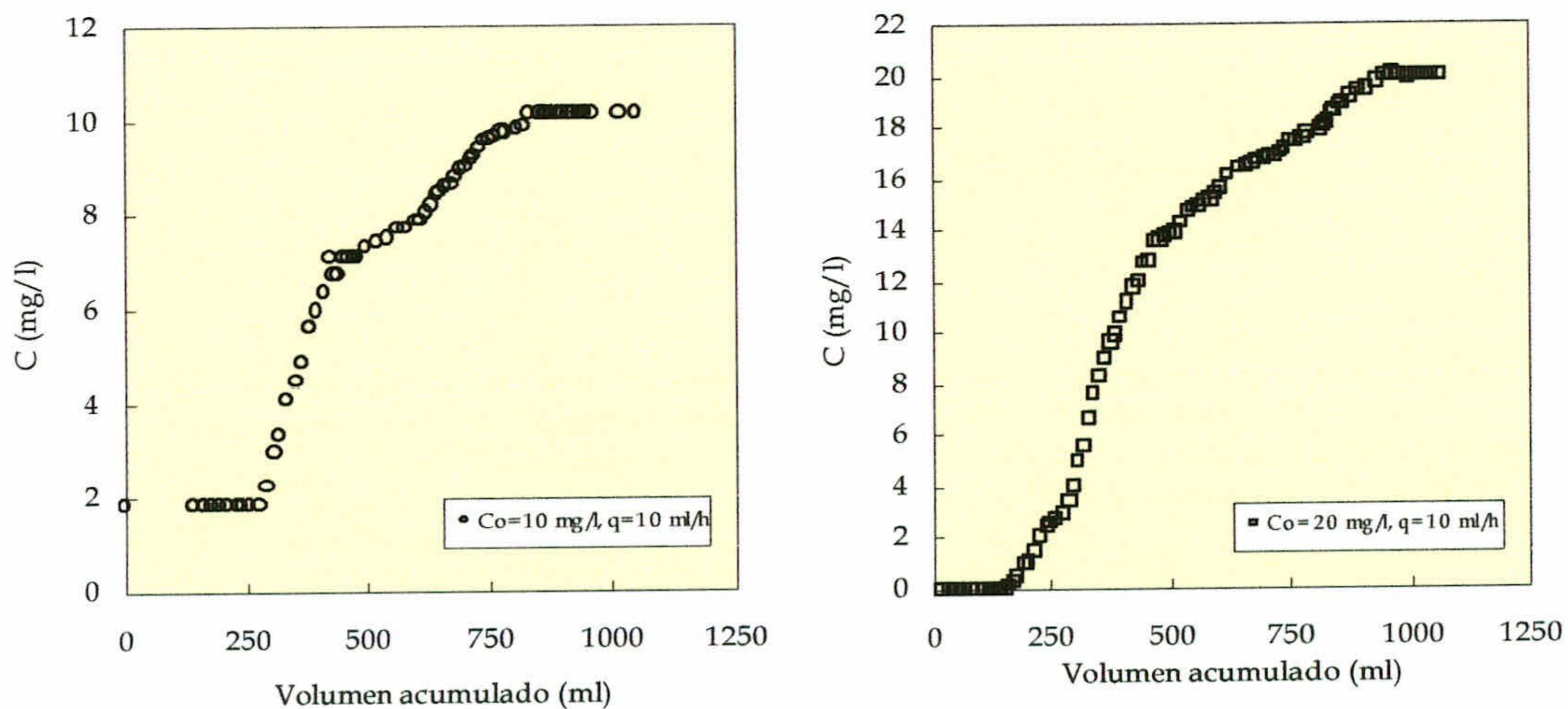


Figura 42.- Curvas de rotura experimental del potasio, con concentraciones de 10 y 20 mg/l y caudal de 10 ml/h.

Las curvas de rotura obtenidas muestran que, al principio, el potasio es totalmente adsorbido; transcurridas de 17 a 19 horas, se empiezan a detectar concentraciones crecientes del mismo a la salida de la columna, hasta que se alcanza la concentración de entrada. Las masas adsorbidas, calculadas a partir de la integración de las curvas de rotura, representan del 55 al 63% de las masas adsorbidas, calculadas a partir de la isoterma de adsorción mediante la expresión de Freundlich o la de Langmuir (**tabla 21**). La explicación podría estar, igual que en el caso de la adsorción del amonio, en las diferencias en las condiciones de los dos ensayos.

En la **figura 43** y en la **tabla 22** se recogen los resultados del ajuste de los datos experimentales al modelo bizonal. También en el caso del potasio, el modelo reproduce bien los datos experimentales.

Se obtienen altos valores del coeficiente de retardo (46.74); este valor es más elevado que el encontrado en el caso de la adsorción del amonio ($R=15$), lo que confirma que, en ausencia de otros solutos, el potasio presenta una elevada afinidad al suelo estudiado, a falta de investigar su comportamiento en presencia de otros cationes y aniones que se verá más adelante.

El valor de β indica que el 72% de potasio retenido lo hace de forma rápida y el 28% restante lo hace dependiendo del valor del módulo de Sherwood, que en este caso es de 0.92.

Tabla 21.- Masas de potasio adsorbidas en columna y en batch.

Masa adsorbida en columna a flujo de 10 ml/h (mg/kg de suelo)	
10 mg/l	219.38
20 mg/l	341.25
Masa adsorbida en batch (Freundlich) (mg/kg de suelo)	
10 mg/l	347.79
20 mg/l	549.35
Masa adsorbida en batch (Langmuir) (mg/kg de suelo)	
10 mg/l	371.34
20 mg/l	616.80
Eficacia de adsorción columna/batch (Freundlich) (%)	
10 mg/l	63.07
20 mg/l	62.00
Eficacia de adsorción columna / batch (Langmuir) (%)	
10 mg/l	59.07
20 mg/l	55.00

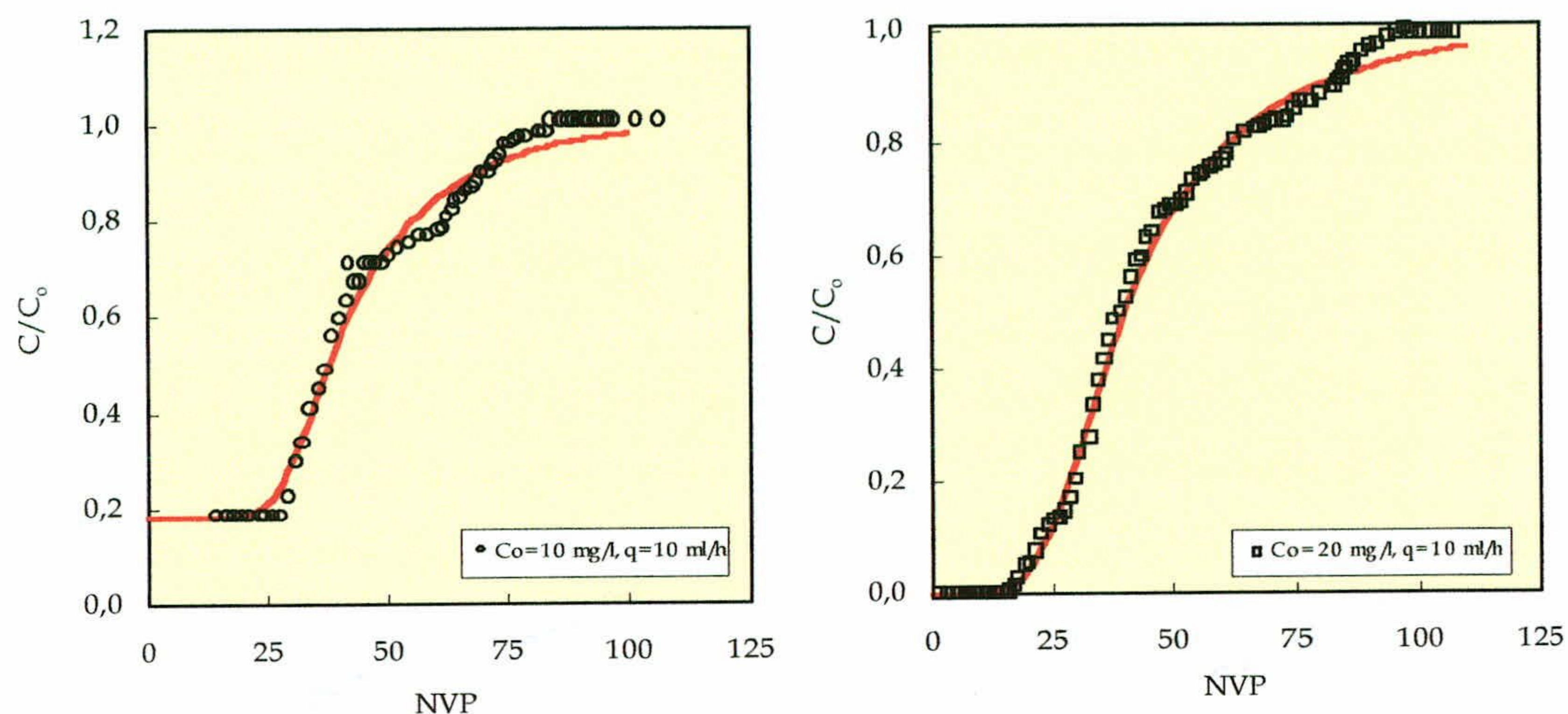


Figura 43.- Curvas de rotura experimental (puntos) y simulada (línea) del potasio, con concentraciones de 10 y 20 mg/l y caudal de 10 ml/h.

Tabla 22.- Parámetros de ajuste del modelo bizonal a las curvas de rotura del potasio.

Coefficiente de retención (R)	
10 mg/l	46.68
20 mg/l	46.80
Media	46.74
Fracción instantánea de retención (β)	
10 mg/l	0.74
20 mg/l	0.70
Media	0.72
Módulo de Sherwood ($Sh = \alpha V/Q$)	
10 mg/l	0.98
20 mg/l	0.86
Media	0.92
Módulo de dispersión (D/uL)	
10 mg/l	0.020
20 mg/l	0.031
Media	0.026
Número de puntos experimentales	
10 mg/l	66
20 mg/l	90
Suma de Cuadrados $(C_{exp}/C_0 - C_{pred}/C_0)^2$	
10 mg/l	0.125
20 mg/l	0.038

4.2.2.3.2 .- Ensayos de desorción en lecho saturado.

Las curvas de rotura obtenidas para la desorción del potasio se muestran en la **figura 44**.

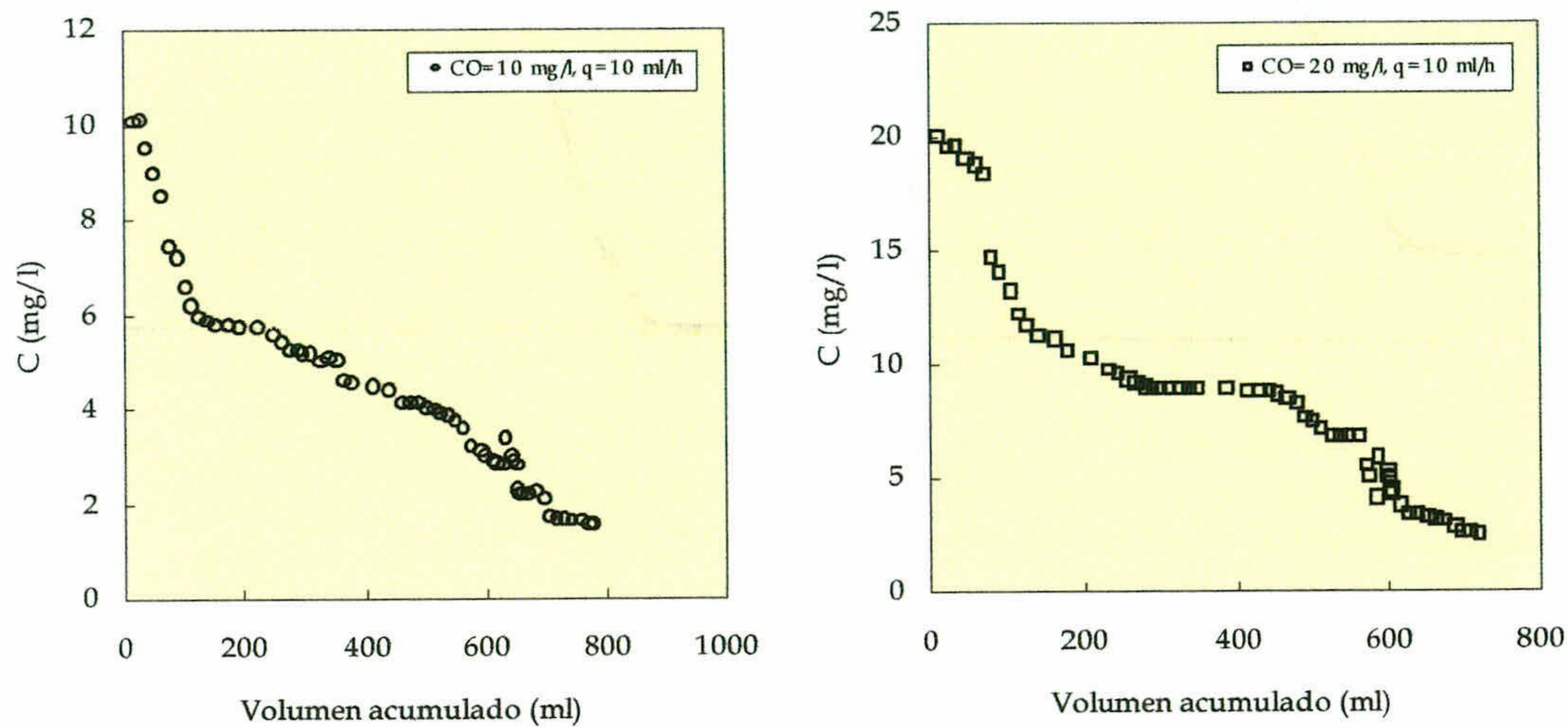


Figura 44.- Curvas de rotura de desorción del potasio, con concentraciones de 10 y 20 mg/l y caudales de 10 ml/h.

Tabla 23 .- Masas adsorbidas y desorbidas en columna.

Masa adsorbida en columna (mg/kg de suelo)	
10 mg/l	219.38
20 mg/l	341.25
Masa desorbida de la columna (mg/kg de suelo)	
10 mg/l	135.21
20 mg/l	244.73
Porcentaje desorbido (%)	
10 mg/l	61.63
20 mg/l	71.71

En la **tabla 23** se resumen los valores calculados de las masas de potasio adsorbidas y desorbidas de la columna; se puede observar, por una parte, que pasados 80 NVP sólo se desorbe un valor medio del 67% de la masa fijada previamente y por otra parte, en la **figura 44**, un escalón que refleja que la liberación del potasio parece incluir dos fases, una primera más rápida hasta aproximadamente 25 NVP, y una segunda lenta que no acaba de terminar puesto que la

concentración del potasio no llega a ser nula, a consecuencia de la lentitud de la desorción, que tiende asintóticamente a una concentraciones próxima a 1 mg/l.

Estos dos fenómenos detectados durante la desorción: la lentitud del mismo y la aparición de dos fases, ha sido observado por varios autores Sparks & Jardine (1981), Sharpley (1987), Hundal & Pasricha (1998), y puede ser debido a que la desorción depende tanto del contenido en arcillas del suelo como del tipo de las mismas, así las arcillas trilaminares dominantes en el suelo de la Vega de Granada intercambian el potasio adsorbido en las posiciones planares “p” y las del borde “e” con los H_3O^+ del agua de forma rápida y el potasio adsorbido en las posiciones interlaminares se liberan lentamente, de ahí las diferentes tasas de desorción observada a lo largo del proceso. Lo que podría indicar según Sparks & Jardine (1981) procesos de difusión que controlan la desorción del potasio en el suelo estudiado.

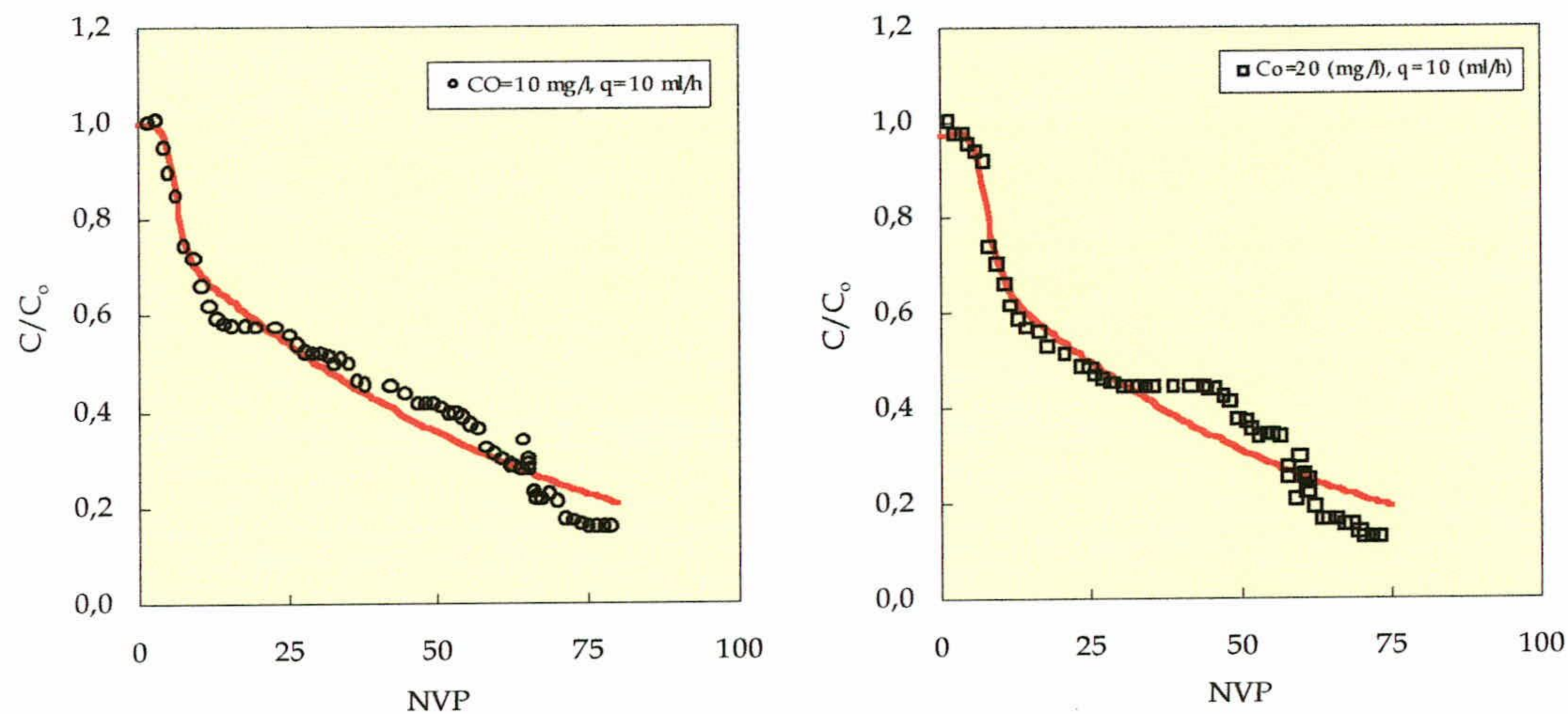


Figura 45.- Curvas de rotura de desorción del potasio, con concentraciones de 10 y 20 mg/l y caudal de 10 ml/h.

En la **figura 45** se muestran las curvas de roturas experimentales y las simuladas a partir del modelo bizonal. En la desorción, el modelo bizonal no reproduce los datos experimentales tan adecuadamente como en el caso de adsorción, lo que podría ser debido a que la desorción del potasio se hace según dos tasas diferentes de desorción.

En la **tabla 24** se recogen los valores de los parámetros de ajuste del modelo a las curvas experimentales. Destaca el valor de la retención media ($R=46.10$), muy similar al obtenido para el

caso de adsorción. Por otro lado, el bajo valor obtenido de β (0.16) confirma la lentitud del proceso de desorción comparado con el de adsorción (β de 0.72).

Tabla 24.- Parámetros de ajuste del modelo bizonal a las curvas de rotura de desorción de potasio del suelo.

Coefficiente de retención (R)	
10 mg/l	48.20
20 mg/l	44.01
Media	46.10
Fracción instantánea de retención (β)	
10 mg/l	0.14
20 mg/l	0.19
Media	0.16
Módulo de Sherwood (Sh)	
10 mg/l	1.33
20 mg/l	1.18
Media	1.25
Módulo de dispersión (D/uL)	
10 mg/l	0.033
20 mg/l	0.031
Media	0.032
Número de puntos experimentales	
10 mg/l	60
20 mg/l	60
Suma de Cuadrados $(C_{exp}/C_0 - C_{pred}/C_0)^2$	
10 mg/l	0.094
20 mg/l	0.152

4.2.2.4.- Conclusiones.

Del estudio de la adsorción del potasio en el suelo de la Vega de Granada se pueden llegar las siguientes conclusiones:

- El estudio de la cinética del potasio en el suelo estudiado revela, que a diferencia del amonio, la adsorción del potasio no es instantánea. Lo que se relaciona con el tipo de las arcillas dominantes en el suelo.

- La adsorción del potasio en el suelo de la Vega de Granada es al igual que en el caso del amonio, más selectiva que otros cationes y depende además del contenido en arcillas del tipo del mismo.

- En caso de ausencia de otros cationes, el suelo de la Vega presenta una elevada capacidad de adsorción del potasio en comparación con la obtenida en el caso del amonio, lo que se relaciona con las cargas negativas del suelo y la alta capacidad de intercambio catiónico producido por las arcillas 2:1 dominante en el suelo estudiado.

- las experiencias en flujo continuo confirman los resultados de las obtenidas en tanque respecto a la alta afinidad del potasio al suelo de la Vega, así se obtiene un valor de R más elevado que el obtenido para el caso del amonio.

- La desorción es más lenta que la adsorción y se hace en dos fases que representan las diferentes tasas de liberación del suelo de los distintos sitios de adsorción de las arcillas trilaminares dominantes en el suelo de la Vega.

- el modelo bizonal simula mejor la adsorción que la desorción, visto que durante la liberación aparecen varios fenómenos que no contempla el modelo entre sus ecuaciones.

4.2.3.- Fosfatos.

4.2.3.1.- Tiempo de equilibrio.

Las experiencias de cinética de adsorción de fosfatos se han realizado, en un primer lugar, con disoluciones de KCl 0.01 M, con concentraciones iniciales de fosfatos de 1.42, 4.73 y 9.46 mg/l, utilizando dos relaciones distintas de suelo/disolución, de 1/2 y de 1/10 (los resultados obtenidos se muestran en las **figuras 46 y 47**, respectivamente).

Por otra parte, se han utilizado disoluciones de concentraciones más altas (10, 15, 20, 30, 35, 40, 50, 60, 70, 100 y 150 mg/l), con razón de suelo/disolución de 1/10, preparadas con agua desionizada; los resultados se han presentado en la **figura 48**.

En todos los casos anteriores las suspensiones se mantuvieron en contacto, en agitación, durante 1 minuto y 0.5, 2, 4, 6, 12, 23 y 48 horas.

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

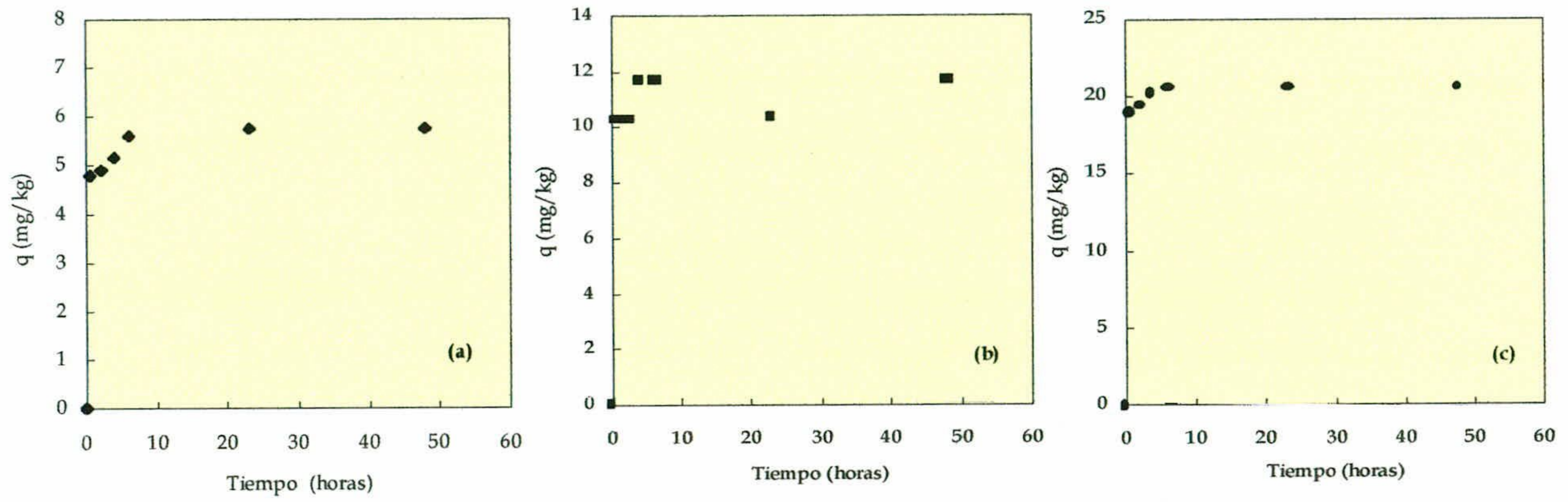


Figura 46.- Resultados de la cinética de fosfatos con una relación suelo/disolución de 1/2, con concentraciones de fosfatos (en mg/l) de 1.42 (a), 4.73 (b) y 9.46 (c), en KCl 0.01 (M).

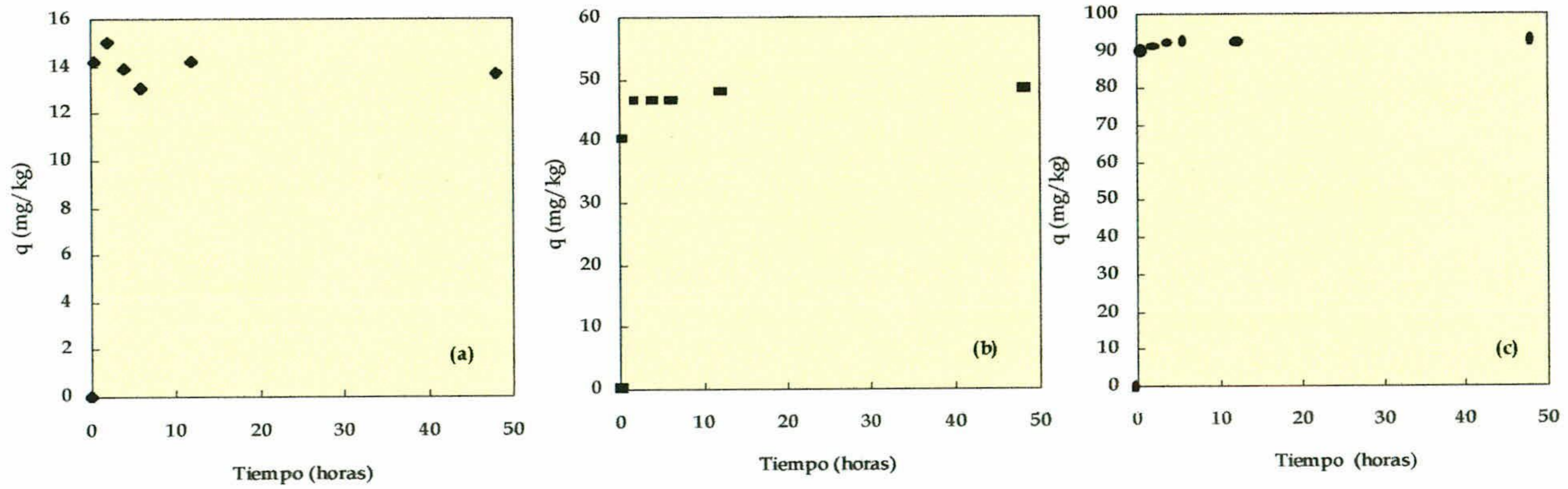


Figura 47.- Resultados de la cinética de fosfatos con una relación suelo/disolución de 1/10 con concentraciones de fosfatos (en mg/l) de 1.42 (a), 4.73 (b) y 9.46 (c), en KCl 0.01 (M).

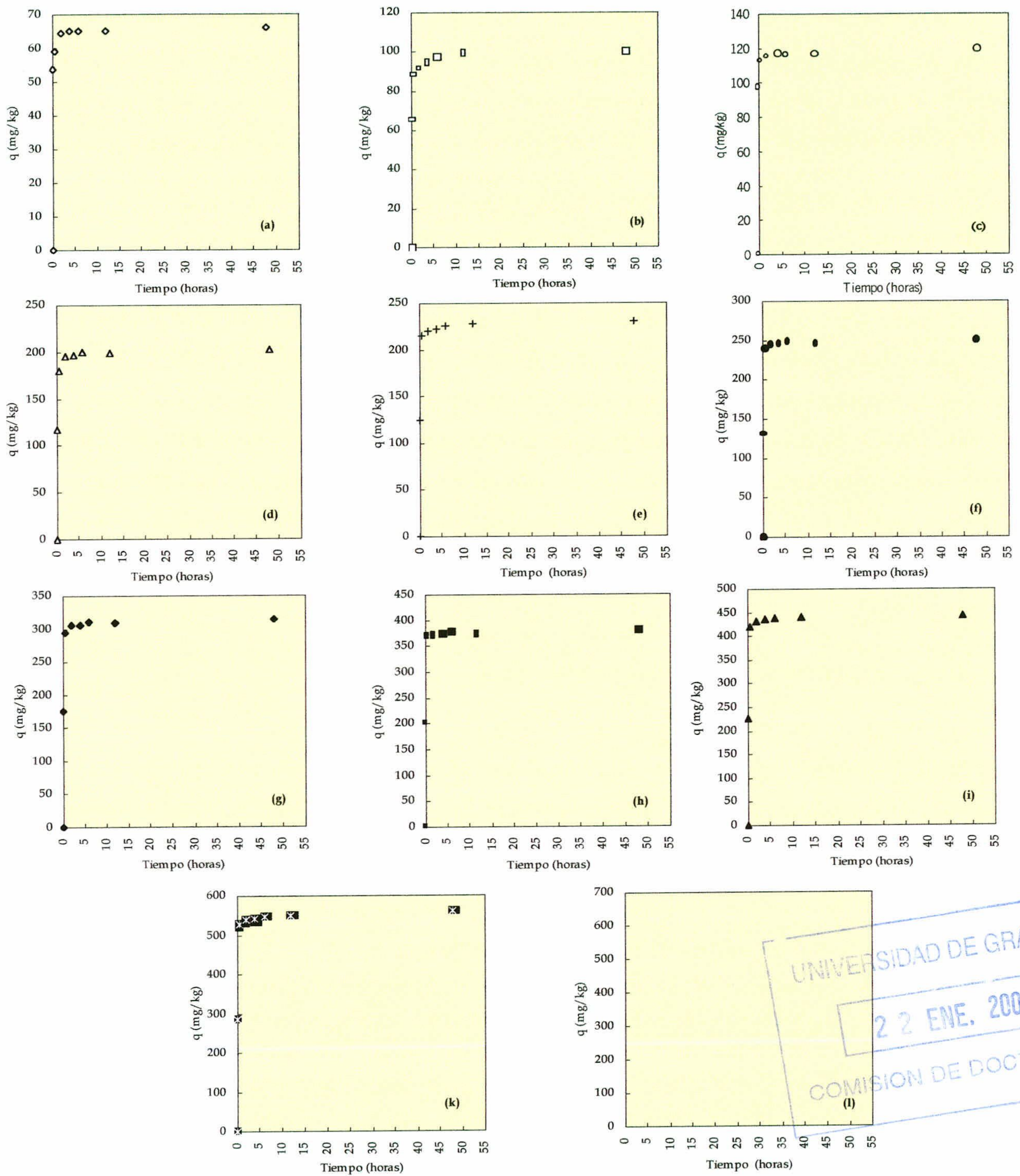


Figura 48.- Resultados de la cinética de fosfatos, con una relación suelo disolución de 1/10 y con altas concentraciones: 10 mg/l (a), 15 mg/l (b), 20 mg/l (c), 30 mg/l (d), 35 mg/l (e), 40 mg/l (f), 50 mg/l (g), 60 mg/l (h), 70 mg/l (i), 100 mg/l (k) y 150 mg/l (l).

Comparando los resultados obtenidos en las distintas condiciones de ensayo, dos horas de contacto han sido aparentemente suficientes para alcanzar el equilibrio entre el suelo y las disoluciones, tanto cuando éstas se prepararon con KCl (**figuras 46 y 47**) como cuando se utilizó para ello agua desionizada (**figura 48**).

No obstante, la adsorción no puede considerarse del todo instantánea, debido a que se puede apreciar en todas las figuras (**46 a 48**) un primer ascenso rápido de la curva de adsorción seguido por una ligera tendencia a incrementarse muy lentamente. De hecho, Ryden *et al.* (1977) y Gerritse (1993 b) afirman que la adsorción de fosfatos (adsorción más precipitación) es rápida al principio, pero luego se hace lenta con el tiempo. Ibrahim & Pratt (1982) consideran que la reacción rápida representa la verdadera adsorción y otros investigadores (Ryden *et al.*, 1977 y Mendoza & Barrow, 1987) añaden que las reacciones lentas consisten en una redistribución del fosfato adsorbido hacia el interior de las partículas de los óxidos de hierro y de aluminio, por un proceso de difusión. Por todas estas razones y según el procedimiento propuesto por Nair *et al.* (1984) en el estudio de la adsorción del fósforo, para la obtención de la isoterma, en nuestra investigación se han utilizado 24 horas de contacto.

4.2.3.2.- Experiencias en discontinuo (tanque).

A partir de los resultados experimentales de los ensayos en discontinuo (suelo/disolución de 1/10), se ha representado gráficamente la concentración del ion fosfato adsorbida por el suelo (q) frente a la concentración del mismo en la disolución en equilibrio (C_e), lo que ha permitido obtener la forma de la isoterma de adsorción del fosfato en el suelo estudiado (**figura 49**).

Según la clasificación de Giles *et al.* (1960), la isoterma obtenida podría pertenecer al tipo "L", que es típica de una adsorción fuerte, no competitiva y no lineal, y su forma indica que cuantos más lugares de adsorción han sido ocupados en el sustrato existe mayor dificultad para que el soluto que queda en disolución pueda encontrar un lugar vacante disponible.

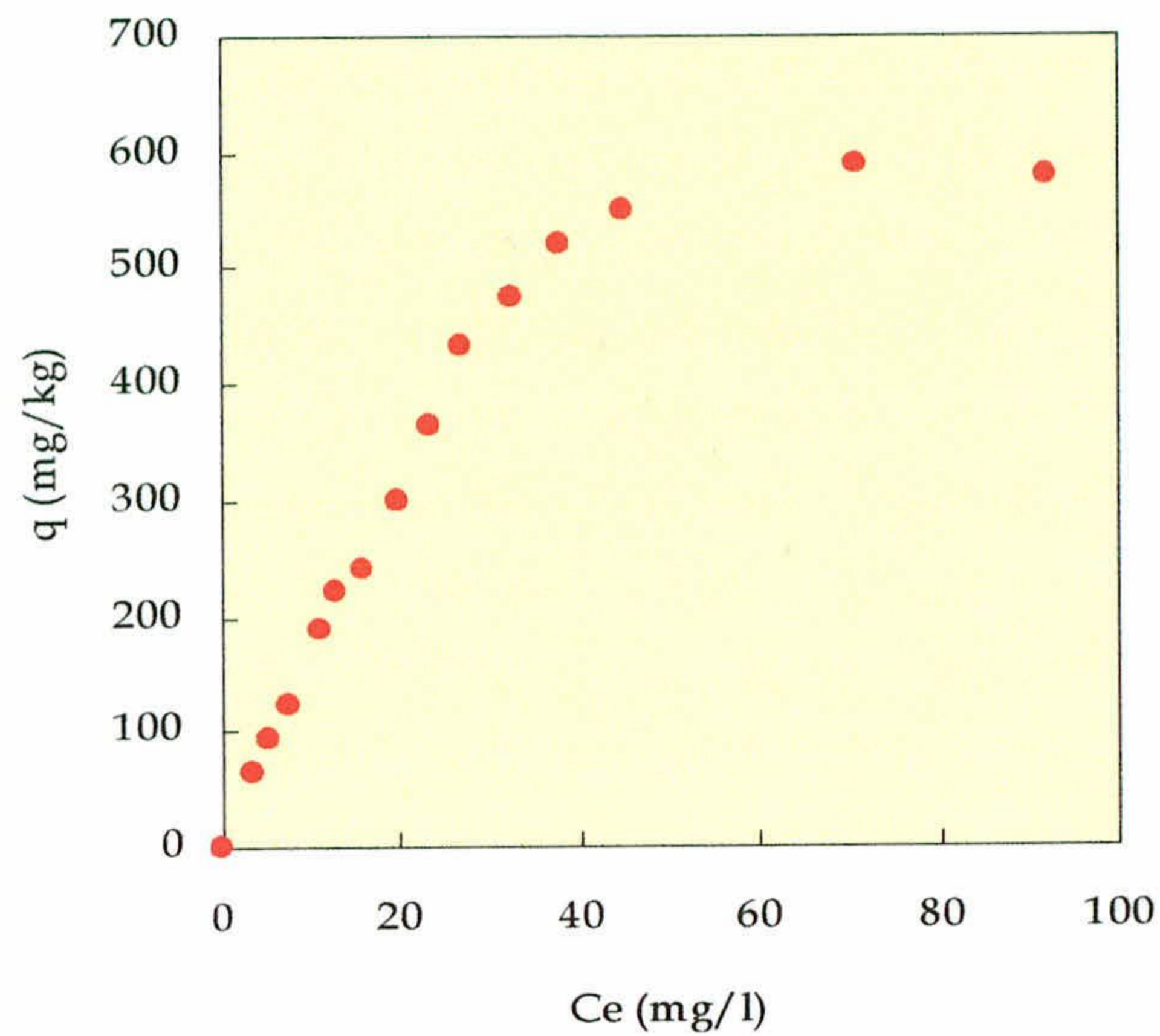


Figura 49.- Isoterma de adsorción de fosfato en el suelo estudiado.

En las **figuras 50 y 51** y en la **tabla 25** se representan los ajustes de los resultados experimentales de la isoterma a ambos modelos linealizados (Langmuir y Freundlich), utilizando mínimos cuadrados. Asimismo, se muestran los resultados del ajuste lineal para el intervalo de concentración de fosfatos en equilibrio (C_e) comprendida entre 0 y 30 mg/l, puesto que teniendo en cuenta la forma de la isoterma, era de esperar que dicho modelo no fuera el más adecuado para reproducir el proceso de adsorción del fosfato en el suelo estudiado en todo el intervalo. De hecho, el coeficiente de correlación resultante (0.7658) es muy bajo cuando se ajustan los resultados de todo el intervalo. Sin embargo, cuando se ajustan los resultados en el intervalo seleccionado ($C_e = 0$ a 35 mg/l), se obtiene un valor del coeficiente de correlación de $r = 0.9992$.

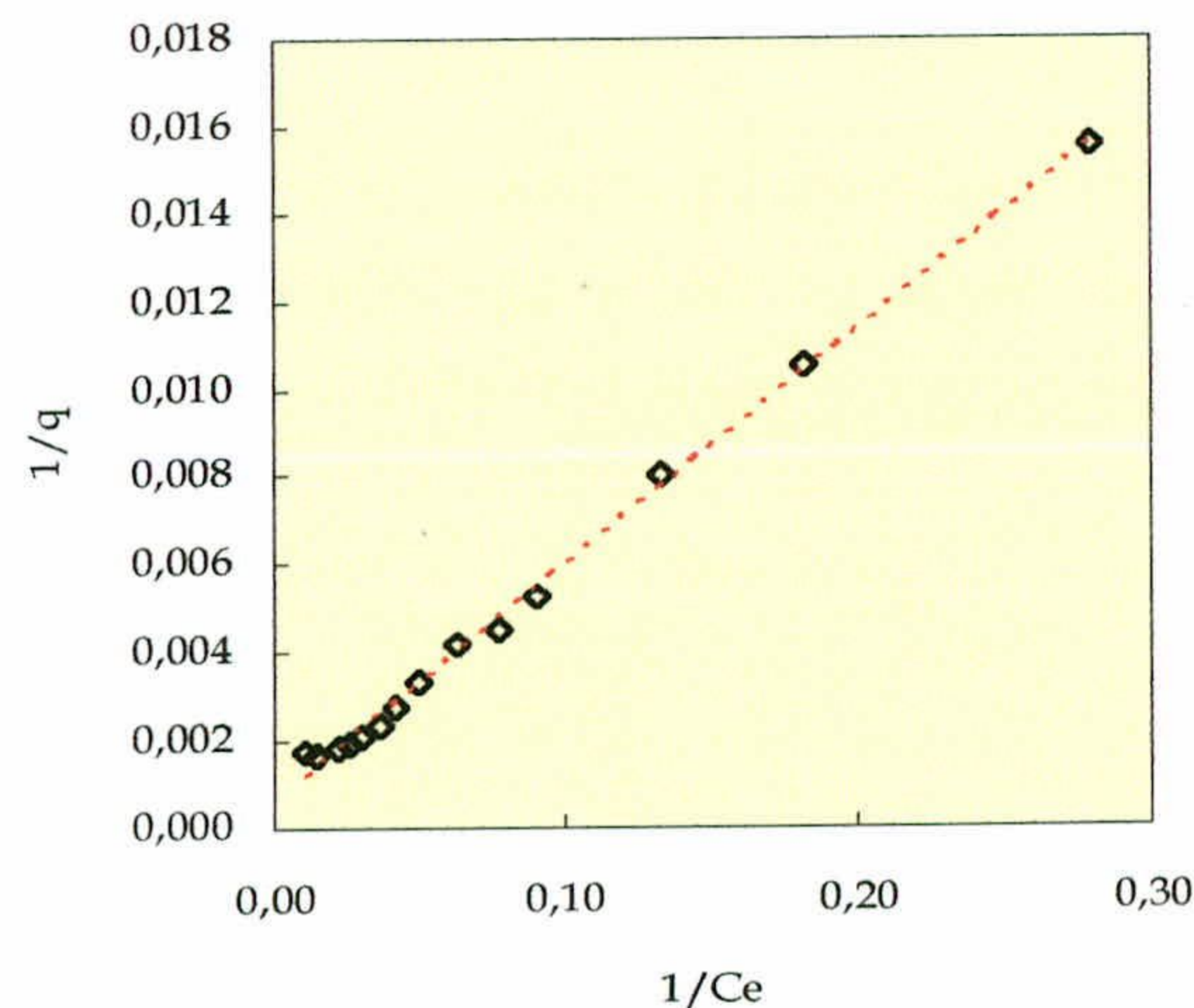


Figura 50.- Resultados del ajuste de la isoterma de adsorción de fosfatos al modelo Langmuir.

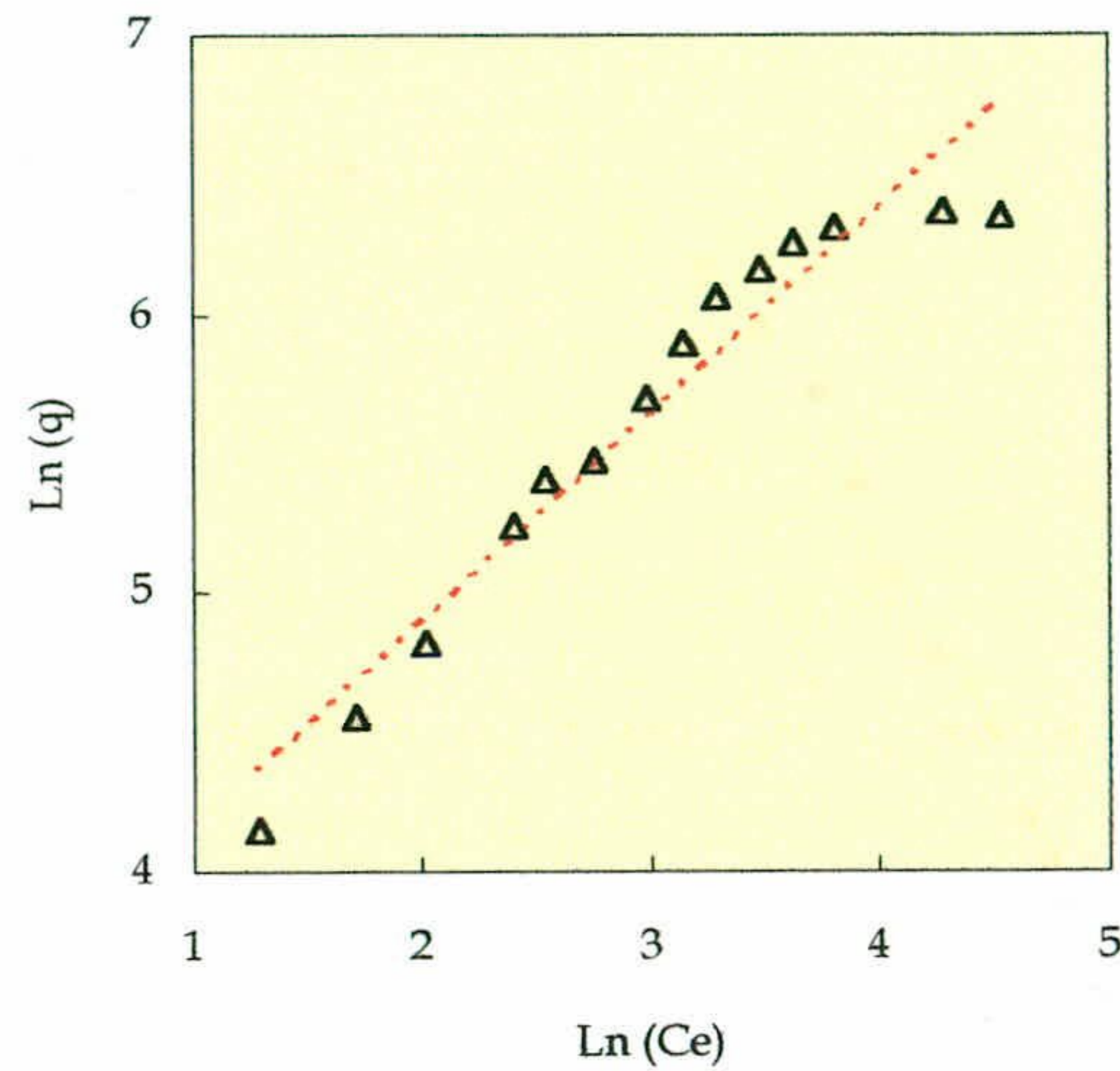


Figura 51.- Resultados del ajuste de la isoterma de adsorción de fosfato al modelo Freundlich.

Tabla 25.- Parámetros del ajuste de la isoterma de fosfato a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Lineal *		Langmuir			Freundlich		
K (l/kg)	r	K_L (l/mg)	M_L (mg PO_4 /kg)	r	K_F (l/kg)	n	r
17.232	0.9992	0.0111	1666.66	0.9964	30.68	0.7376	0.9399

* El ajuste lineal se aplicó sólo al intervalo de concentraciones iniciales (C_o) de 0 a 35 mg PO_4 /l.

Del análisis de los resultados expuestos (tabla 25) se desprende que el modelo de Langmuir es el que mejor reproduce la adsorción del fosfato en las condiciones estudiadas con un coeficiente de correlación de $r = 0.9964$ y se obtiene un valor de la capacidad máxima de saturación (M_L) de 543.59 mg P/kg, este valor es del orden de los encontrados por varios autores, en los últimos años, para diferentes suelos (tabla 26).

El modelo de Freundlich, en este caso, reproduce peor la isoterma de adsorción ($r=0.9399$). Sin embargo, en diversos trabajos previos de otros autores concluye que dicho modelo ajusta mejor la adsorción del fosfato que el de Langmuir (Mead, 1981; Polyzopoulos *et al.*, 1985; Ratkowsky, 1986; Sanyal *et al.*, 1993 y Sakadevan & Bavor, 1998). Esta discrepancia podría atribuirse a que en la interpretación aquí descrita se han utilizado concentraciones especialmente altas de fosfatos (en un intervalo de 10 hasta 150 mg PO_4 /l), con lo cual se alcanza una zona de la isoterma donde el suelo se satura. De hecho, en el intervalo de concentraciones iniciales de fosfato más bajas (por debajo de 35 mg/l) la isoterma es prácticamente lineal y efectivamente se ajusta mejor al modelo lineal y al de Freundlich.

Tabla 26.- Valores de capacidad máxima de adsorción encontrados por varios autores en diferentes suelos.

Referencia	Capacidad máxima de adsorción (M_L) mg P/kg
Abekoe & Sahrawat, 2002	De 207 hasta 567
Mcdowell <i>et al.</i> , 2002	De 140 hasta 1216
Hooda <i>et al.</i> , 2001	De 609 hasta 1400
Pant <i>et al.</i> , 2001	De 58 hasta 500
Torrent & Delgado, 2001	De 221 hasta 1206
Sakadevan & Bavor, 1998	De 934 hasta 5208
Robinson & Sharpley, 1996	De 167 hasta 491
Cheung <i>et al.</i> , 1994	1490
Mozaffari & Sims, 1994	De 95 hasta 588
Sanyal <i>et al.</i> , 1993	De 604 hasta 1798
López <i>et al.</i> , 1990	De 140 hasta 177
Peña & Torrent, 1984	De 67 hasta 359
Vijayachandran & Harter, 1975	De 55 hasta 847

Para un mejor entendimiento del proceso de adsorción del fosfato en el suelo estudiado, se ha realizado un seguimiento del pH de la mezcla suelo-disolución durante los ensayos en tanque discontinuo (batch), los resultados obtenidos se representan en la **figura 52**. Se aprecia, que a medida que se añaden concentraciones crecientes de fosfatos, el pH de la mezcla tiende a bajar en comparación con el pH de la misma sin fósforo añadido.

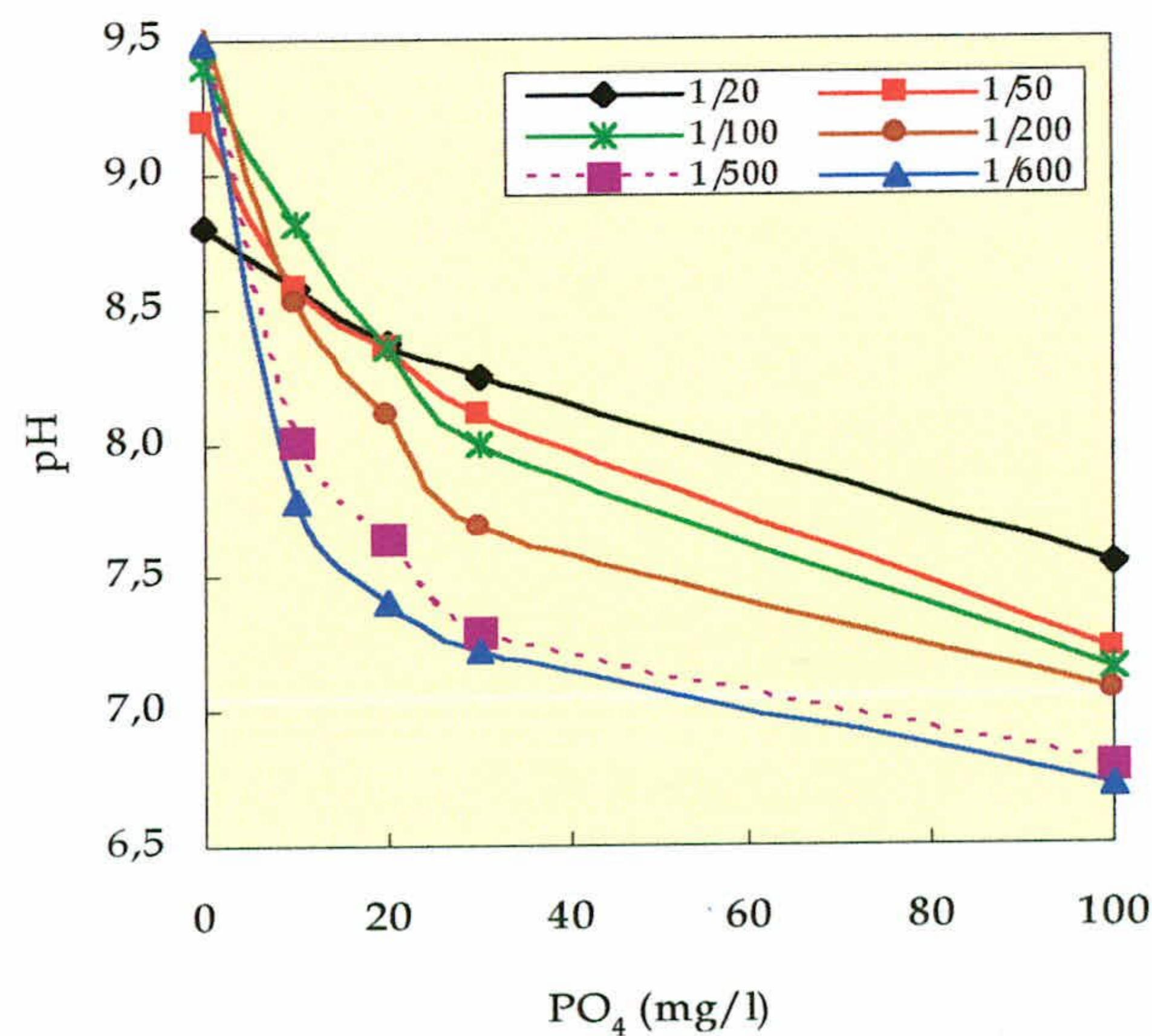


Figura 52.- Variación del pH de la solución suelo-disolución en función de la concentración de fosfato añadida.

Según el diagrama propuesto por Lindsay & Moreno (1960) (**figura 53**), puede haber una posible formación de precipitado de calcio en forma de fosfato di-cálcico o/y fosfato octa-cálcico en las condiciones dada en los ensayos de batch (pH de la suspensión comprendido entre 7 y 9.5 y concentraciones de fosfatos añadida al suelo de 10 a 150 mg/l). Esta hipótesis está apoyada por la disminución observada en la concentración del calcio soluble, determinado en el sobrenadante procedente de los ensayos en batch, a medida que se adsorben cantidades crecientes de fosfato en el suelo estudiado, tal como se muestra en la **figura 54**.

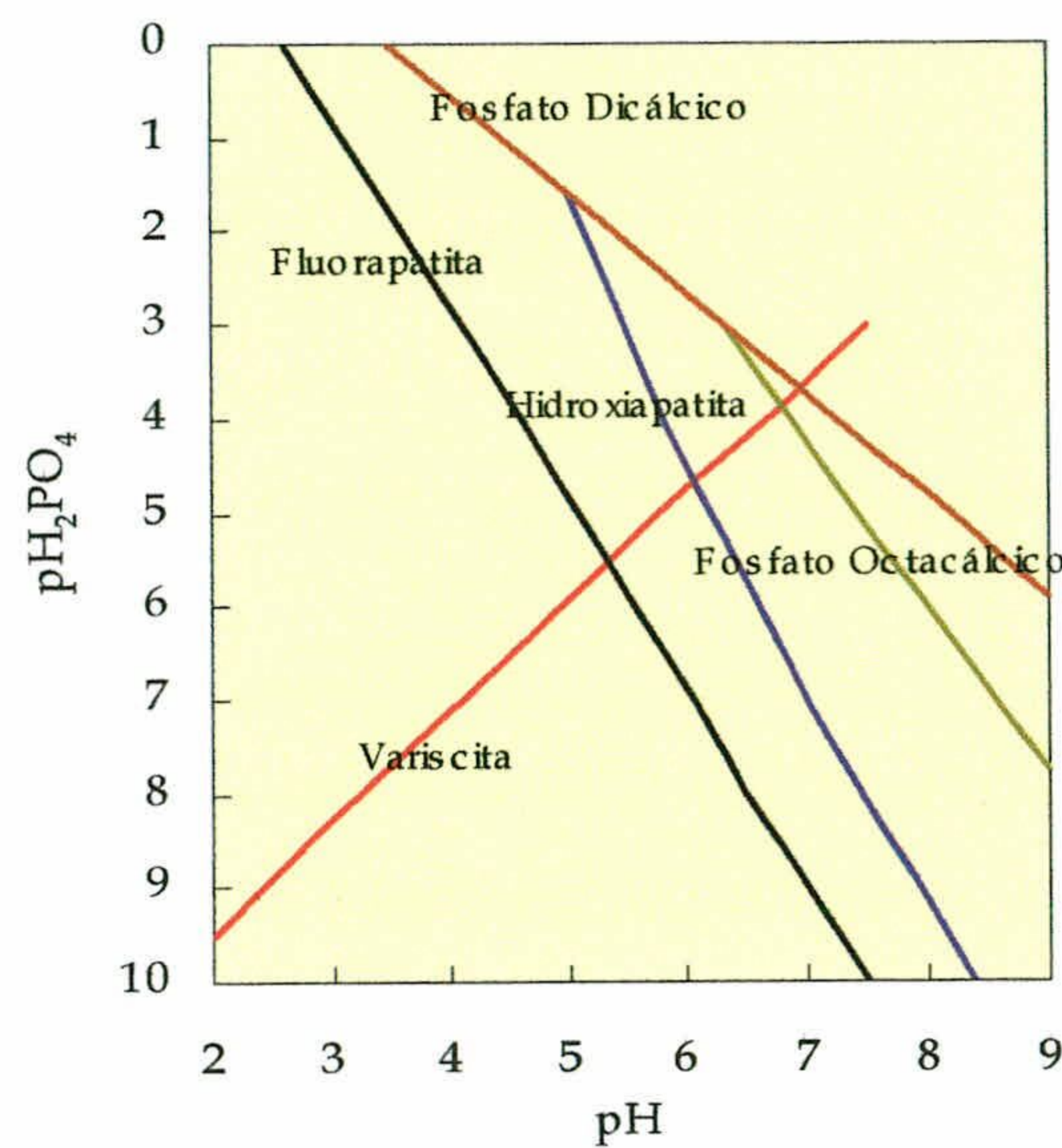


Figura 53.- Diagrama de solubilidad de los distintos compuestos del fosfato en suelos a 25°C

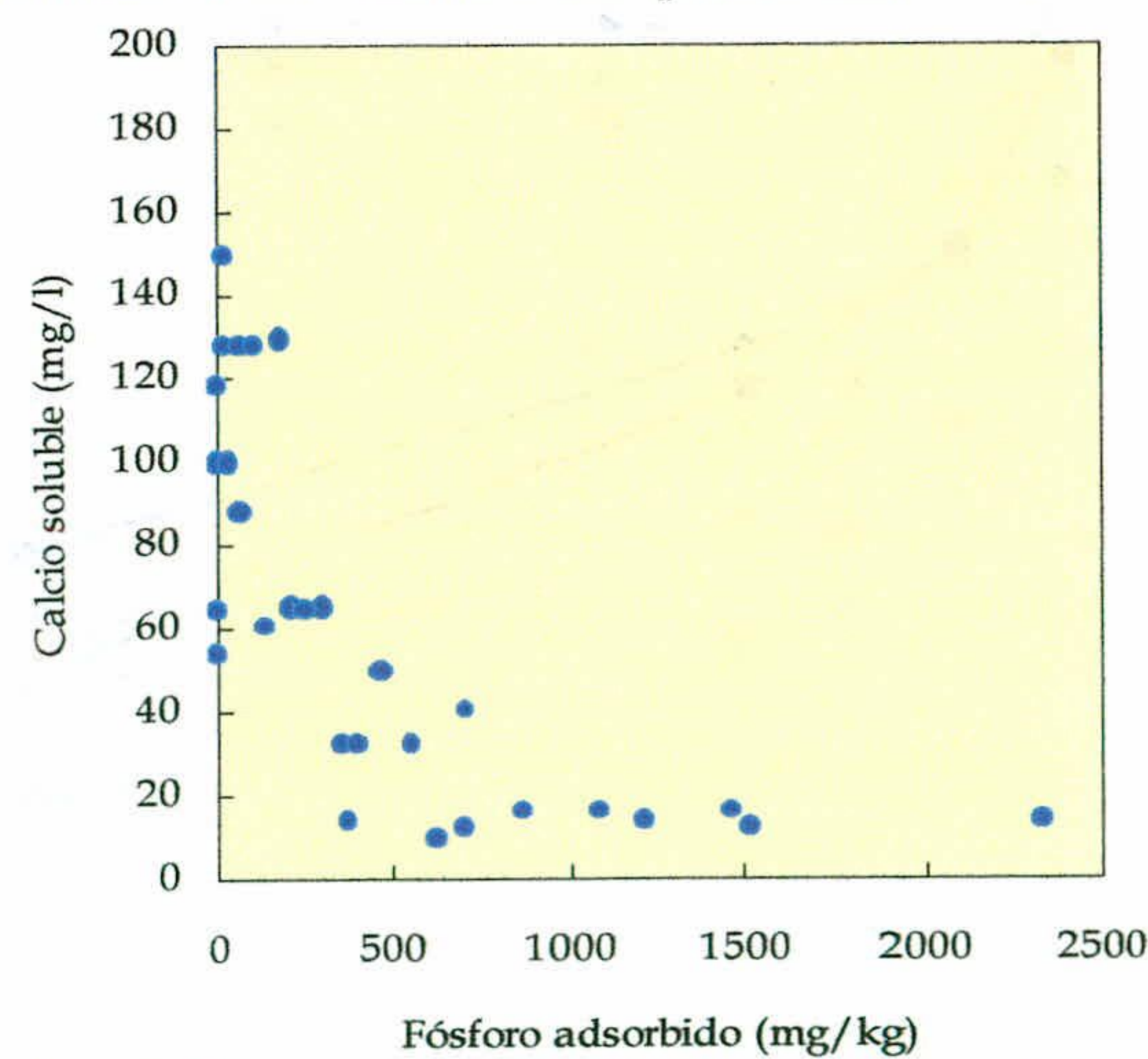


Figura 54.- Evolución de calcio soluble en el sobrenadante resultante de los ensayos en "batch", en función del fósforo adsorbido en el suelo.

Cheung & Venkitachalam (2000) añaden que para que se formen dichos precipitados, se tienen que cumplir las siguientes condiciones: pH alrededor de 7, concentración de fósforo y de calcio por encima de 4 mg/l y de 200 mg/l respectivamente.

Según Gerritse (1993 b), en el intervalo de pH medido, Un parte del fósforo forma precipitados con el calcio y otra parte se adsorbe sobre los óxidos de hierro y aluminio. Lo que explica, por una parte, el crecimiento observado (**figura 55**) en las dos fracciones apatítica, donde el fósforo está unido al calcio, y no apatítica, donde el mismo se une al Fe y Al, obtenidas por la extracción del fósforo del suelo procedente de las experiencias de batch (después de saturarlo con fósforo) respecto al suelo original. Asimismo, explica el decrecimiento en las concentraciones de Fe y Al solubles, medidas en el sobrenadante procedente de los mismos ensayos (**figura 56**)

Todo lo anterior, indica que durante la reacción del fósforo con el suelo tienen lugar dos procesos: adsorción y precipitación.

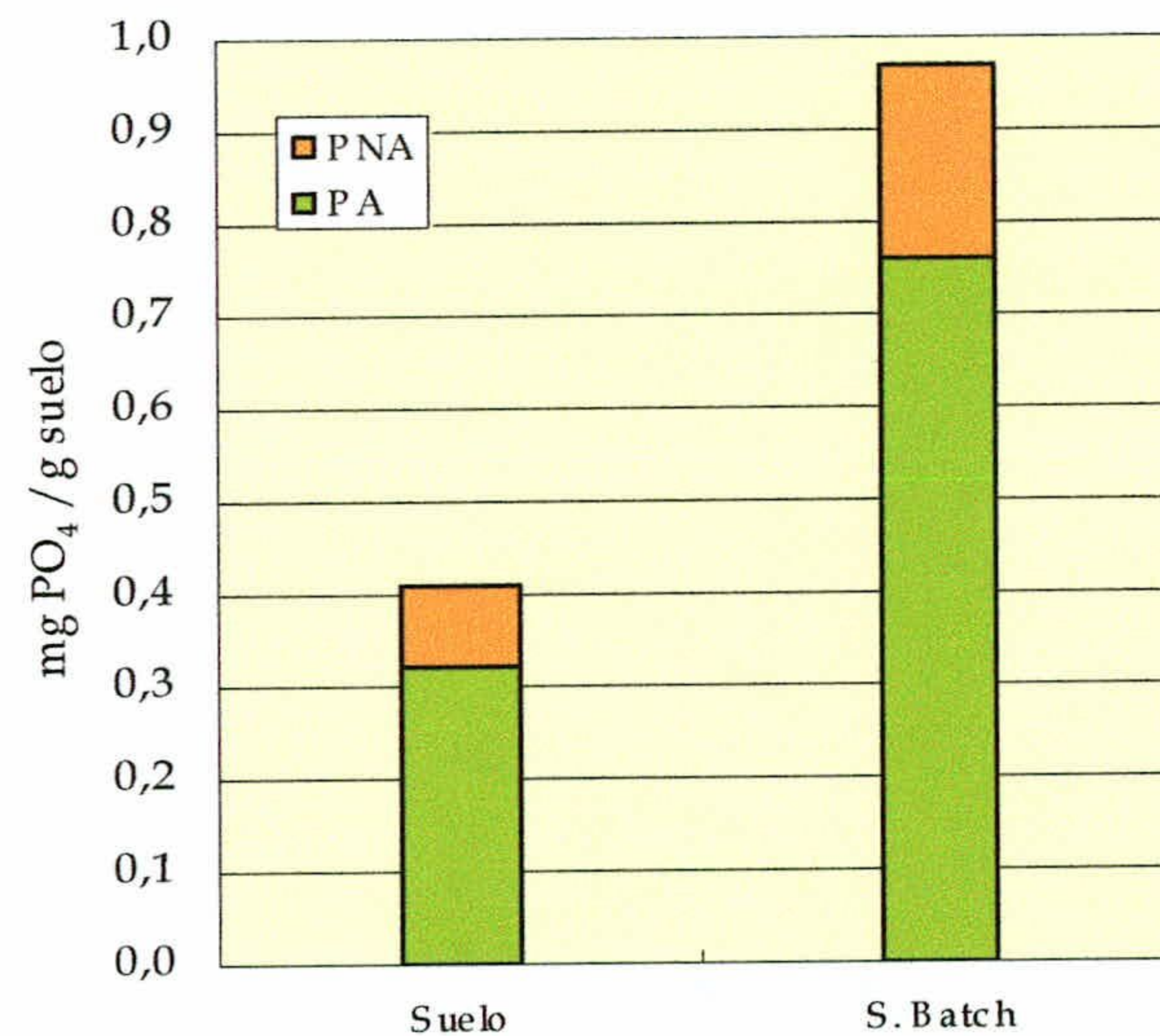


Figura 55.- Contenidos en fósforo apatítico y no apatítico en el suelo estudiado procedente de las experiencias en batch en comparación con el mismo suelo original (sin saturarlo con el fósforo).

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

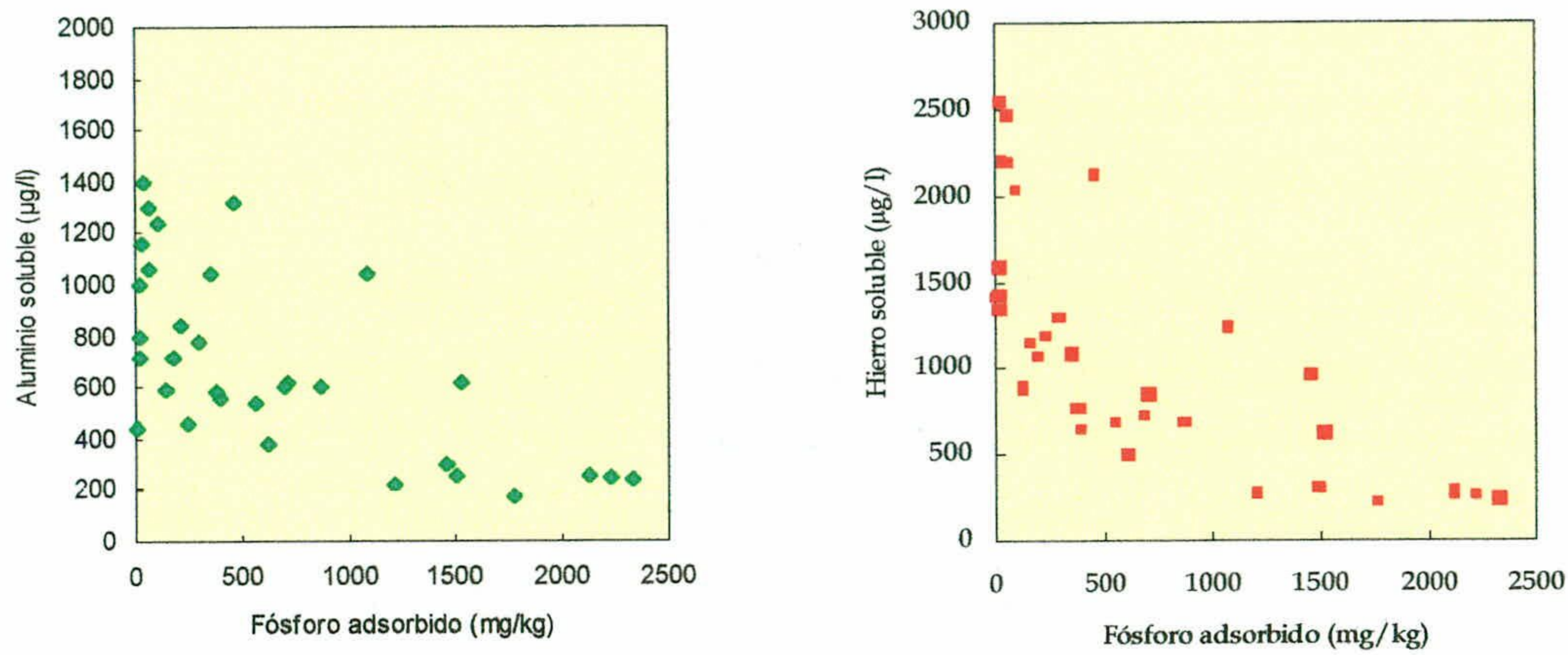


Figura 56.- Evolución del hierro y aluminio solubles en el sobrenadante resultante de los ensayos en “batch”, en función del fósforo adsorbido en el suelo.

4.2.3.3.- Experiencias en flujo continuo (columnas).

4.2.3.3.1.- Ensayos de adsorción en lecho saturado.

Las curvas de rotura obtenidas se reproducen en la figura 57.

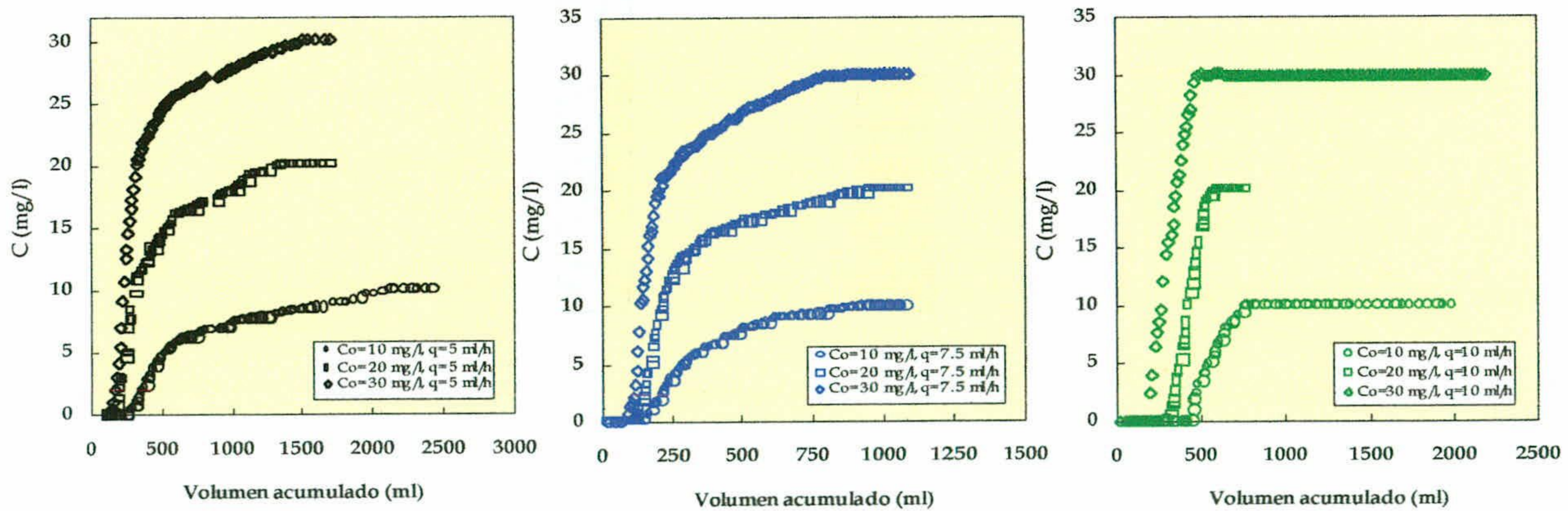


Figura 57.- Curvas de rotura del fosfato, con concentraciones de 10, 20 y 30 mg/l y caudales de 5, 7.5 y 10 ml/h.

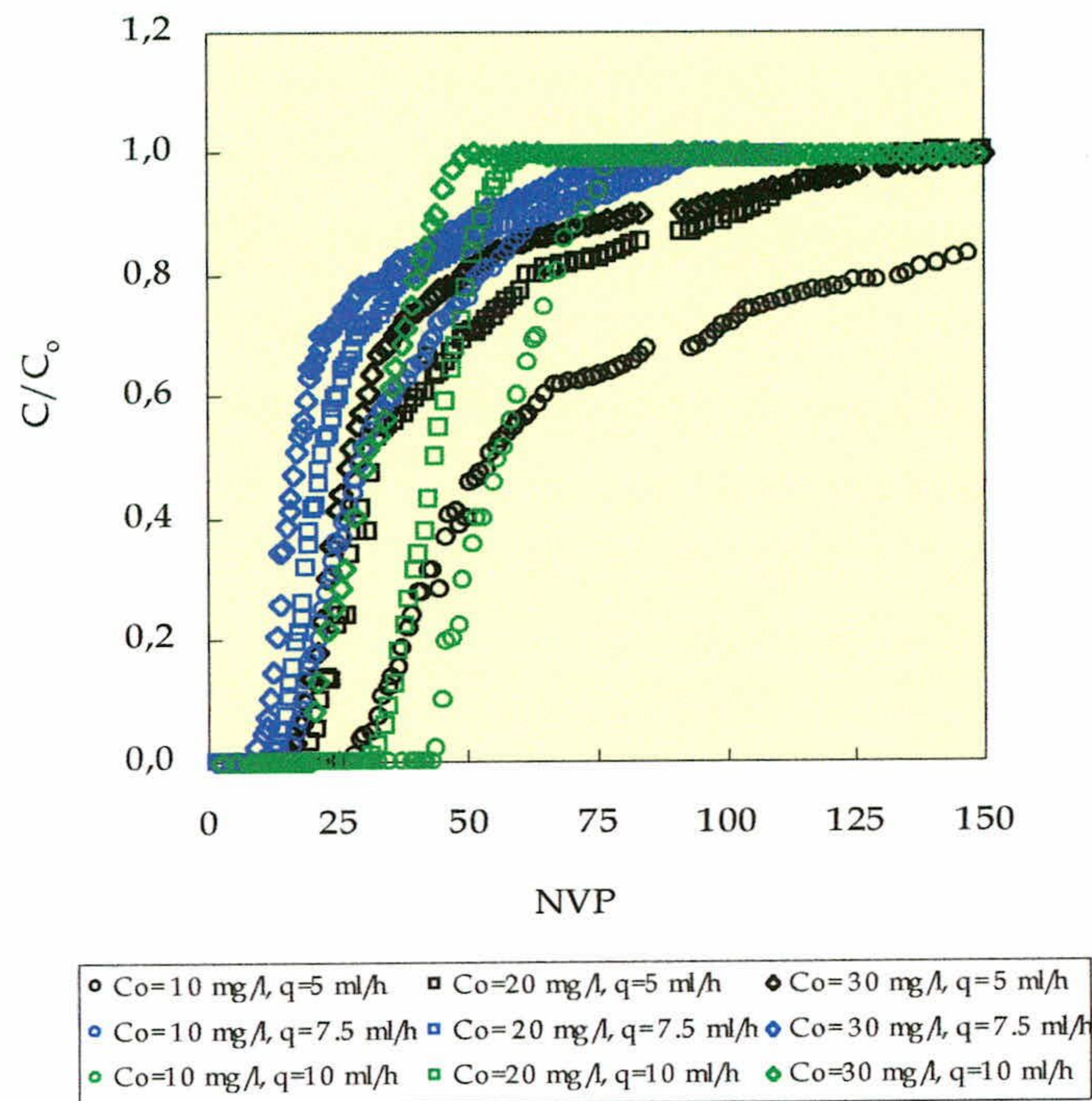


Figura 58.- Curvas de rotura del fosfato, con concentraciones de 10, 20 y 30 mg/l y caudales de 5, 7.5 y 10 ml/h.

Agrupando todas las curvas de rotura obtenidas para la adsorción del fosfato (**figura 58**), se observa que las curvas no pertenecen a la misma familia puesto que varía ampliamente (entre 9 y 44) el valor del número de volumen de poros (NVP) al que empieza a ser mayor la relación C/C_0 comienza a ser mayor que cero. Ello confirma los resultados obtenidos en tanque discontinuo en cuanto a la no-linealidad de la isoterma de adsorción del fosfato en el suelo estudiado.

Además, comparando las curvas obtenidas para la misma concentración de fosfato con los distintos caudales ensayados (**figura 57**), se aprecia que, en el intervalo ensayado de 5 a 10 ml/h, el caudal afecta significativamente al proceso de adsorción de fosfato en el suelo estudiado. La movilidad (o el avance del fosfato a lo largo de la columna) disminuye al disminuir el caudal del mismo.

Por otra parte, dicha movilidad aumenta al aumentar la concentración del fosfato entrante a la columna (**figura 58**). Este hecho fue observado también por Gerritse (1993 a) en suelos calcáreos y en suelos arenosos (Gerritse, 1995).

Los resultados obtenidos de la integración de las curvas de rotura se resumen en la **tabla 27**, donde se observa que, en general, son mayores las masas adsorbidas en tanque que las adsorbidas en columna. Esta discrepancia puede atribuirse a la diferencia en las condiciones en las que se realizan ambos tipos de experiencia (Barrow & Shaw, 1979). En los ensayos de batch la relación suelo:disolución es de 1:10, mientras que en los ensayos de columna el valor de dicha relación es más elevado de 1:0.28. De hecho, en concordancia con los resultados mostrados en la **figura 59**, a medida que la proporción suelo:disolución aumenta, la masa de fosfato adsorbida por unidad de masa de suelo disminuye.

Por otra parte, en los ensayos en tanque, debido a la agitación continua, toda la superficie de las partículas del suelo está en contacto con el líquido, mientras que en las columnas una parte del suelo no está en contacto directo con el líquido entrante a la columna (circulante).

Todo ello revela que las condiciones de las experiencias favorecen que se fije más fosfato en los ensayos en tanque que en los de flujo. Este hecho ha sido observado por varios investigadores (Carski & Sparks, 1985 y Ho & Notodarmojo, 1995).

Tabla 27.- Valores de las masas de fosfato adsorbidas en tanque y en columna.

Masa adsorbida en columna (mg/kg de suelo)			
	5 ml/h	7.5 ml/h	10 ml/h
10 mg/l	255.68	118.10	179.67
20 mg/l	290.14	190.62	251.77
30 mg/l	353.03	223.22	292.66
Masa adsorbida en batch (mg/kg de suelo)			
10 mg/l	167.50		
20 mg/l	304.41		
30 mg/l	418.40		
Eficacia de adsorción columna / batch (%)			
10 mg/l	153	71	107
20 mg/l	95	63	83
30 mg/l	84	53	70

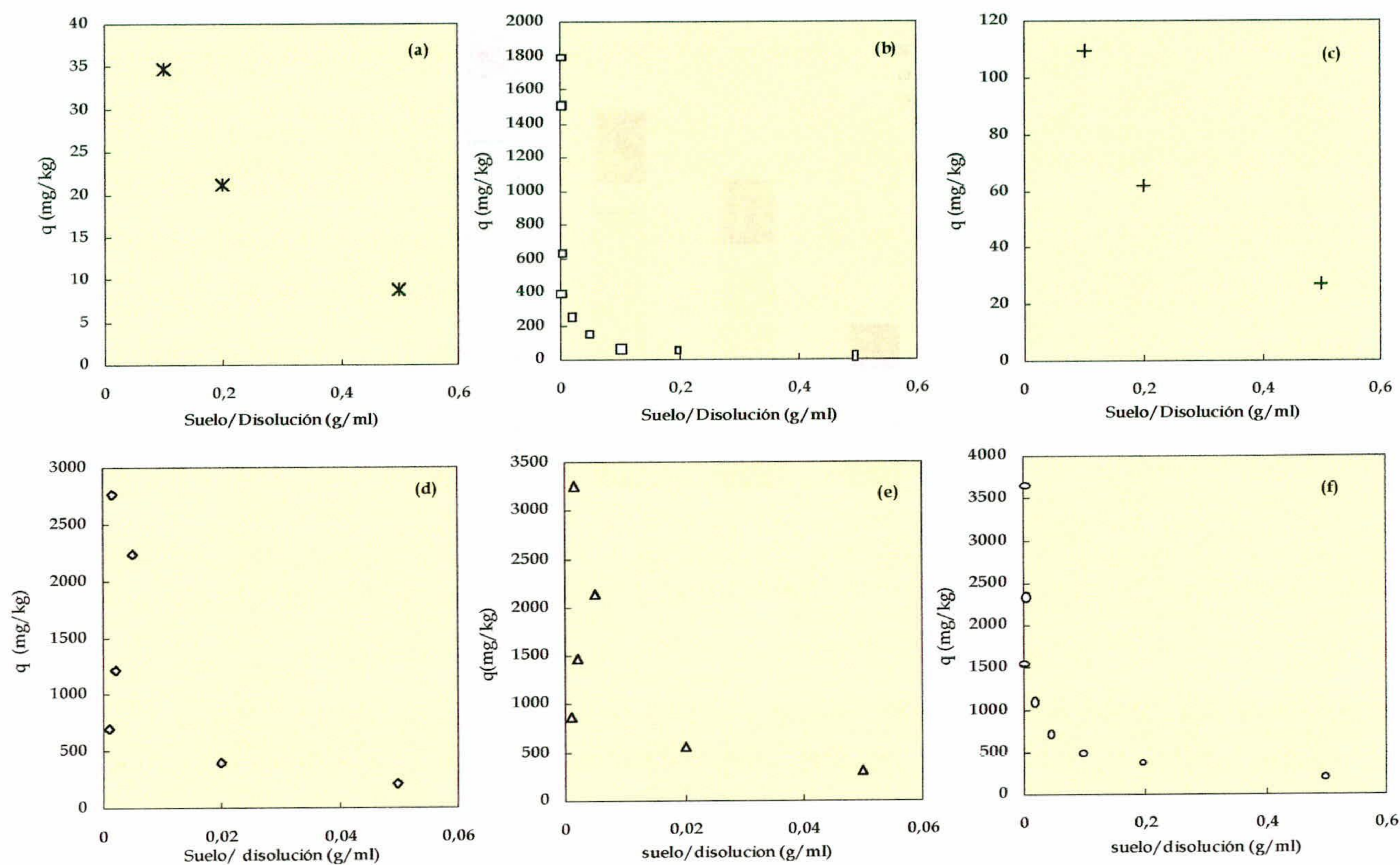


Figura 59.- Evolución de la masa adsorbida en función de la relación suelo-disolución (ensayos en tanque discontinuo).

De la misma forma que en las experiencias en batch, se ha realizado un fraccionamiento de tres muestras de suelo estudiado, procedentes de las experiencias en columnas. Los resultados obtenidos se recogen en la **figura 60**, donde para los tres casos, se aprecia un aumento en los contenidos del fósforo apatítico y no apatítico respecto al suelo original (no saturado con fósforo).

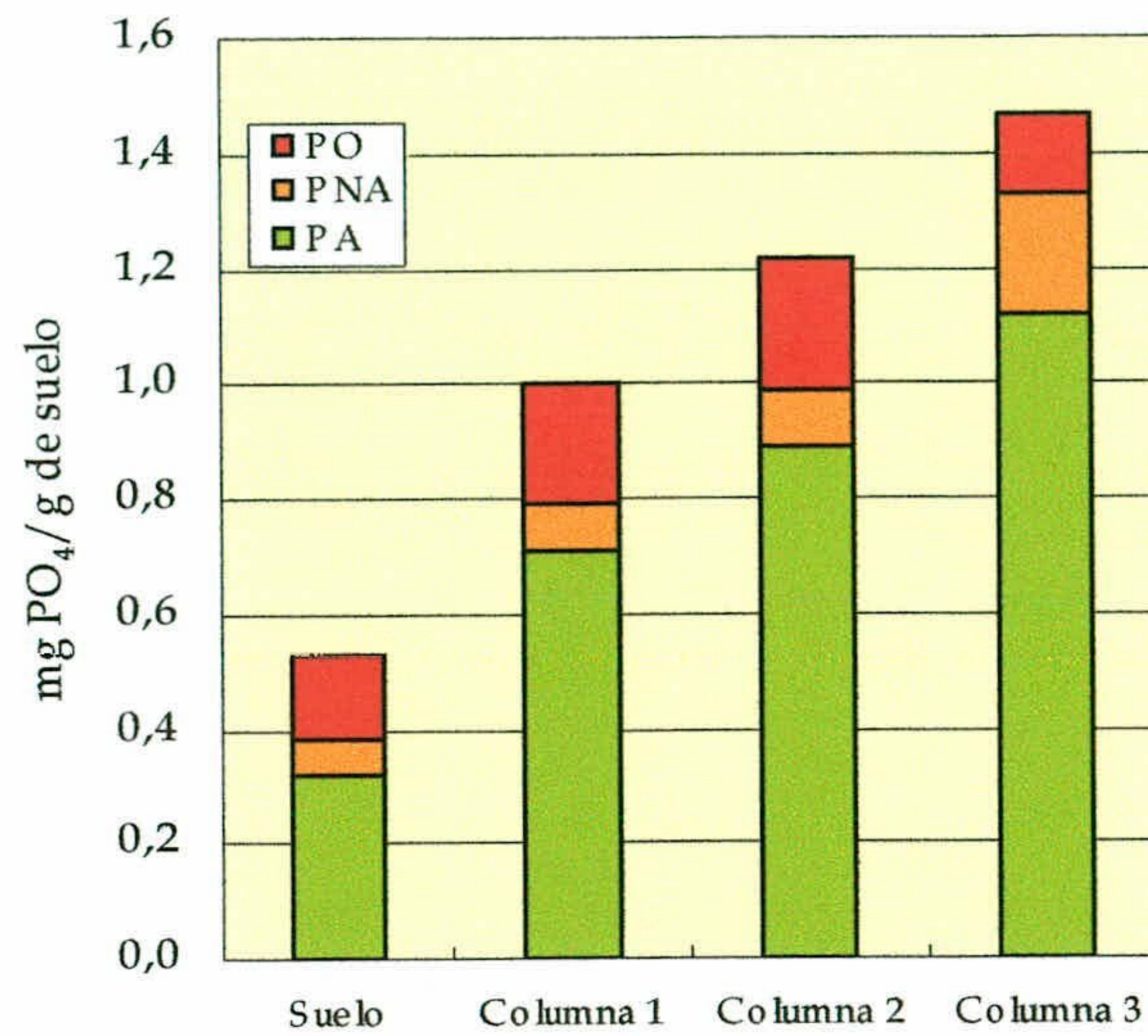


Figura 60.- Contenidos en fósforo apatítico y no apatítico en el suelo estudiado procedente de las experiencias en columna en comparación con el mismo suelo original (no saturado con fósforo).

Se consideró oportuno proceder también al ajuste de los resultados experimentales aplicando el modelo bizonal. La **tabla 28** resume los valores obtenidos para los diferentes parámetros cuya representación gráfica corresponde a la línea continua de la **figura 61**.

Los bajos valores de las sumas de cuadrados reflejados en la **tabla 28** ponen de manifiesto que el modelo reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales. El valor medio del coeficiente de retención (R) disminuye al aumentar la concentración, como corresponde a una isoterma Langmuir; sus elevados valores, que están comprendidos entre 25 y 86, indican una elevada adsorción del fosfato en el suelo estudiado.

Conocido el valor del coeficiente de retención medio obtenido del ajuste del modelo bizonal, es posible establecer su relación con los valores de los parámetros de la isoterma obtenida en tanque, mediante la linealización de ésta, según se muestra a continuación:

$$\bar{R} = \left(1 + \rho_s \frac{(1-\theta)}{\theta} \left(\frac{\partial q}{\partial C} \right) \right)$$

Así, cuando se trata de una isoterma de tipo Langmuir, como es el caso, resulta:

$$\frac{\partial q}{\partial C} = \frac{\partial}{\partial C} \left[\frac{KMC}{1+KC} \right] = \frac{KM}{(1+KC)^2}$$

con lo que su valor medio en el intervalo ensayado (0-C₀) será:

$$\bar{\frac{\partial q}{\partial C}} = \frac{\int_0^{C_0} \frac{KM}{(1+KC)^2} dC}{C_0} = \frac{KM}{(1+KC_0)}$$

Así, el valor medio del coeficiente de retención, para cada concentración (C₀) del influente, será:

$$\bar{R} = \left(1 + \rho_s \frac{(1-\theta)}{\theta} \left(\frac{KM}{1+KC_0} \right) \right)$$

Los valores de R calculados con K_L y M_L procedentes del ajuste de la isoterma en tanque y con $\theta = 42\%$ y $\rho_r = 2.75 \text{ g/cm}^3$ han sido 64.06, 58.45 y 53.57, para las concentraciones iniciales de 10, 20 y 30 mg/l, respectivamente. Dichos valores resultan del orden de los obtenidos mediante el ajuste de los resultados experimentales (R_{exp}) en columna al modelo bizonal, sobre todo si se tiene en cuenta que dicho parámetro (R) resulta extremadamente sensible al empaquetamiento, representada por la porosidad del lecho, así una variación pequeña en la porosidad supone un cambio apreciable en el valor de R.

Por su parte, el valor medio de $\beta = 0.58$ indica que únicamente el 58% de la retención del fosfato se produce de manera instantánea, en tanto que el 42% restante se produce con una velocidad dependiente del valor del módulo de Sherwood. No obstante, para el mayor de los caudales ensayado (10 ml/h), el sistema presenta una cinética de transferencia tan rápida que el sistema opera en condiciones de equilibrio local, como revela el valor prácticamente igual a la unidad de $\beta = 0.99$ y el elevado valor de $Sh = 9.95$, para los ensayos llevados a cabo con caudal de 10 ml/h.

En resumen, los resultados del modelo bizonal confirman las conclusiones obtenidas directamente de los resultados experimentales en tanque y en columna, en lo que se refiere a la no linealidad del fenómeno de adsorción del fosfato en el suelo estudiado, así como a la influencia del caudal y la concentración en el mismo. Y, por otra parte, indica una gran capacidad de adsorción del fosfato por parte del suelo, habida cuenta los elevados valores de los coeficientes de retención obtenidos.

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 28.- Valores de los parámetros de ajuste del modelo bizonal para la adsorción del fosfato en lecho saturado.

Coefficiente de retención (R)					
	5 ml/h	7.5 ml/h	10 ml/h	Media	Desviación Estándar
10 mg/l	85.77	38.09	57.50	60.45	23.97
20 mg/l	48.00	31.07	44.74	41.27	8.98
30 mg/l	39.58	24.79	32.32	32.23	7.40
Fracción instantánea de retención (β)					
10 mg/l	0.49	0.58	Eq. Local	0.53	0.27
20 mg/l	0.56	0.64	Eq. Local	0.60	0.23
30 mg/l	0.62	0.60	Eq. Local	0.61	0.06
Módulo de Sherwood (Sh)					
10 mg/l	0.80	1.18	Eq. Local		0.60
20 mg/l	0.75	0.54	Eq. Local		0.39
30 mg/l	0.42	0.53	Eq. Local		5.47
Módulo de dispersión (D/uL)					
10 mg/l	0.022	0.020	0.017	0.019	0.00
20 mg/l	0.017	0.022	0.013	0.017	0.00
30 mg/l	0.026	0.022	0.022	0.023	0.00
Número de puntos experimentales					
10 mg/l	107	125	64		
20 mg/l	98	125	63		
30 mg/l	98	125	46		
Suma de Cuadrados $(C_{exp}/C_0 - C_{pred}/C_0)^2$					
10 mg/l	4.5. E-02	1.9. E-02	5.2. E-02		
20 mg/l	3.1. E-02	1.6. E-02	1.4. E-02		
30 mg/l	1.0. E-02	2.3. E-02	3.8. E-02		

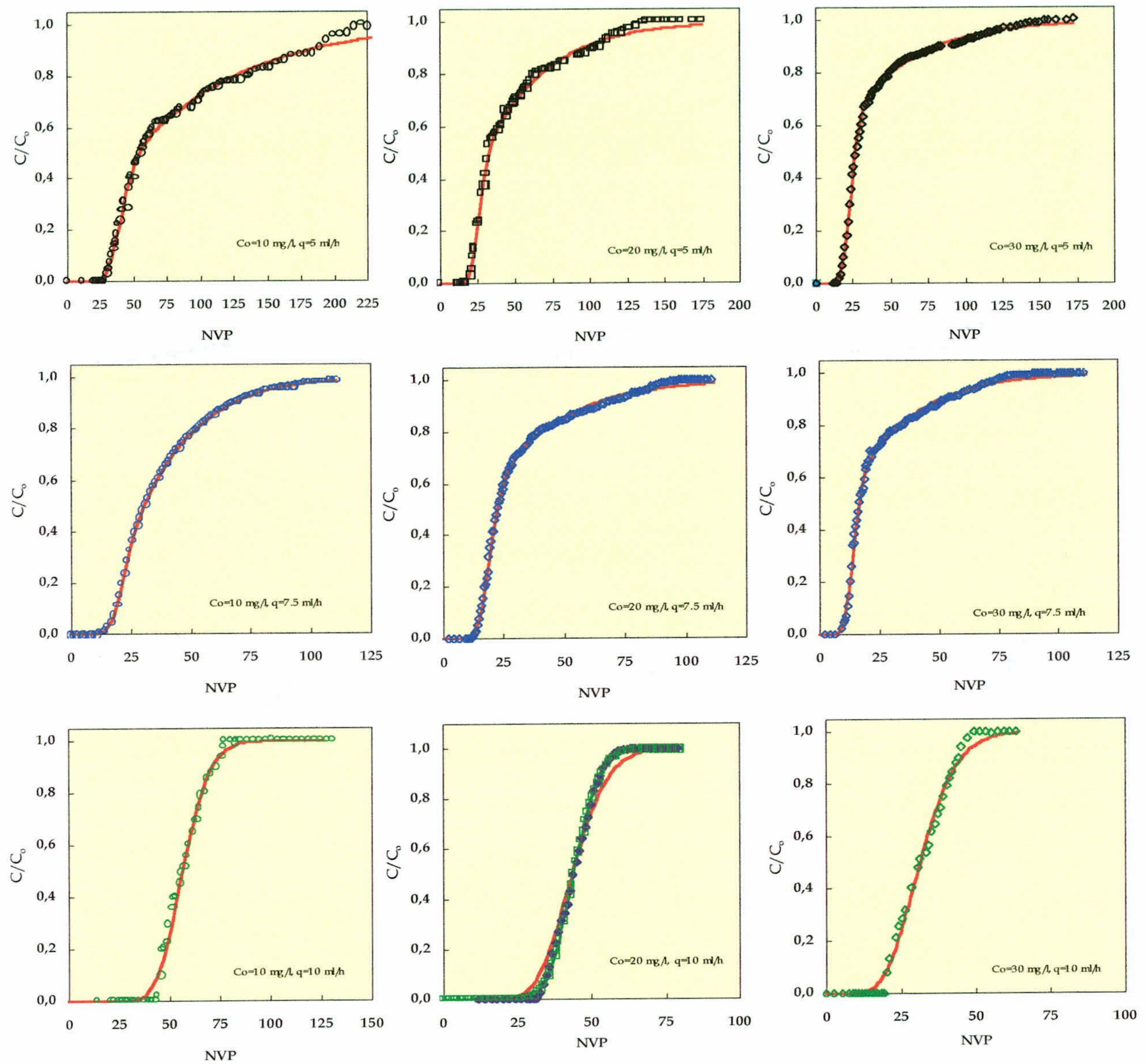


Figura 61.- Curvas de rotura adimensional experimental (puntos) y simuladas (línea) del fosfato, con concentraciones de 10, 20 y 30 mg/l y caudales de 5, 7.5 y 10 ml/h.

4.2.3.3.2.- Ensayos de desorción en lecho saturado.

Una vez finalizada la experiencia de adsorción, con concentraciones iniciales de 10, 20 y 30 mg/l de fosfatos, se han obtenido las curvas correspondientes a las experiencias de desorción del

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

fosfato alimentando al lecho de suelo con caudal de 5, 7.5 y 10 ml/h de agua destilada. Los resultados obtenidos se han representado en la **figura 62**.

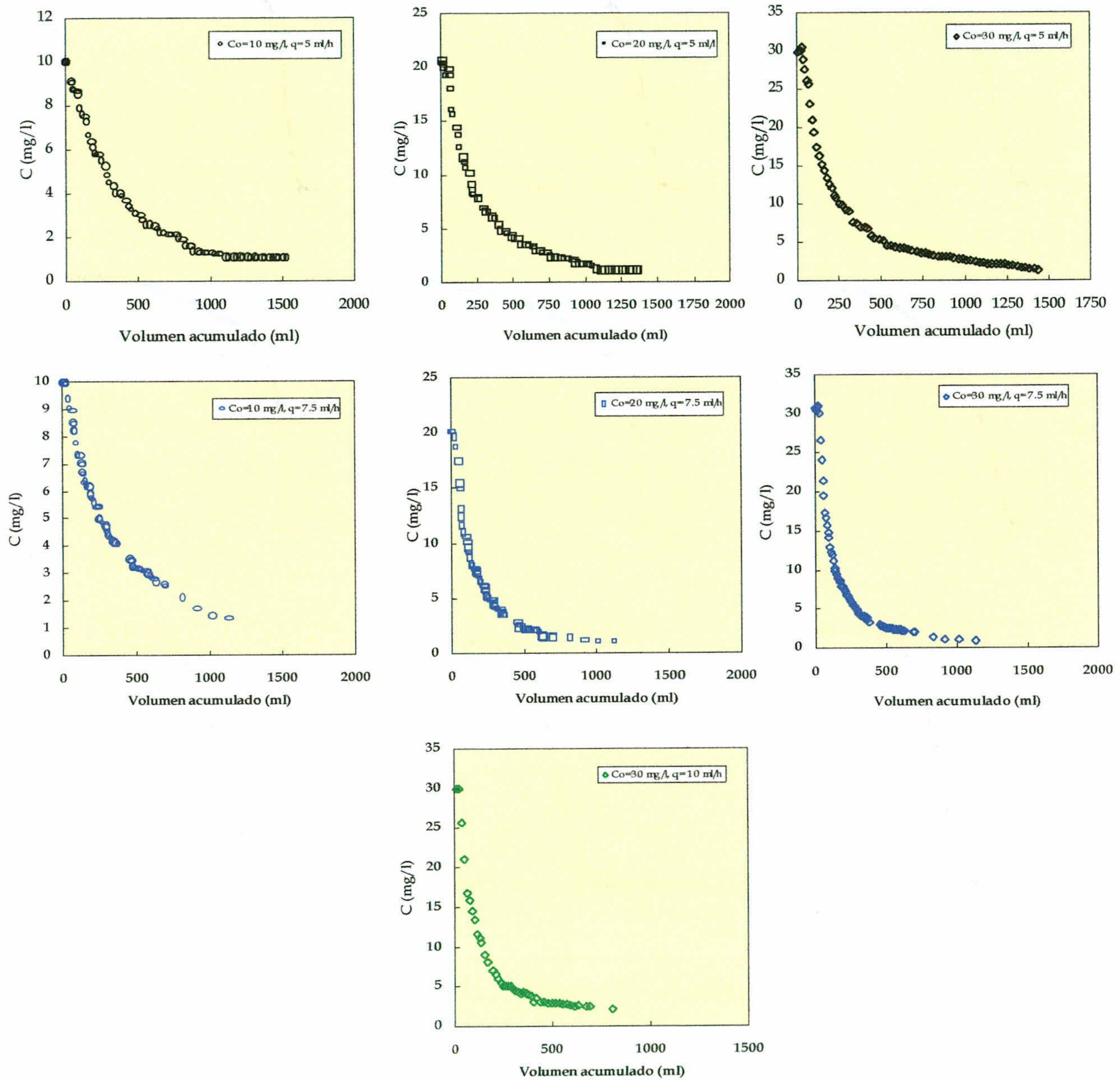


Figura 62.- Curvas de desorción del fosfato con caudales de 5, 7.5 y 10 ml/h.

En general, la desorción del fosfato es muy rápida al principio, lo que se traduce en una elevada pendiente del tramo inicial de la curva (**figura 62**), y al final queda una concentración

residual que se va liberando muy lentamente y forma, prácticamente, una asíntota que, en la mayoría de los casos, no llega a caer al valor cero, y que se ha denominado anteriormente “cola de desorción”. Por otra parte, comparando las masas adsorbidas y desorbidas del lecho (**tabla 29**), se constata que el 27 % del fosfato total adsorbido se queda en el lecho, lo que indica la asimetría de los fenómenos adsorción-desorción, que es debida probablemente, por un lado, a la fuerza iónica del agua desionizada, que no es suficiente para desorber la parte del fosfato unida a los cationes de intercambio del suelo, y por otro, a que una parte del fósforo unida al suelo realmente está en forma de precipitados de fosfato dí-cálcico y fosfato octa-cálcico poco solubles en agua, ya que sus constantes de solubilidad son de 6.66 y de 46.91, respectivamente (Lindsay & Moreno, 1960).

Tabla 29.- Masas de fosfato adsorbidas y desorbidas en columna.

Masa adsorbida en columna (mg/kg de suelo)			
	5 ml/h	7.5 ml/h	10 ml/h
10 mg/l	255.68	118.10	179.67
20 mg/l	290.14	190.62	251.77
30 mg/l	353.03	223.22	292.66
Masa desorbida de la columna (mg/kg de suelo)			
10 mg/l	144.23	107.18	*
20 mg/l	202.76	140.37	*
30 mg/l	296.32	173.81	163.13
Porcentaje desorbido (%)			
10 mg/l	56	91	*
20 mg/l	70	74	*
30 mg/l	84	78	56

* Los ensayos de desorción correspondientes a concentraciones iniciales de 10 y 20 mg/l de fosfatos y caudal de 10 ml/h, arrojaron resultados no satisfactorios

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

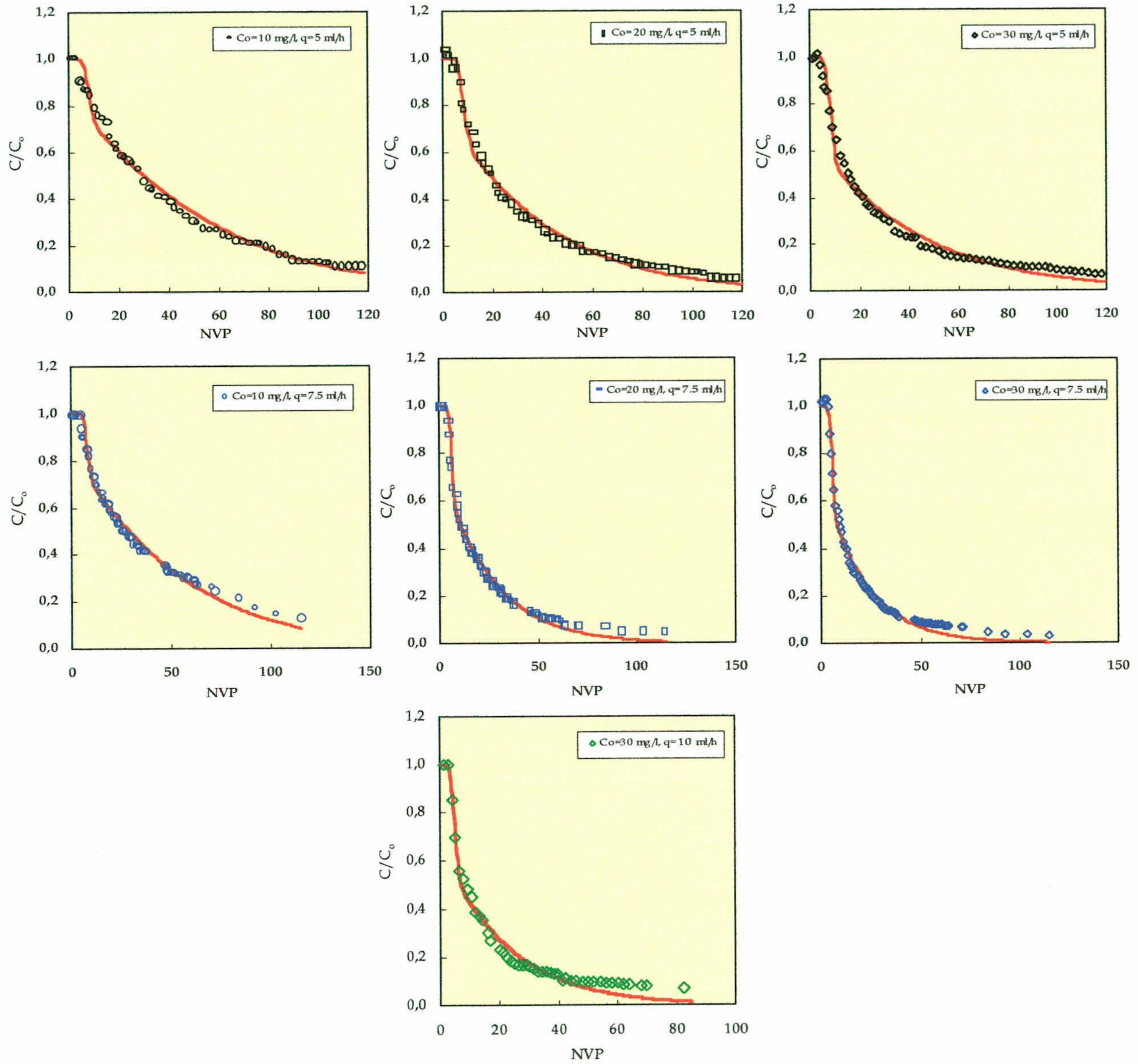


Figura 63.- Curvas de rotura de desorción experimentales (puntos) y simuladas (línea) del fosfato, con concentraciones de 10, 20 y 30 mg/l y caudales de 5, 7.5 y 10 ml/h.

De igual forma que en las experiencias de adsorción, los resultados experimentales se han ajustado al modelo bizonal (**figura 63**); los valores de los parámetros de ajuste se resumen en la **tabla 30**.

Tabla.30.- Valores de los parámetros de ajuste del modelo bizonal a la desorción del fosfato en lecho saturado.

Coeficiente de retención (R)					
	5 ml/h	7.5 ml/h	10 ml/h	Media	Desviación Estándar
10 mg/l	45.70	45.51	*	45.61	0.13
20 mg/l	33.51	21.44	*	27.47	8.53
30 mg/l	31.10	17.41	16.80	21.77	8.03
Fracción instantánea de retención (β)					
10 mg/l	0.19	0.19	*	0.19	0.00
20 mg/l	0.27	0.31	*	0.29	0.03
30 mg/l	0.27	0.35	0.30	0.31	0.04
Módulo de Sherwood (Sh)					
10 mg/l	1.39	1.31	*	1.35	0.05
20 mg/l	1.04	0.88	*	0.96	0.11
30 mg/l	0.81	0.79	0.77	0.79	0.02
Módulo de dispersión (D/uL)					
10 mg/l	0.02	0.02	*	0.02	0.00
20 mg/l	0.02	0.02	*	0.02	0.00
30 mg/l	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00
Número de puntos experimentales					
10 mg/l	73	74	*		
20 mg/l	67	74	*		
30 mg/l	69	74	45		
Suma de Cuadrados ($C_{exp}/C_0 - C_{pred}/C_0$) ²					
10 mg/l	1.14E-01	5.07E-02			
20 mg/l	5.13E-02	3.21E-02			
30 mg/l	7.84E-02	5.40E-02	5.17E-02		

Dichos datos permiten concluir que el modelo bizonal no simula las curvas de desorción tan adecuadamente como las de adsorción, puesto que en las curvas (**figura 63**) se observa una separación entre los resultados experimentales y los predichos por el modelo, y en la **tabla 30** los valores de las sumas de cuadrados obtenidos son apreciablemente altos. Lo que podría ser debido a que el modelo bizonal no tiene en consideración posibles fenómenos de precipitación.

Se puede observar que los coeficientes de retardo obtenidos son diferentes y más bajos que los correspondientes a la adsorción, lo que confirma, lo dicho anteriormente, que el fenómeno adsorción-desorción es parcialmente irreversible en las condiciones ensayadas.

β presenta un valor medio de 0.24, que confirma que sólo el 24 % del fosfato retenido se libera de forma rápida; el resto lo hace de forma lenta, generando colas. De ahí se concluye que la desorción es más lenta que la adsorción del fosfato, lo que resulta lógico considerando la dinámica del fósforo en el suelo estudiado, ya que la liberación del mismo se ve acompañada por la lenta solubilización de precipitados, de diferentes productos de solubilidad, formados con el calcio.

4.2.3.3.3.- *Ensayos de adsorción en lecho no saturado.*

Las curvas de rotura obtenidas en condiciones de flujo no saturado se han representado en la **figura 64**. Se observa que, en general, las curvas obtenidas en las condiciones de flujo no saturado son muy semejantes a las obtenidas en el caso de flujo saturado; empiezan a aparecer concentraciones crecientes del fosfato a partir de valores de número de volumen de poros que oscilan entre 12 y 40 y que depende del flujo utilizado. Dicha variación de la capacidad de adsorción con la velocidad del flujo sugiere la no-linealidad del proceso de adsorción del fosfato en el suelo estudiado.

En la **tabla 31** se facilita la comparación entre las masas de fosfato adsorbidas mediante los ensayos en batch y las obtenidas de la integración de las áreas de las curvas rotura representadas en la **figura 64**. Por una primera parte, se observa que las condiciones de equilibrio y de mezcla perfecta favorecen más la adsorción del fosfato que las condiciones de flujo a través del lecho no saturado. Por otra parte, se aprecia que la capacidad de adsorción del fosfato en el suelo estudiado, en condiciones no saturadas, es ligeramente más baja que la obtenida en lecho saturado salvo algunos casos excepcionales donde dicha conclusión se convierte, como pueden ser los ensayos realizados con concentración entrante a la columna de 20 y 30 mg/l a caudal de 7.5 ml/h y con concentración inicial de 10 mg/l a flujo de 10 ml/h, lo que podría ser debido que a pesar de que en las condiciones saturadas toda la superficies de la partículas del suelo estén en contacto con el líquido entrante y a su vez con el soluto estudiado, existe otro proceso de precipitación, en paralelo, que contribuye a la disminución de la concentración del fosfato en la fase líquida y que no se ve afectado por las condiciones saturadas o no saturadas en el lecho.

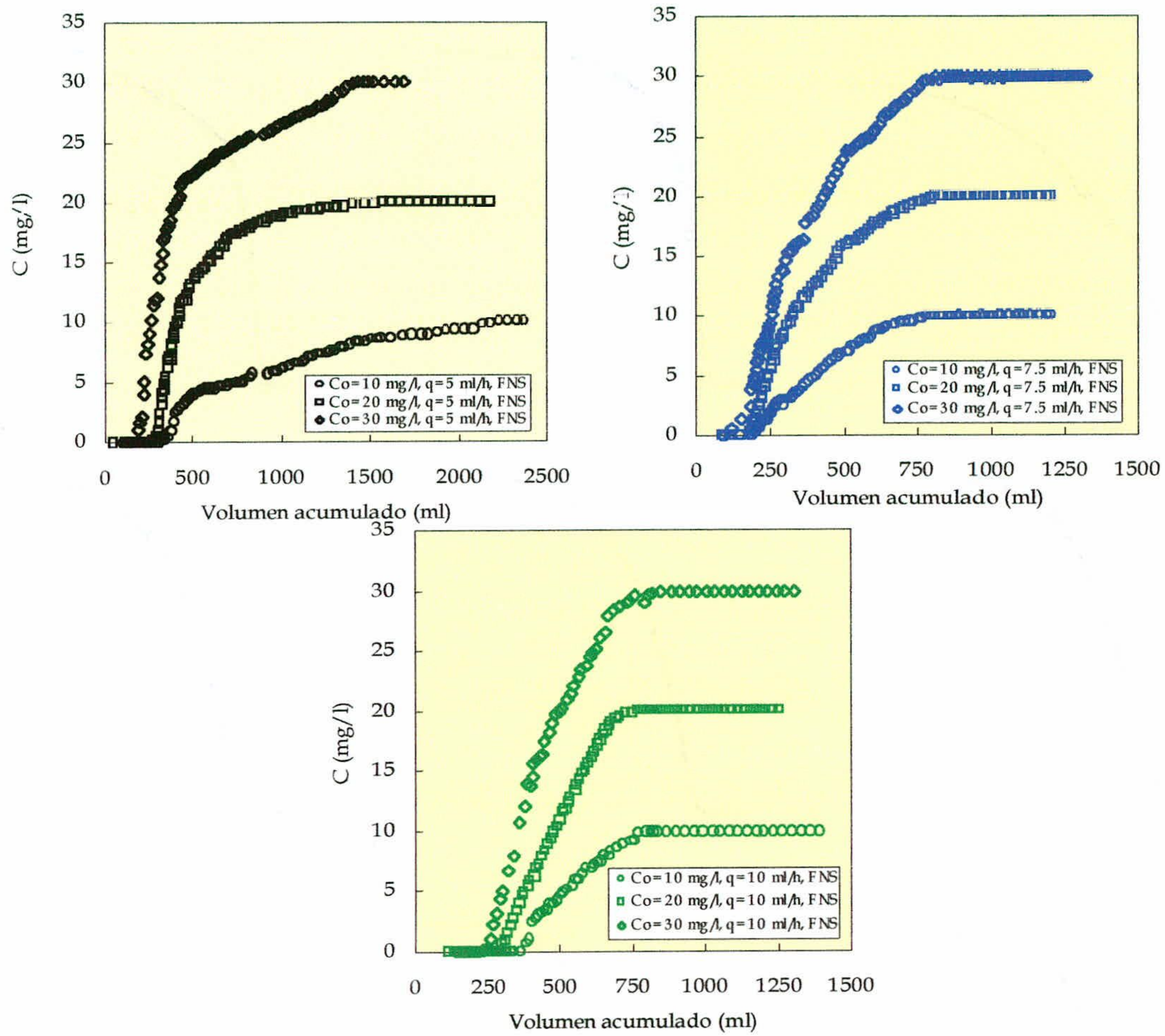


Figura 64.- Curvas de rotura del fosfato, con concentraciones de 10, 20 y 30 mg/l y a flujo no saturado de 5, 7.5 y 10 ml/h.

Tabla 31.- Masas de fosfato adsorbidas en tanque y en columna.

Masa adsorbida en columna no saturada (mg/kg de suelo)			
	5 ml/h	7.5 ml/h	10 ml/h
10 mg/l	231.38	108.26	124.25
20 mg/l	255.02	194.78	249.25
30 mg/l	343.04	296.5	339.93
Masa adsorbida en batch (mg/kg de suelo)			
10 mg/l	167.50		
20 mg/l	304.41		
30 mg/l	418.40		
Eficacia de adsorción columna no saturada / batch (%)			
10 mg/l	138	65	74
20 mg/l	84	64	82
30 mg/l	82	71	81

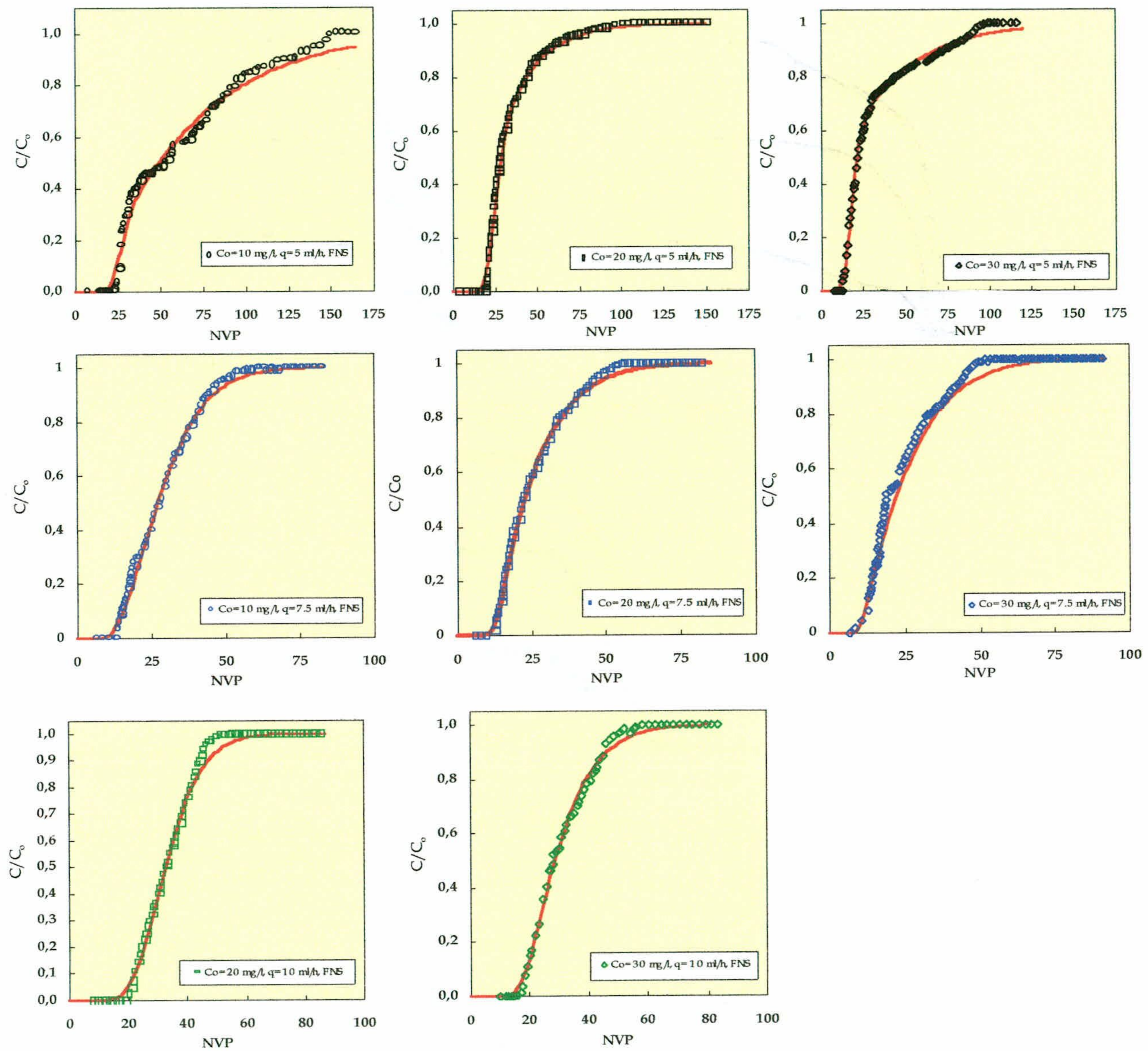


Figura 65.- Curvas de rotura experimental (puntos) y simuladas (línea) del fosfato en condiciones de flujo no saturado, con concentraciones de 10, 20 y 30 mg/l y caudales de 5, 7.5 y 10 ml/h.

En la **figura 65**, se observa que las líneas continuas correspondientes a las curvas de rotura simuladas por el modelo bizonal y los puntos experimentales coinciden sensiblemente, lo que indica que el modelo bizonal reproduce bien las curvas de rotura de la adsorción del fosfato a través del lecho no saturado.

Los valores del ajuste del modelo bizonal resumidos en la **tabla 32** vienen a confirmar todo lo anterior, puesto que los coeficientes de retención obtenidos indican una alta capacidad de adsorción del fosfato en el lecho no saturado, aunque es más baja la calculada en condiciones de flujo saturado.

Por su parte, el valor de β obtenido, al ser significativamente menor de 1, pone de manifiesto que el 62% del fosfato se adsorbe de forma muy rápida, si bien ese porcentaje es sólo ligeramente superior al valor alcanzado en lecho saturado (58%).

En resumen, se confirma que el estudio de la adsorción en condiciones saturadas, para este caso del fosfato, también es bastante representativa a las condiciones no saturadas que se dan en el campo.

Tabla 32.- Parámetros de ajuste del modelo bizonal a la adsorción del fosfato en lecho no saturado.

Coefficiente de retención (R)					
	5 ml/h	7.5 ml/h	10 ml/h	Media	Desviación Estándar
10 mg/l	66.19	29.27	33.00	42.82	20.33
20 mg/l	35.21	26.36	33.85	31.81	4.77
30 mg/l	32.82	25.87	31.11	29.93	3.62
Fracción instantánea de retención (β)					
10 mg/l	0.43	0.48	0.80	0.57	0.20
20 mg/l	0.74	0.63	0.65	0.68	0.06
30 mg/l	0.57	0.52	0.71	0.61	0.10
Módulo de Sherwood (Sh)					
10 mg/l	1.24	3.81	2.40	2.49	1.29
20 mg/l	0.53	1.40	5.00	2.31	2.37
30 mg/l	0.52	1.80	1.70	1.34	0.71
Módulo de dispersión (D/uL)					
10 mg/l	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00
20 mg/l	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00
30 mg/l	0.02	0.02	0.017	0.019	0.00
Número de puntos experimentales					
10 mg/l	105	102	67		
20 mg/l	105	102	80		
30 mg/l	97	110	61		
Suma de Cuadrados ($(C_{exp}/C_0 - C_{pred}/C_0)^2$)					
10 mg/l	9.87E-02	5.21E-02	7.52E-02		
20 mg/l	5.24E-02	2.89E-02	4.65E-02		
30 mg/l	3.06E-02	3.76E-02	3.10E-02		

4.2.3.3.4.- Ensayos de desorción en lecho no saturado.

En la **figura 66** se representan las curvas de rotura correspondientes a la desorción del fosfato del lecho no saturado; tales curvas se han obtenido alimentando el lecho de suelo no saturado resultante de las experiencias anteriores (adsorción) con caudales de de 5, 7.5 y 10 ml/h de agua destilada.

De manera global, la liberación del fosfato del suelo no saturado, igual que en el suelo saturado, es también muy rápida al principio para producirse después lentamente. Pasados número de volumen de poros, aproximadamente, de 769 sólo se desorbe el 72 % del total previamente adsorbido (**tabla 33**). De igual manera que en el lecho saturado, se concluye que, en primer lugar, la desorción es más lenta que la adsorción y en segundo lugar, la desorción del fosfato adsorbido en los óxidos de hierro y aluminio se ve acompañada por una solubilización de precipitados formados con el calcio durante la adsorción.

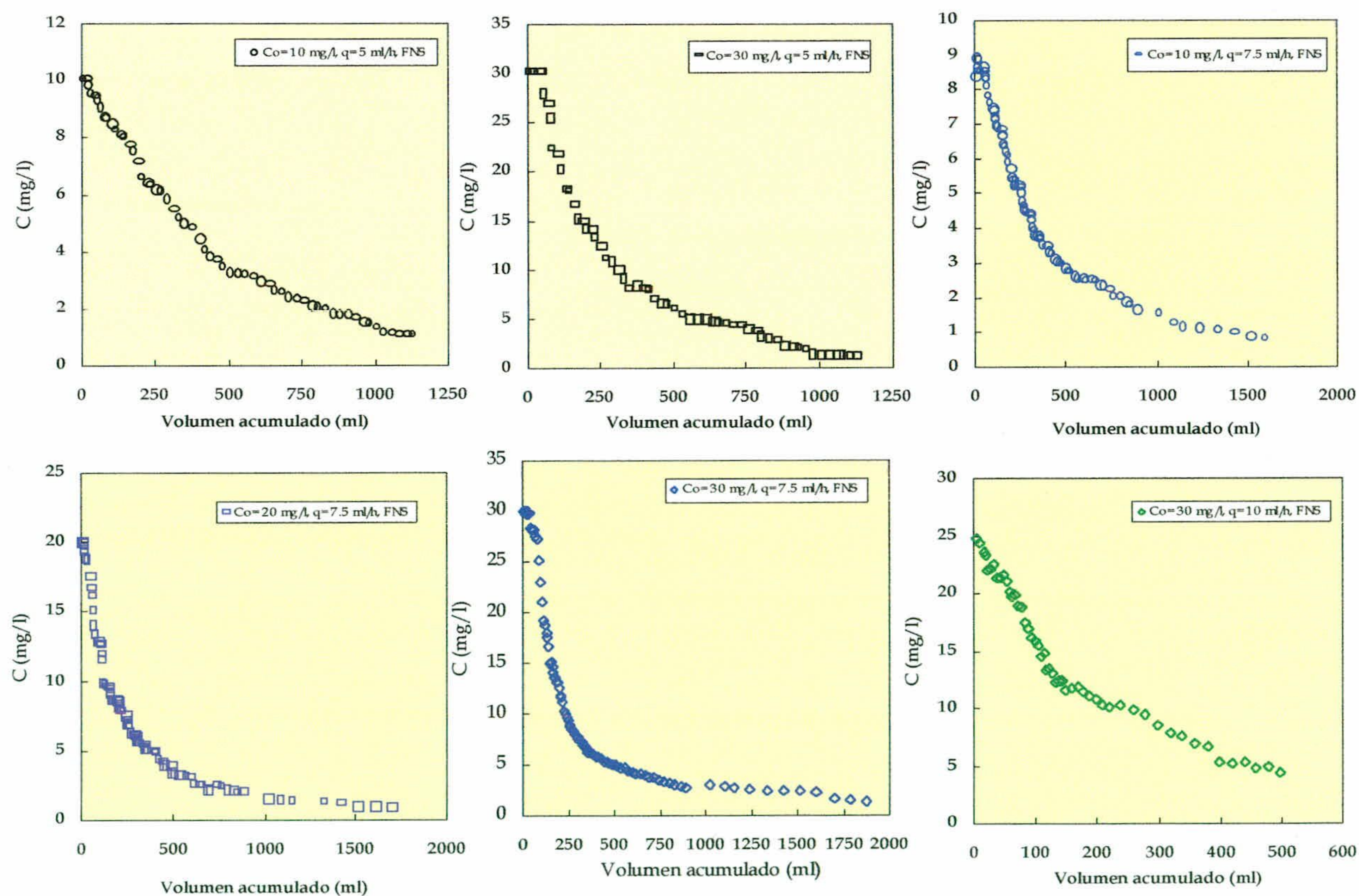


Figura 66.- Curvas de rotura de desorción del fosfato, con concentraciones de 10, 20 y 30 mg/l de fosfatos y caudales no saturados de 5, 7.5 y 10 ml/h.

Tabla 33.- Masas de fosfato adsorbidas y desorbidas en columna, en condiciones de flujo no saturado.

Masa adsorbida en columna no saturada (mg/kg de suelo)			
	5 ml/h	7.5 ml/h	10 ml/h
10 mg/l	231.38	108.26	124.25
20 mg/l	255.02	194.78	249.25
30 mg/l	343.04	296.5	339.93
Masa desorbida de la columna no saturada (mg/kg de suelo)			
10 mg/l	116.77	112.99	
20 mg/l		168.39	
30 mg/l	213.36	270.76	134.91
Porcentaje desorbido (%)			
10 mg/l	50	104	
20 mg/l		86	
30 mg/l	62	91	40

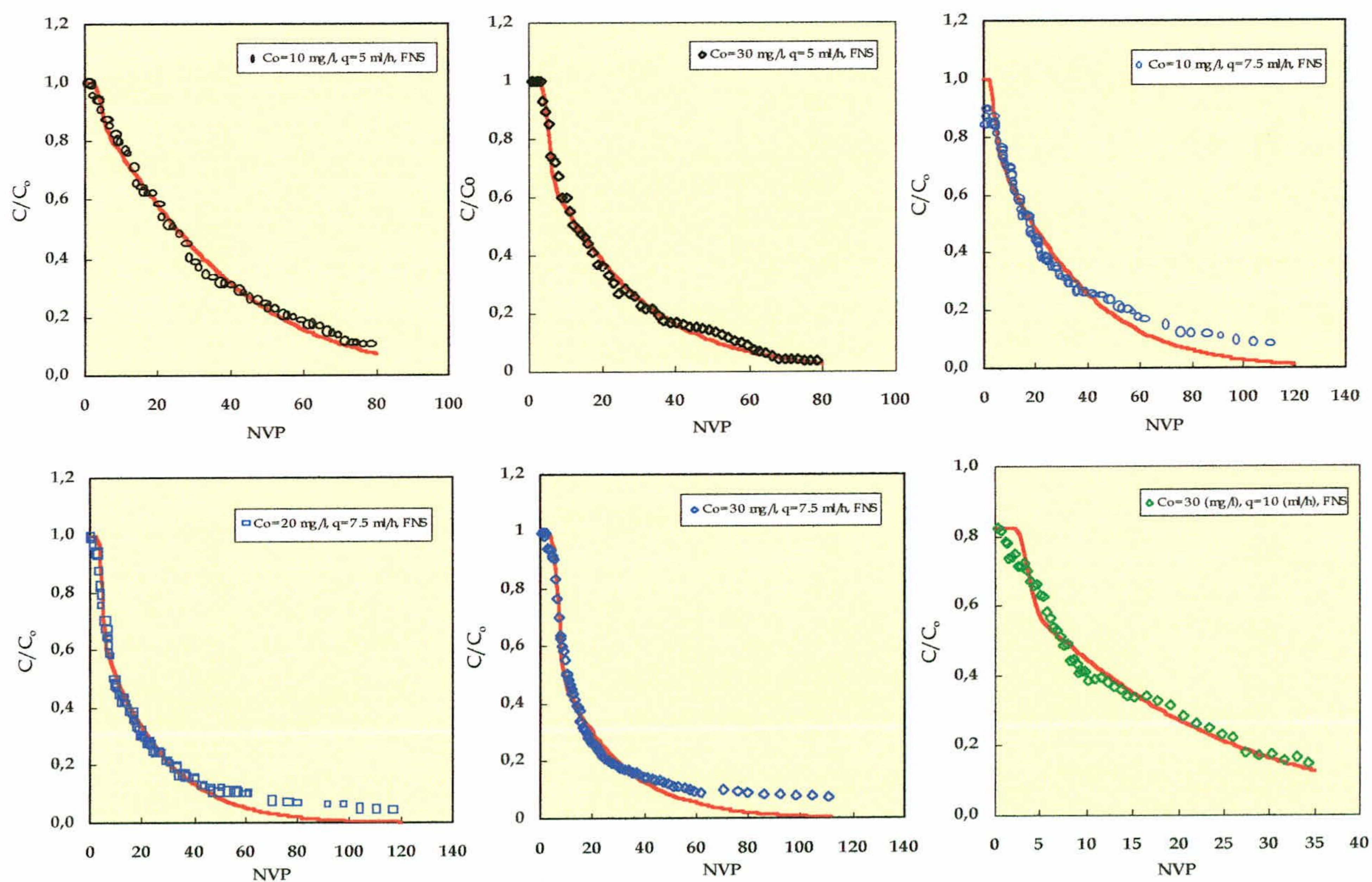


Figura 67.- Curvas de rotura experimental (puntos) y simuladas (línea) del fosfato en condiciones de lecho no saturado, con concentraciones de 10, 20 y 30 mg/l y caudales de 5, 7.5 y 10 ml/h.

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la **figura 67**, se representan las curvas de rotura simuladas por el modelo bizonal y las curvas experimentales. Por su parte, el modelo al no ajustar adecuadamente los datos de laboratorio, que se manifiesta claramente por los valores elevados obtenidos de las sumas de cuadrados (**tabla 34**) y por los desfases observados entre las curvas simuladas y las experimentales (**figura 67**), revela la existencia de fenómenos adicionales que ocurren durante la desorción y que no contempla el modelo.

Tabla 34.- Parámetros de ajuste del modelo bizonal a la desorción del fosfato del lecho no saturado.

Coefficiente de retención (R)					
	5 ml/h	7.5 ml/h	10 ml/h	Media	Desviación Estándar
10 mg/l	33.14	32.23		32.68	7.74
20 mg/l		19.12		19.12	
30 mg/l	21.94	19.40	18.17	19.84	1.90
Fracción instantánea de retención (β)					
10 mg/l	0.15	0.23		0.19	0.04
20 mg/l		0.25		0.25	
30 mg/l	0.27	0.38	0.22	0.29	0.08
Módulo de Sherwood (Sh)					
10 mg/l	2.04	1.42		1.73	0.31
20 mg/l		1.02		1.02	
30 mg/l	1.12	0.72	1.28	1.04	0.29
Módulo de dispersión (D/uL)					
10 mg/l	0.02	0.02		0.02	0.00
20 mg/l		0.02		0.02	
30 mg/l	0.02	0.03	0.02	0.02	0.00
Número de puntos experimentales					
10 mg/l	57	83			
20 mg/l		83			
30 mg/l	57	86	51		
Suma de Cuadrados $(C_{exp}/C_0 - C_{pred}/C_0)^2$					
10 mg/l	0.04	0.11			
20 mg/l		0.08			
30 mg/l	0.03	0.12	0.08		

Los valores de los coeficientes de retención obtenidos (R) manifiestan una clara relación con la concentración y el caudal. Son más bajos que los obtenidos en la adsorción; así, para las concentraciones de 10, 20 y 30 mg/l se han obtenido valores de R para la desorción de 33, 19 y 20

respectivamente, frente a 43, 32 y 30, obtenidos en la adsorción del mismo. Estos datos revelan efectos de asimetría (o irreversibilidad) del fenómeno de adsorción-desorción mencionados anteriormente y también debida al hecho de que el agua en el lecho no saturado no accede a toda la superficie de las partículas del suelo y de ahí no tiene acceso a todos los sitios de adsorción donde el soluto se había quedado adsorbido.

Por otra parte, igual que en el lecho saturado, el valor de β obtenido muestra que sólo el 24% del fosfato se libera de forma instantánea.

4.2.3.4.- Conclusiones.

Los resultados obtenidos durante el estudio de la adsorción del fosfato, en diferentes condiciones ensayadas, permiten hacer las siguientes consideraciones:

- Ambas metodologías utilizadas (tanque y flujo continuo) ponen de manifiesto, tanto en lecho saturado como en el no saturado, la relativa rapidez del proceso de adsorción del fosfato en el suelo estudiado y su no-linealidad salvo a bajas concentraciones del mismo.

- El suelo de la vega de Granada presenta una elevada capacidad de fijación para el fosfato debido, aparte de su textura fina, principalmente a los óxidos y hidróxidos del hierro y aluminio, que junto con los óxidos de magnesio son los que presentan carga positiva y fijan así los aniones en disolución.

- La capacidad de adsorción del fosfato en el suelo estudiado es ligeramente elevada en las condiciones saturadas en comparación con la obtenida en lecho no saturado, lo que podría ser debido a que en el segundo caso una buena parte de los poros están llenos de aire y por consecuencia una parte de las partículas del suelo no tiene contacto directo con el soluto entrante a la columna.

- Tanto el estudio de la adsorción del fosfato en suelo no saturado como en el saturado llega a la conclusión que la dinámica del fósforo en el suelo estudiado engloba dos procesos, por una parte, un fenómeno reversible de adsorción-desorción de los óxidos y hidróxidos de hierro y aluminio, y por otra parte, un segundo fenómeno irreversible de precipitación del mismo con el calcio formando fosfato di-cálcico y fosfato octa-cálcico. Lo que explica la asimetría observada en el proceso de adsorción-desorción y la dificultad del modelo bizonal en simular los datos experimentales de la desorción, visto que no contempla la precipitación. Estos dos fenómenos son

muy difíciles de separar pero es necesario para una mejor comprensión del proceso global relacionado con la reacción del fosfato en el suelo. Lo que está previsto para posteriores investigaciones como continuación a esta línea de trabajo.

4.2.4.- Nitratos.

4.2.4.1.- Experiencias en discontinuo (tanque).

Los resultados obtenidos no permiten trazar una isoterma de adsorción del nitrato en el suelo estudiado, incluso aunque se utilice un amplio intervalo tanto de concentraciones iniciales (0 hasta 50 mg/l) como de tiempos de agitación (6, 12, 24, 48 y 72 horas).

De hecho, en realidad, las concentraciones de equilibrio obtenidas, tal como se observa en la **figura 68**, no son más que las sumas de las concentraciones iniciales añadidas al suelo y la obtenida como blanco (o control) después de agitar el suelo con agua destilada.

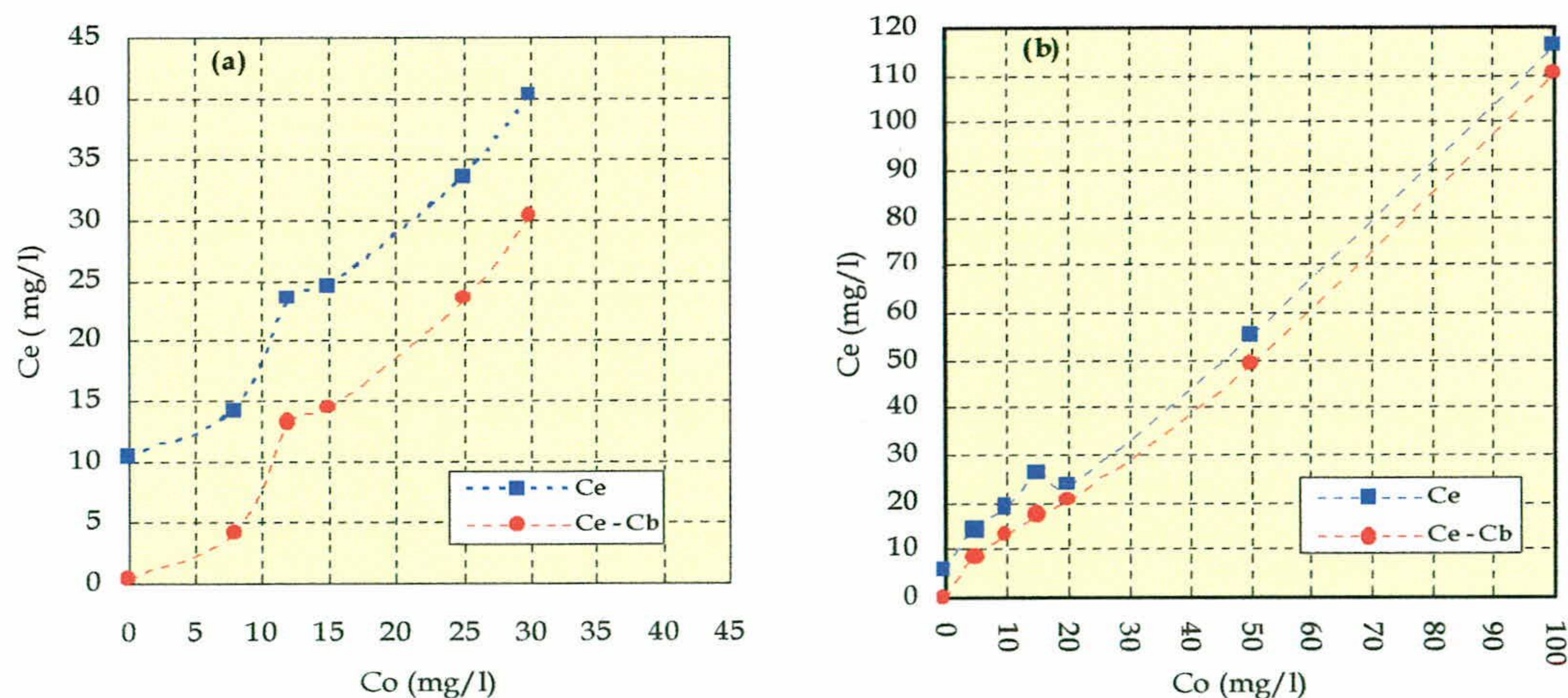


Figura 68.- Evolución de la concentración en equilibrio frente a la inicial añadida al suelo después de 6 horas de agitación (a) y de 72 horas de agitación (b).

4.2.4.2.- Experiencias en flujo continuo (columnas).

Se han ensayado las concentraciones iniciales de 10 y de 30 mg/l, con un caudal de 10 ml/h, en condiciones de lecho saturado (**figura 69**). Como se puede observar en la figura, en los primeros

números de volúmenes aparecen concentraciones elevadas de nitratos, que decrecen rápidamente; al mismo tiempo aparecen concentraciones considerables de nitritos. Alrededor de 13 y de 5 NVP, para concentraciones iniciales de 10 y de 30 mg/l de nitratos, respectivamente, empiezan a aparecer concentraciones crecientes de nitratos, hasta alcanzar en el efluente la misma concentración que en el influente.

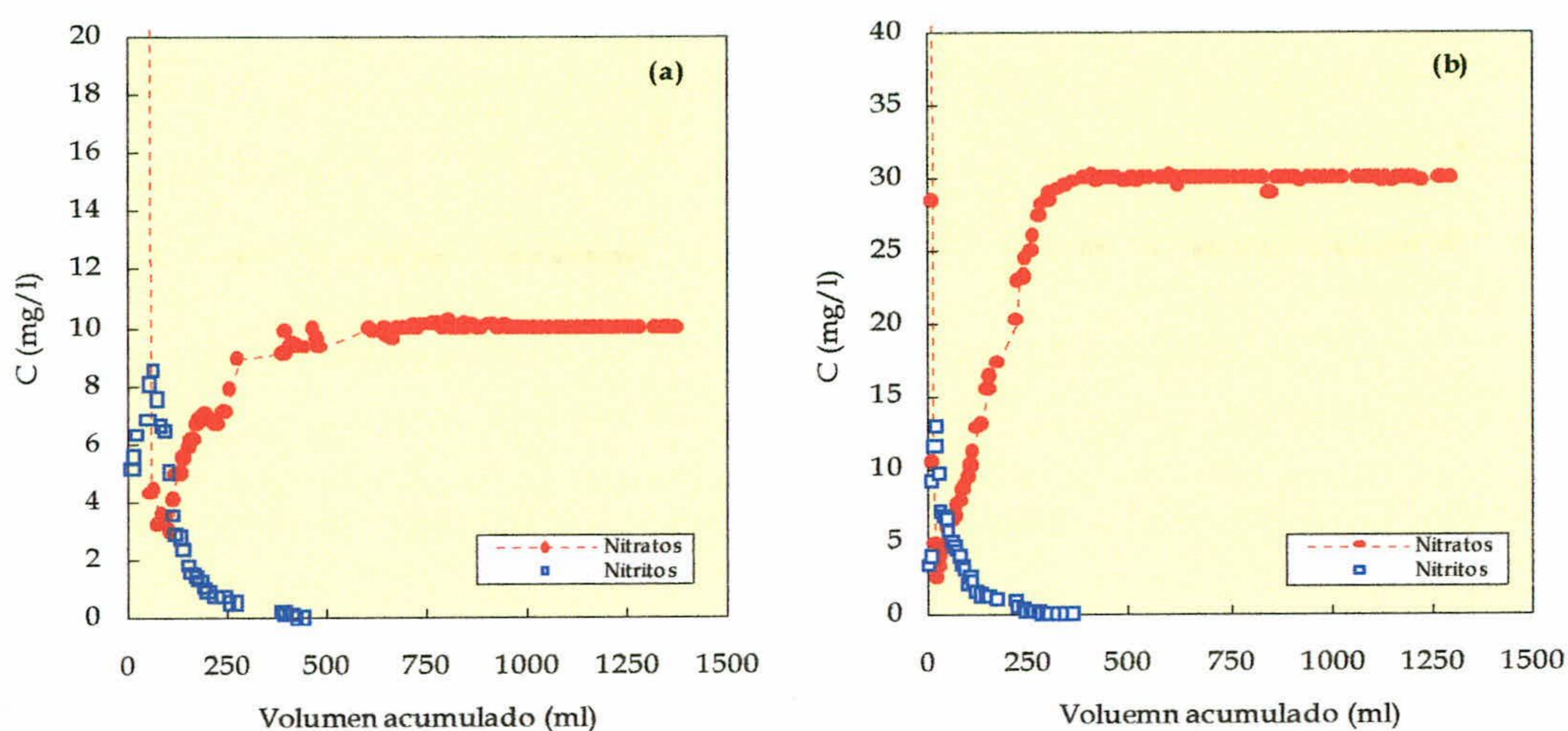


Figura 69.- Curvas de rotura del nitrato, con concentraciones de 10 mg/l (a) y 30 mg/l (b), con un caudal de 10 ml/h.

Una vez saturado el suelo, se cambió la solución con la que se alimentaba el lecho por agua destilada y, como se aprecia en la **figura 70**, la concentración en nitrato experimentó en los dos casos una disminución muy rápida hasta que llegó a ser nula.

Integrando las áreas de las curvas de rotura, correspondientes tanto a la adsorción como de desorción, se obtienen porcentajes muy bajos de nitrato desorbido frente al alimentado a la columna. Ello indica que existe otro fenómeno, que no es la adsorción, que contribuye en gran parte a la eliminación del nitrato. La aparición al principio de las curvas de rotura de la adsorción del nitrito hace pensar en procesos biológicos, probablemente la desnitrificación. Para ello, se procedió a la cuantificación del proceso de desnitrificación en el suelo de la Vega de Granada.

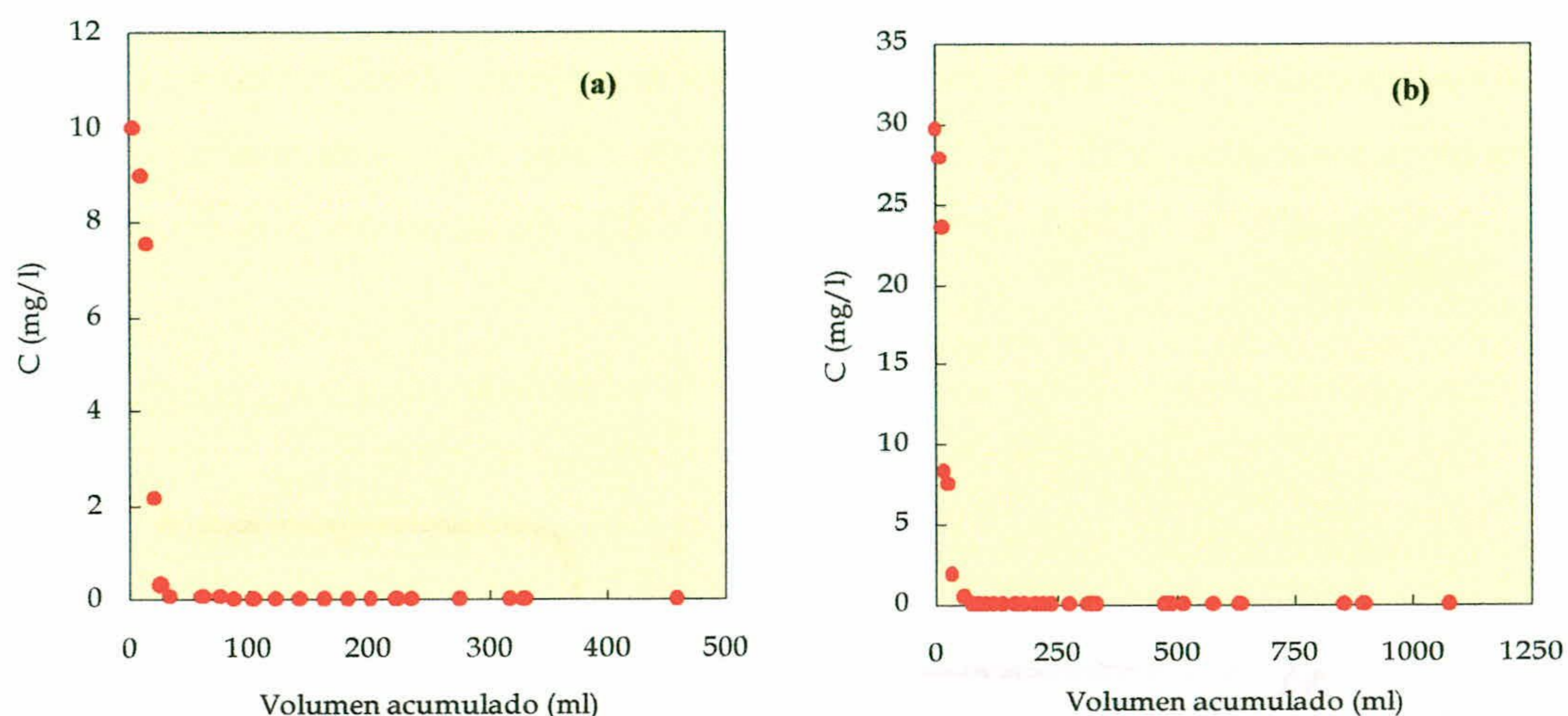


Figura 70.- Curva de desorción de nitratos del suelo con un caudal de 10 ml/h de agua destilada: (a) suelo saturado anteriormente con 10 mg/l de nitratos; (b) suelo saturado anteriormente con 30 mg/l de nitratos.

4.2.4.3.- Actividad desnitrificante de las bacterias del suelo de la Vega de Granada.

El método seguido ha sido el de inhibición con acetileno, descrito por Ryden *et al.* (1987) y por Estavillo *et al.* (1994), que consiste en determinar la producción del óxido nitroso (N₂O) a partir de la reducción de NO₃⁻.

Para ello, se ha inoculado 1.0 g de suelo tomado de los primeros 20 cm, mensualmente, en un medio de cultivo que contiene nitratos y varios nutrientes, además de una fuente de carbono. La composición del medio empleado se muestra en la **tabla 35**.

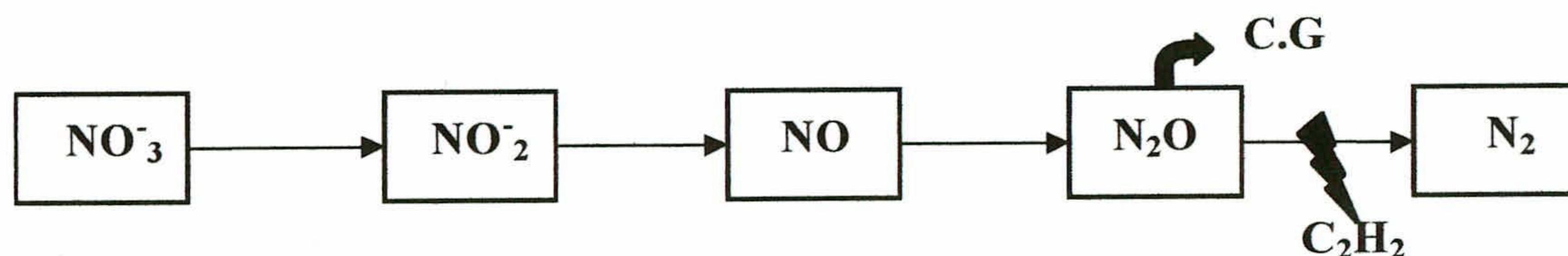
Tabla 35.- Medio de cultivo utilizado para las bacterias desnitrificantes.

Reactivo	Peso
Na NO ₃ *	2.0 g
K ₂ HPO ₄	1.0 g
MgSO ₄ 7H ₂ O	0.5 g
KCl	0.5 g
FeSO ₄ 7H ₂ O	Trazas
Sacarosa	2.0 g
Extracto de levadura	1.0 g
Agua destilada	1.0 l

(* Corresponde a 1.45 g NO₃/l y 0.33 g/l N-NO₃).

Se ajusta el pH del medio a 7.2 y se esteriliza a 112 °C durante 30 minutos. Una vez preparado, se añade en frascos estériles cerrados herméticamente mediante tapones de silicona, a razón de 5 ml por frasco.

Para crear condiciones anaerobias en el interior de los frascos, se elimina el oxígeno reciclando helio (Abelló Linde S. A), durante 10 minutos, para lo que se emplea una aguja de 15 cm, pinchada a través del tapón de silicona y conectada a un dispositivo Swin (Millipore^(R)), con filtro de celulosa de 0.22 µm. De este modo se consigue esterilizar el gas, que se recicla a la vez que se mantiene un burbujeo en el medio de cultivo, facilitando así la eliminación del oxígeno disuelto. Para la salida de aire se ha utilizado una aguja de 5 cm, igualmente atraviesa la junta de silicona para la salida del aire. Finalmente, con una jeringuilla estéril de 1 ml, se inyectan 20 UI (0.5 ml) de acetileno al 10%, para bloquear el paso del N₂O a N₂ atmosférico, tal como se esquematiza a continuación:



Los frascos así preparados se incubaron en la oscuridad, a 20 y 32 °C, durante 24 horas. Pasado el tiempo de incubación, las muestras de gas de los frascos de incubación se tomaron con una jeringa, dotada de una aguja de 0.33 x 13 mm (Becton Dickinson^(R)), a través de la silicona e inmediatamente se inyectaron 250 µl (10 UI) en un cromatógrafo de gases Varían (R) Star 3400 CX, este cromatógrafo está equipado con un horno universal para termostatación de los inyectores, inyector "On Colum" para las columnas empaquetadas (1040), columna empaquetada Porapack (R) N 1/8-SS de 32 metros de longitud, detector de conductividad térmica (TCD) y línea auxiliar de gas de referencia para TCD. El equipo está conectado a un integrador IBH.

Como condiciones de trabajo se mantuvo, la temperatura del inyector a 150°C, la del horno a 50°C y la del detector a 150°. Como fase móvil se utilizó helio (con una presión de 14 p.s.i), que actúa de gas portador. En las mismas condiciones se ha realizado un ensayo en blanco, utilizando para ello un suelo estéril.

De cada muestra se prepararon tres réplicas, aunque en los resultados se presentan los valores medios de las mismas.

El pico correspondiente al N_2O se registra a 3.2 minutos de tiempo de retención; el área registrada se cuantifica con la ayuda de la calibración del equipo.

Para la calibración, se inyectó un patrón de 4464 $\mu\text{moles/l}$ de N_2O , en las mismas condiciones operativas que las de la inyección de las muestras.

Numerosos autores (Keeney *et al.*, 1979; Ellis *et al.*, 1996; Willems *et al.*, 1997, Xu *et al.*, 1998) consideraron que la temperatura, la humedad del suelo y el tiempo de incubación son de los principales factores que influyen en la actividad desnitrificante. Por ello, y para optimizar las condiciones operativas, se han llevado a cabo diversos ensayos previos en los que se han estudiado los efectos de estas variables. Los resultados se han representado en las **figuras 71, 72 y 73**.

En la **figura 71** se presentan los resultados de la variación de la emisión del óxido nitroso en función del volumen del medio de cultivo añadido. Es digna de destacar la influencia de la temperatura, que incrementa la actividad desnitrificante, en la producción del N_2O ; en esta investigación se han utilizado temperaturas de 20 y 32°C, valores que se han elegido para reproducir lo más aproximadamente posible la temperatura ambiental.

Por otra parte, a medida que aumenta el volumen del medio de cultivo añadido al suelo, se incrementa el crecimiento de las bacterias desnitrificantes y, a su vez, la reducción del nitrato. Para la cuantificación de la actividad desnitrificante, durante el procedimiento operativo en laboratorio se ha optado por añadir 5 ml de medio de cultivo al suelo estudiado.

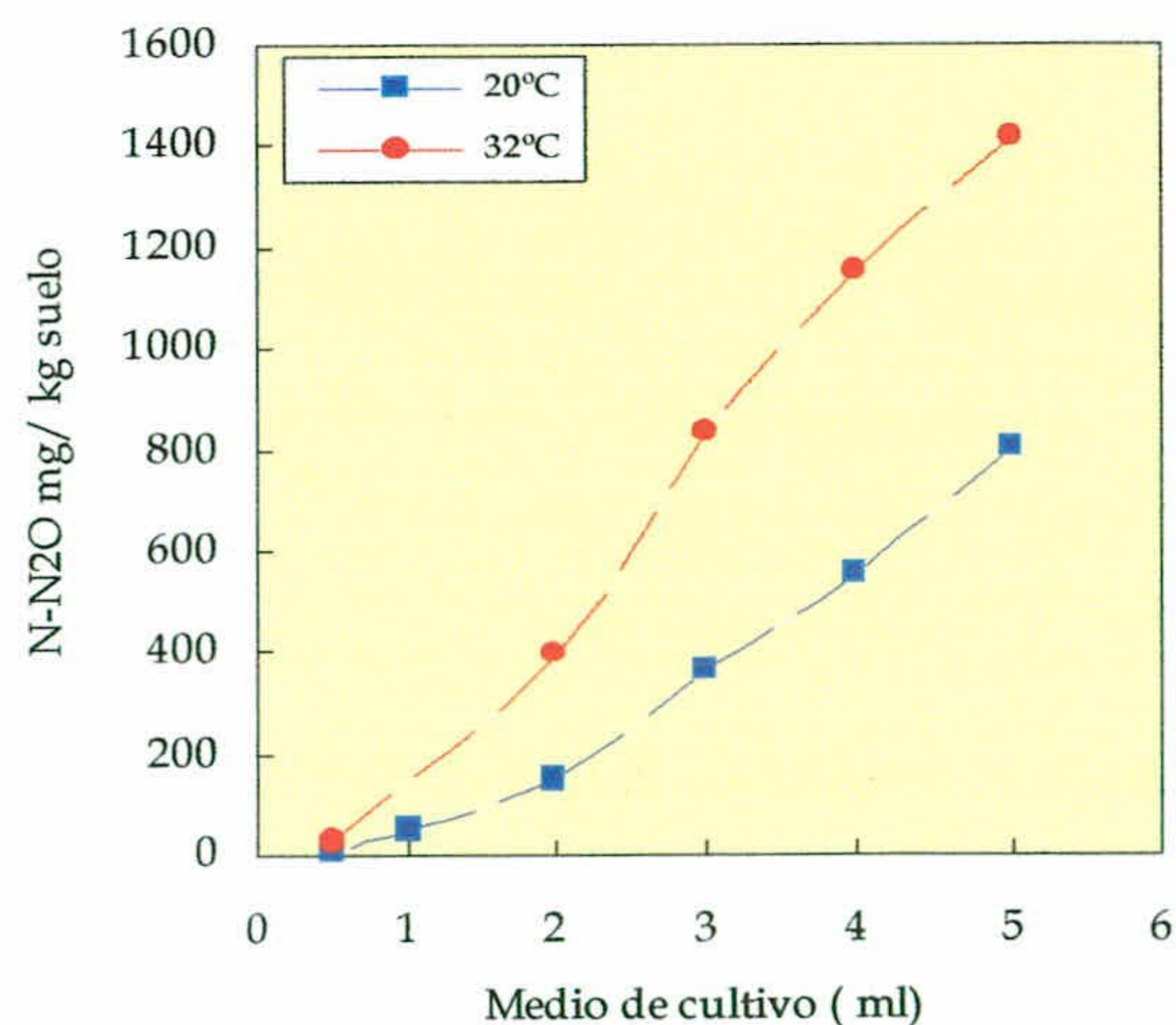


Figura 71.- Variación de la producción del óxido nitroso en función del volumen de medio de cultivo añadido durante el procedimiento operativo a 20 y 32°C.

El ajuste del tiempo suficiente de incubación para cuantificar la producción del N_2O , se ha conseguido mediante estudio previo, cuyos resultados se representan en la **figura 72**. En esta figura se aprecia que en el suelo estudiado se empiezan a detectar producción del N_2O a partir de 4 horas de incubación, a las dos temperaturas estudiadas, aunque siempre son más bajas las cantidades de N_2O emitidas por el suelo a $20^\circ C$. El valor máximo se alcanzó tras 14 horas de incubación a $32^\circ C$ y después de 21 horas a $20^\circ C$. En consecuencia, se ha considerado que 24 horas es tiempo suficiente de incubación a ambas temperaturas.

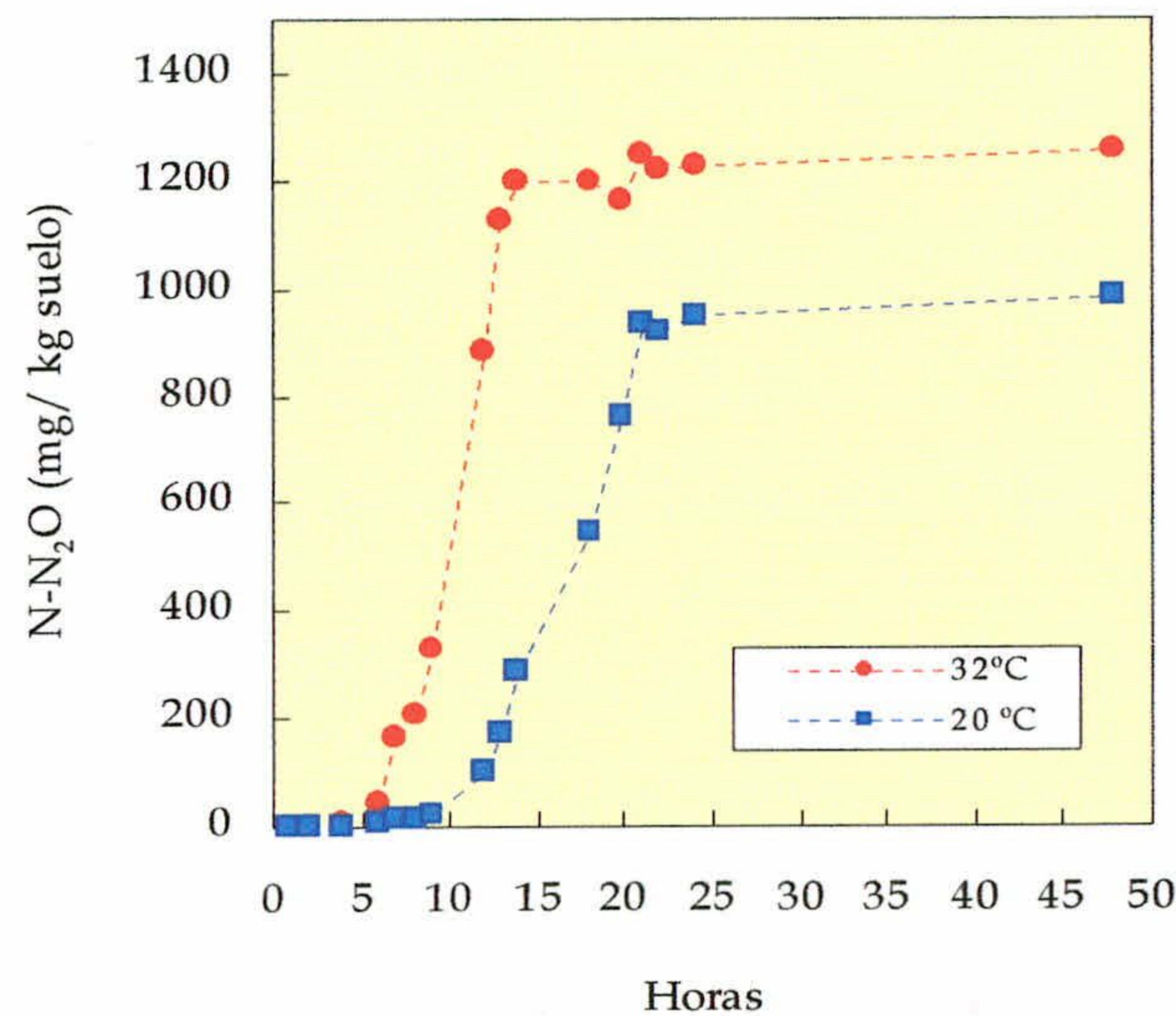


Figura 72.- Evolución de la producción del N_2O a lo largo del tiempo a $20^\circ C$ y $32^\circ C$.

En la **figura 73**, la actividad desnitrificante se expresa como mg de nitrógeno de óxido nitroso ($N-N_2O$) emitido por kg de suelo. La producción de N_2O medida en laboratorio en las muestras tomadas mensualmente es muy similar en las dos temperaturas estudiadas, lo que se debe a que en el laboratorio están controladas todas las variables que influyen en la desnitrificación, como son el pH, que se ha ajustado a 7.2, la temperatura, que se ha fijado a 20 y a $32^\circ C$ y la disponibilidad de NO_3^- , ya que en todos los casos se ha partido de una concentración de 3290 mg ($N-NO_3^-$)/kg de suelo. Así se produce un valor medio de 1097 mg $N-N_2O$ /kg a $32^\circ C$ y 689 mg $N-N_2O$ /kg suelo a $20^\circ C$.

De todo lo anterior, se deduce que a $32^\circ C$ y $20^\circ C$ se elimina como nitrógeno de óxido nitroso el 66% y el 41% de nitrógeno, respectivamente.

Para completar el balance, hay que tener en cuenta la cantidad de nitritos (NO_2^-) producida en el medio, habida cuenta que existen diferentes modos de desnitrificación según los microorganismos desnitrificantes existentes en el suelo. En estudios comparativos de la actividad desnitrificante, utilizando diferentes cepas de microorganismos desnitrificantes, Blaszczyk (1992) observó que *P. Denitrificans* reduce el NO_3^- a N_2O sin acumular el NO_2^- y que *P. Aeruginosa* acumula parcialmente el NO_2^- durante el proceso; sin embargo, la desnitrificación llevada a cabo por *P. Stutzeri* incluye dos fases bien diferentes: reducción del NO_3^- a NO_2^- , seguida por otra fase en la que el NO_2^- producido en la fase anterior a N_2O . Sin embargo, Carlson & Ingraham (1983) encuentran que *P. Paracoccus* y *stutzeri* reducen rápidamente el NO_3^- , en comparación con *P. Aeruginosa*. A pesar de las diferencias encontradas entre los trabajos de los autores citados, está clara la diferencia de la velocidad de los procesos de la reducción del NO_3^- y de ahí la acumulación del NO_2^- . Este hecho confirma la importancia de la medida de NO_2^- restante, producido en el momento de la medida del N_2O , para cerrar el balance de nitrógeno. Por problemas técnicos, no ha sido posible determinar el NO_2^- , por lo que no se descarta una posible subestimación de la pérdida de nitrógeno en forma de NO_2^- . Por esta razón los porcentajes de pérdida de nitrógeno calculados (el 66% a 32°C y el 41% a 20°C) podrían ser incluso más elevados.

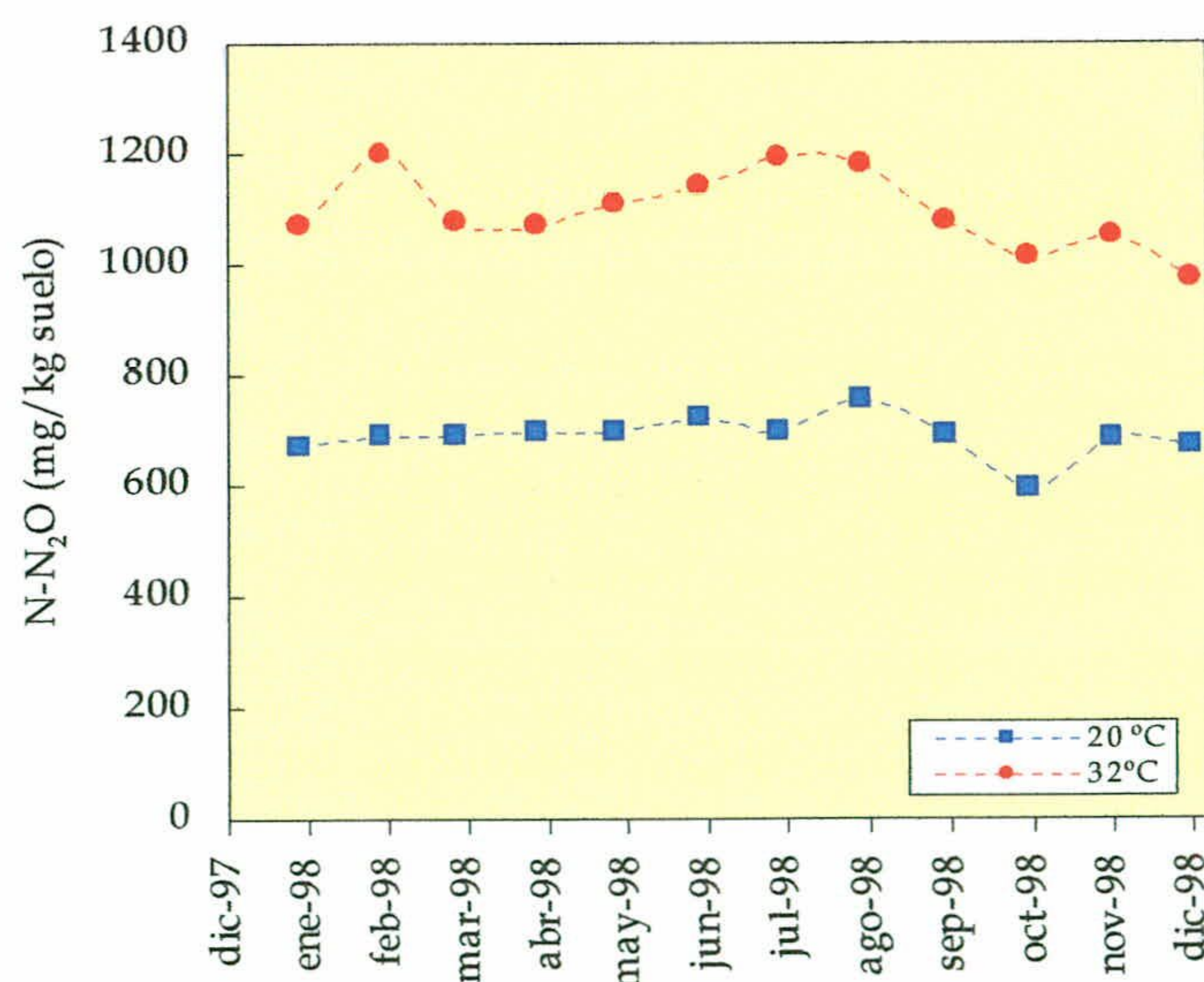


Figura 73.- Evolución de la producción de N_2O a 20 y 32°C medida mensualmente.

4.2.4.4.- Balance de nitrógeno en el suelo procedente de los ensayos en columna.

Se ha realizado el balance del nitrógeno en las columnas, para cuantificar con más precisión las masas adsorbidas, los resultados se recogen en la **tabla 36**.

Tabla 36.- Balance de nitrógeno en el suelo procedente de los ensayos en columna.

Concentración inicial de Nitratos (mg NO₃/l)		10.00	30.00
Entrada a la columna (mg N/kg)		103.00	293.00
Salidas de la columna (mg N/kg)	Salida de la columna en forma de Nitritos (mg N/kg)	10.00	8.00
	Salida de la columna en forma de Nitratos (mg N/kg)	93.78	261.00
	Nitrógeno en los poros	0.75	2.22
	Nitrógeno desorbido	1.16	4.30
	Nitrógeno perdido por otro fenómeno biológico	0.37	21.92
Balance	Considerando la desnitrificación a 20°C	- 0.78	- 24.00

Los resultados del balance revelan que en el caso del ensayo realizado con 10 mg/l de nitrato como entrada a la columna, el balance resultante es prácticamente cero, sólo 0.37 mg N/kg de suelo se pierde por otro posible proceso biológico. Sin embargo, en el caso del suelo recuperado de la columna con concentración entrante de nitratos de 30 mg/l, hay un exceso de 21.92 mg N/kg de suelo que corresponde al 7.5% de la concentración inicial contenida en la columna. Lo que indica que efectivamente existe otro fenómeno biológico, la desnitrificación que en este caso se hace parcial puesto que en los dos casos las bacterias desnitrificantes del suelo tienen como medio el nitrato entrante a la columna y los aniones y cationes solubles del suelo que se van lavando a medida que entra más volumen de influente. De hecho, parece producirse más desnitrificación al aumentar la fuente de nitrógeno a la entrada de la columna (para el caso de concentración de nitratos de entrada de 10 mg/l el porcentaje de nitrógeno perdido por desnitrificación es de sólo 0.4%, sin embargo para concentración más elevada de nitrógeno 30 mg/l, dicho porcentaje aumenta al 7%).

4.2.5.- Sulfatos.

4.2.5.1.- Tiempo de equilibrio.

No resulta clara la cinética del sulfato, porque el suelo ya contiene una concentración muy elevada de dicho anión (sulfato soluble en el suelo de la Vega es de 482 mg/l), como consecuencia de la abundancia de yeso en el sector, lo que dificulta la interpretación de los resultados.

4.2.5.2.- Experiencias en discontinuo (tanque).

Los resultados de adsorción del sulfato se presentan en la **figura 74 (a)**, en la que se pueden diferenciar claramente dos partes: una primera, en la que la concentración inicial del sulfato añadido está por debajo de 600 mg/l, y otra en la que dicha concentración supera ese valor (**figura 74 (b)** y **figura 74 (c)**, respectivamente).

Se observa que para concentraciones por debajo de 60 mg/l, el sulfato tiene un comportamiento igual al de nitrato. Por debajo de dicha concentración, el sulfato no se adsorbe, puesto que el sobrenadante se observa que se miden concentración en equilibrio que corresponde a la suma de la concentración inicial añadida al suelo y la obtenida como blanco (o control) después de agitar el suelo con agua destilada. Sin embargo para concentraciones más elevadas, se observa que puede existir posible adsorción o precipitación.

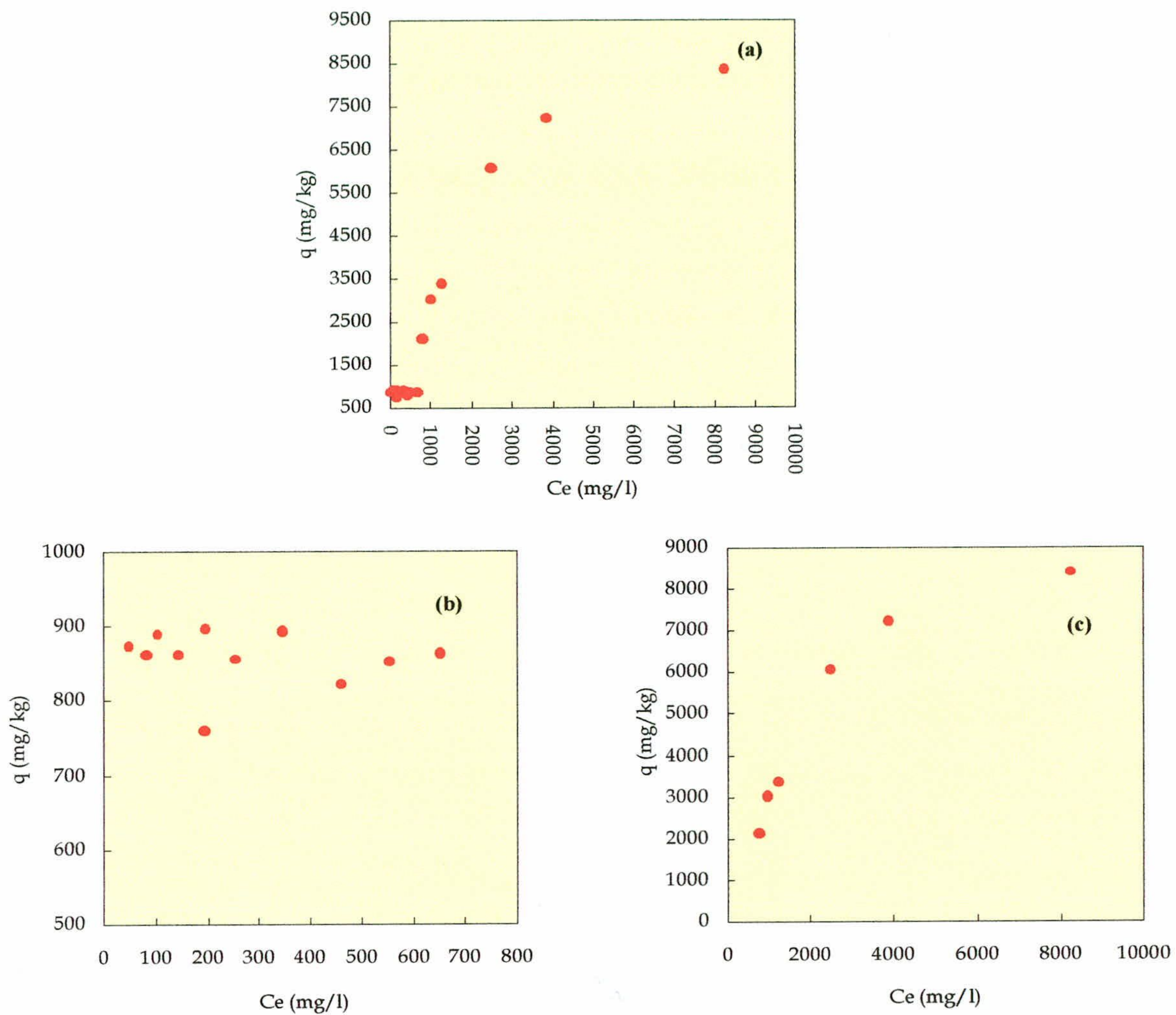


Figura 74.- (a) Isotherma de adsorción del sulfato. (b) tramo de la isoterma cuyas concentraciones iniciales de sulfatos están por debajo de 600 mg/l. (c) tramo cuyas concentraciones se sitúan por encima de 600 mg/l.

A continuación se representan los resultados del ajuste de los modelos de Langmuir y de Freundlich. (**figuras 75 y 76**) para el intervalo de concentraciones de sulfatos por encima de 600 mg/l y en la **tabla 37**, se recogen los parámetros de ajuste de los resultados experimentales para cada uno de los modelos. Se aprecia que el modelo de langmuir el que mejor la adsorción del sulfato ($r = 0.969$). Sin embargo el de Freundlich presenta un coeficiente de correlación más bajo (0.9194).

Se observa que se obtiene valores de coeficientes de adsorción muy elevados en el intervalo de concentraciones de sulfatos por encima de 600 mg/l, lo que no hace pensar en posible fenómeno

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

de precipitación en dicho intervalo. Y puesto que dicha concentración se aleja de la contenida en un agua residual urbana, no se ha procedido a confirmar dicha hipótesis.

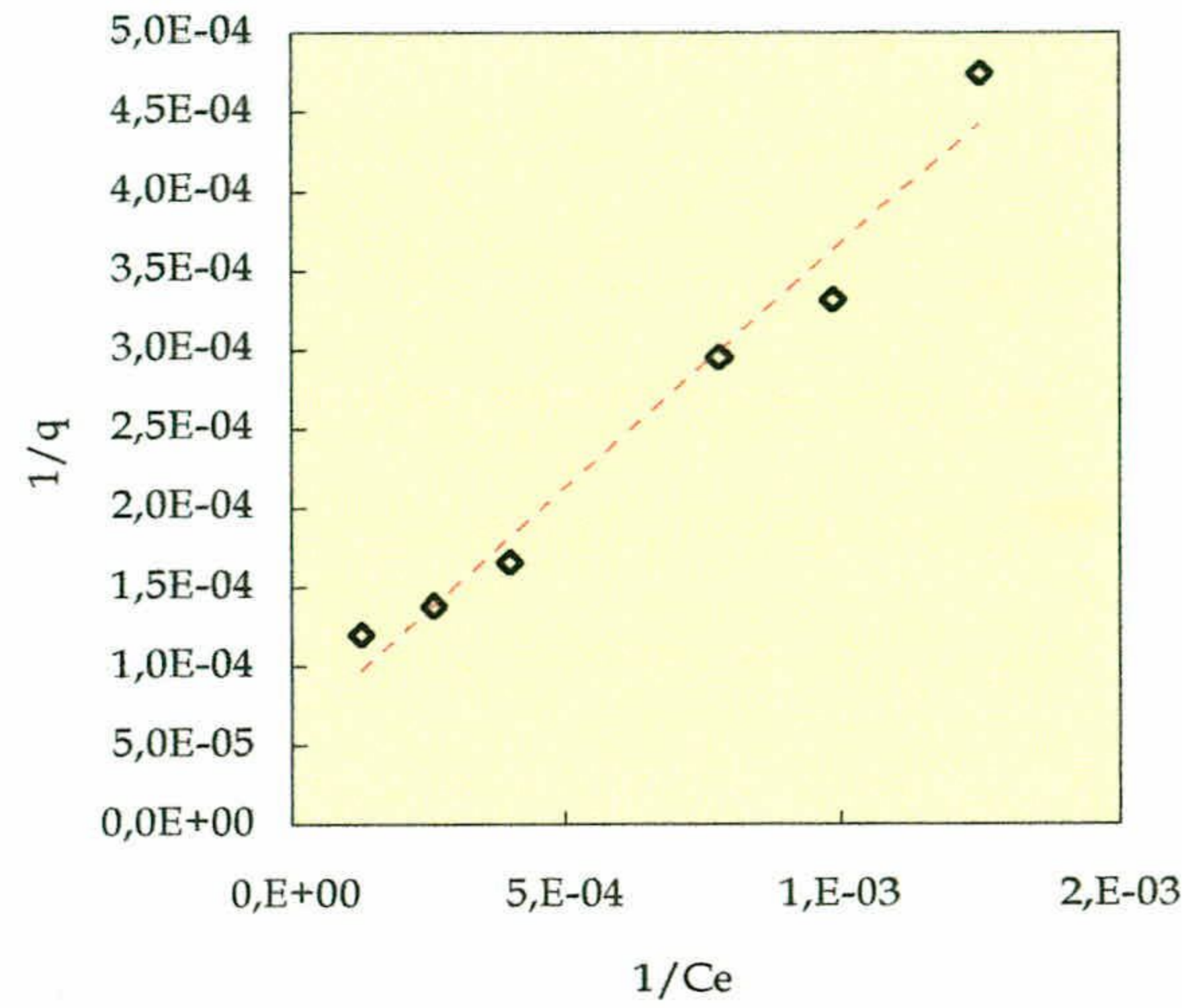


Figura 75.- Resultados del ajuste de la isoterma de adsorción de sulfatos al modelo Langmuir.

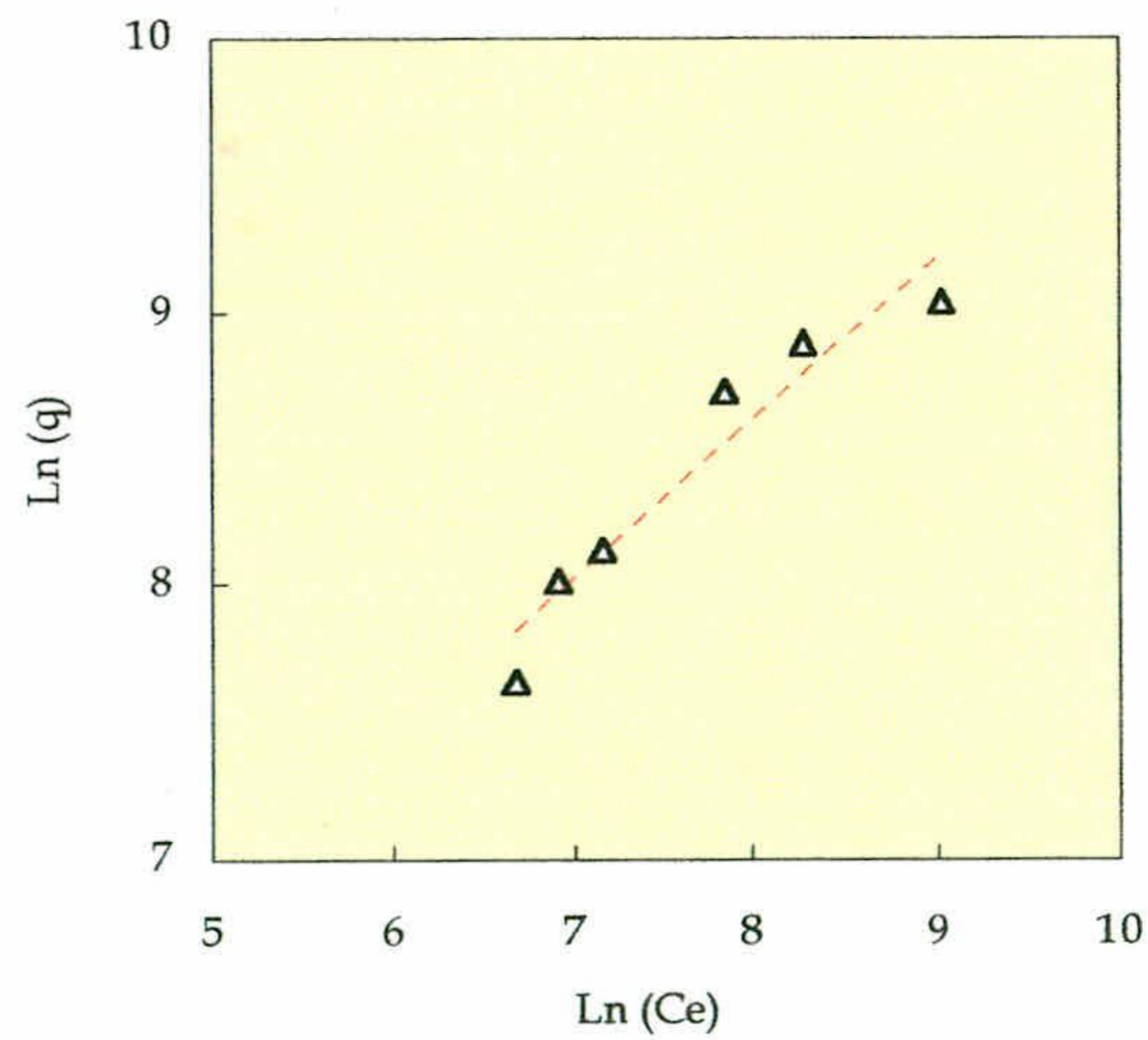


Figura 76.- Resultados del ajuste de la isoterma de adsorción de sulfatos al modelo Freundlich.

Tabla 37.- Ajuste de la isoterma de sulfatos a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Langmuir			Freundlich		
K_L (l/mg)	M_L (mg/kg)	r	K_F (l/kg)	n	r
$1.94868 \cdot 10^{-4}$	16666.6667	0.969	48.9696	0.5899	0.9194

4.2.5.3.- Experiencias flujo continuo (en columnas).

Se han ensayado las concentraciones iniciales de 25, 50, 100 y 300 mg/l de sulfato con un caudal de 10 ml/h, en condiciones de lecho saturado (**figura 77**). Como se puede observar en dicha figura, no se aprecia retención del sulfato, sino que, por el contrario, el suelo lo libera, al sufrir un lavado, hasta alcanzar la concentración de la entrada a la columna.

Chao *et al.* (1962), Hue *et al.* (1984), Singh (1984), Bolan *et al.* (1986) y Sharpley (1990) mencionan que la adsorción del sulfato se ve muy afectada por el pH del suelo. De hecho, en los trabajos en los que se estudia la adsorción de sulfato, utilizan suelos ácidos (Chao *et al.*, 1962; Hodges & Johnson, 1987; David *et al.*, 1991 y Fumoto *et al.*, 1996). Por su parte, Appelo & Postma (1993) añaden que puede haber una considerable adsorción del sulfato en suelos con $\text{pH} < 5$. En el suelo estudiado, incluso después de varias horas de agitación de éste con distintas concentraciones de sulfato, el pH de la mezcla está comprendido entre 8.45 y 8.80 (**figura 78**).

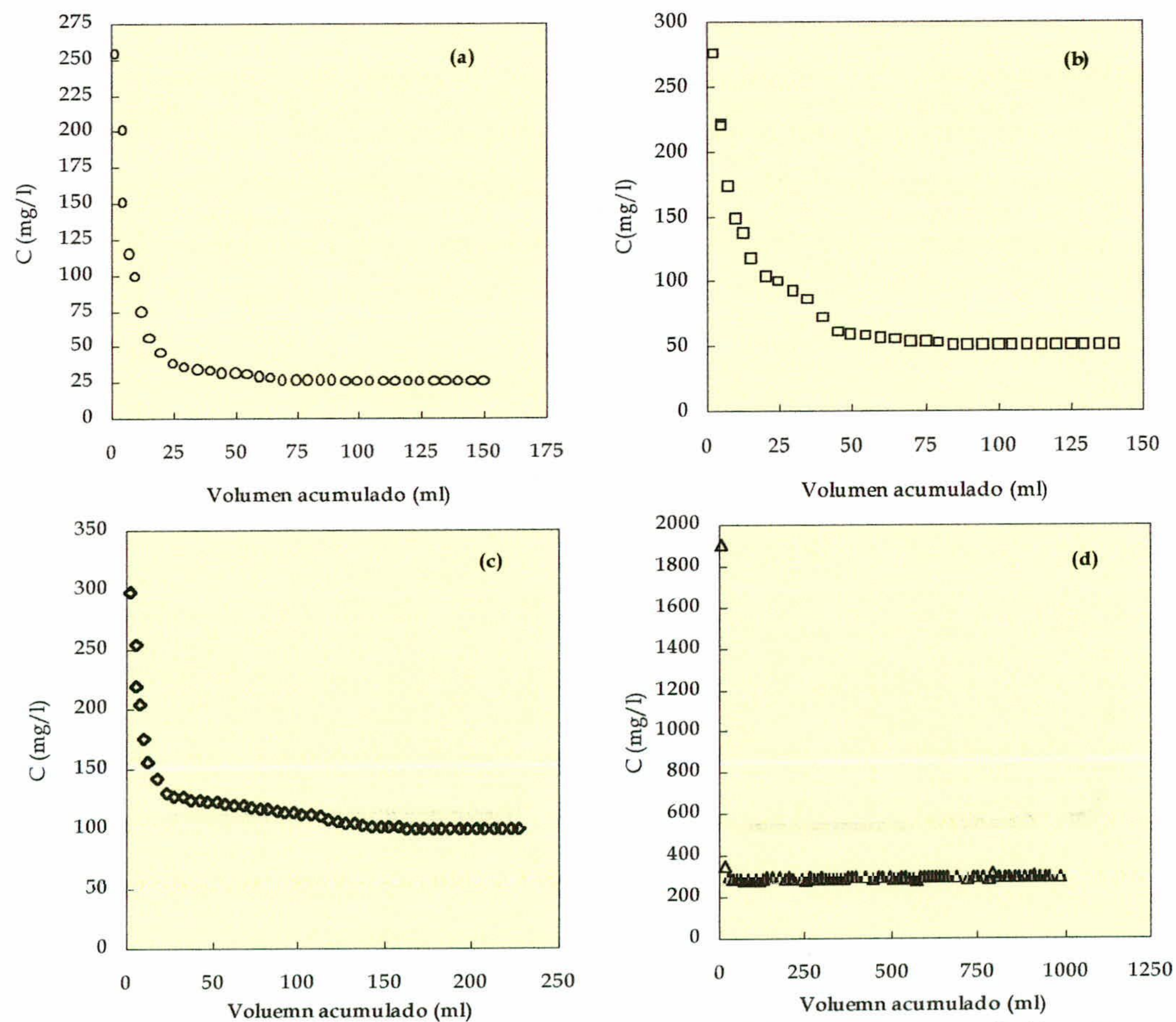


Figura 77.- Curvas de rotura del sulfato con concentraciones de 25 mg/l (a), 50 mg/l (b), 100 mg/l (c), 300 mg/l (d), con un caudal de 10 ml/h

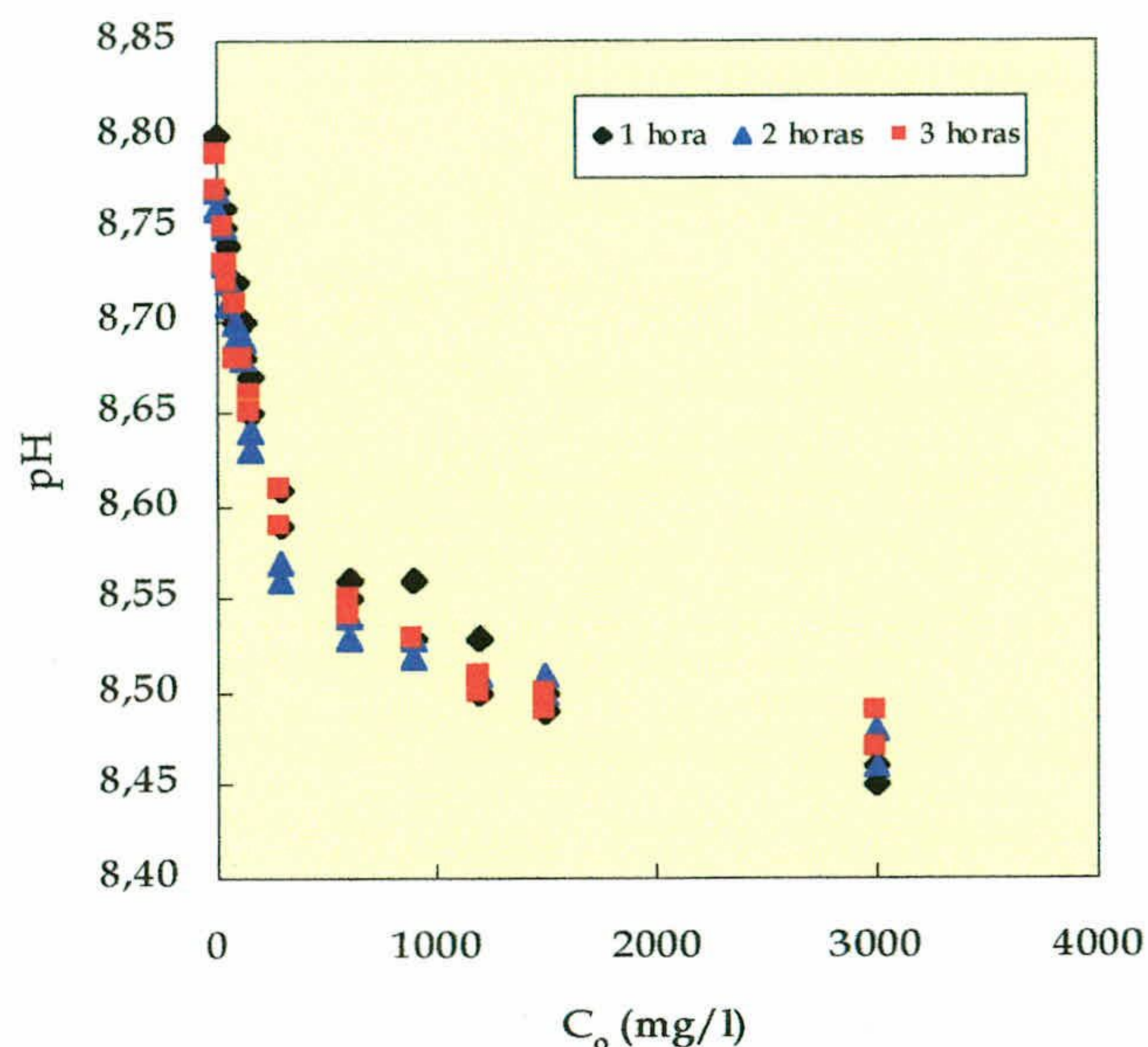


Figura 78.- Evolución del pH después de 1, 2 y 3 horas de agitación del suelo estudiado, con disoluciones de distintas concentraciones de sulfatos.

Las curvas de lavado del sulfato (**figura 79**) que se obtienen al cambiar la solución que alimenta el lecho por otra que carece de sulfato muestran una disminución muy rápida de la concentración hasta alcanzar un valor nulo. Dicho comportamiento corresponde a una simple dilución de la solución contenida en los poros del lecho, lo que confirma que el sulfato no se fija en el suelo estudiado.

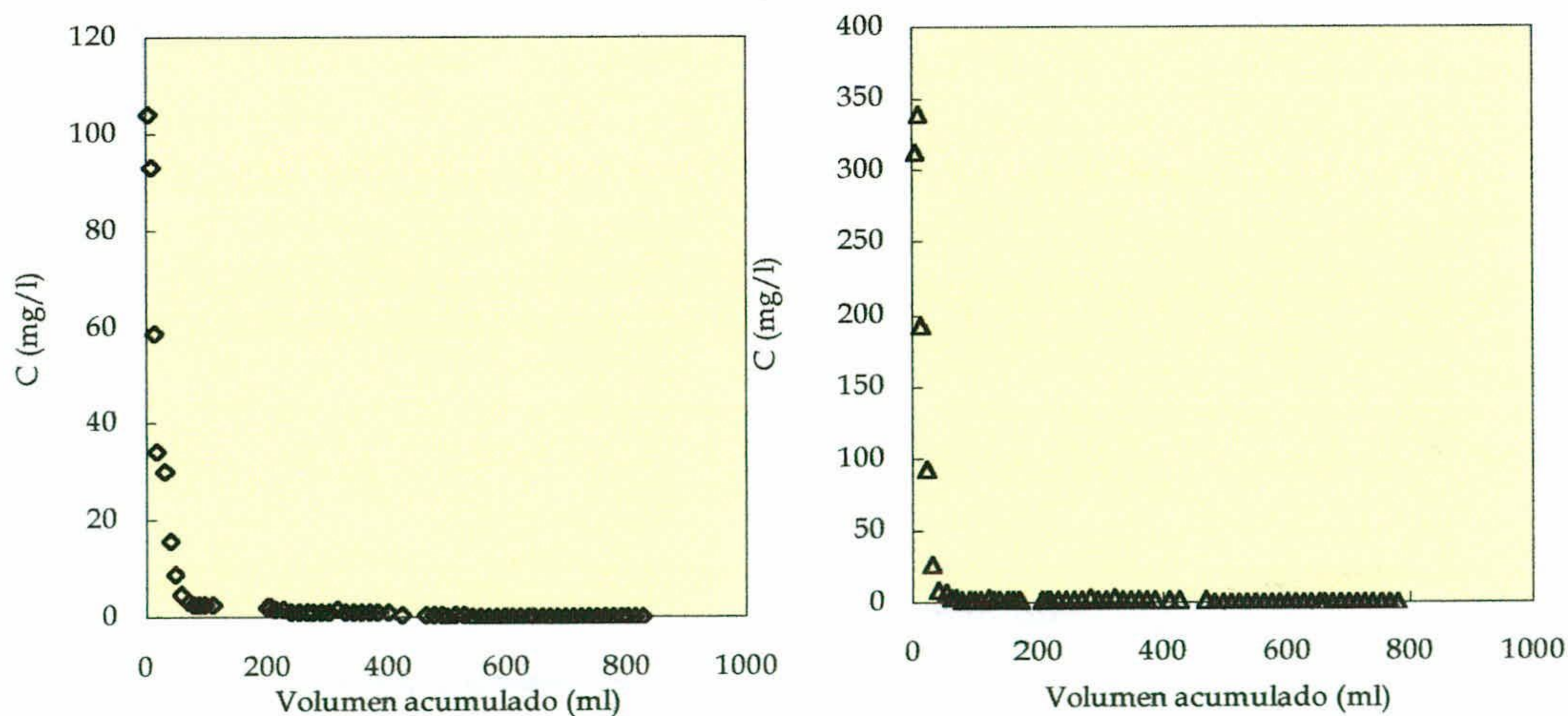


Figura 79.- Curva de lavado de sulfato del suelo un caudal de 10 ml/h de agua destilada.

4.2.6.- Aguas residuales.

En el municipio de Granada existen dos Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (E.D.A.R.): la Estación Depuradora de Los Vados (Este), que recoge el agua de aproximadamente 90.000 habitantes, y la Estación Sur- Churriana que recoge el agua de unos 185.000 habitantes.

En las dos estaciones el tratamiento es de lodo activo. Actualmente en estas estaciones se están tratando además las aguas residuales procedentes de otros Municipios, como Armilla, Huétor-Vega y Monachil. Aunque este tratamiento se hace de forma provisional, en los distintos planeamientos se recoge el tratamiento conjunto de los núcleos cercanos, para lo cual se necesita la ampliación de las dos depuradoras existentes.

El agua residual de Granada está formada generalmente por:

- Aguas domiciliarias: aguas “negras” y aguas procedentes de la cocina, baño y limpieza.
- Aguas de limpieza pública y riego.
- Aguas pluviales.

En la **tabla 38** se recoge la composición media del agua residual urbana de Granada, tanto de la entrada como de la salida de las estaciones depuradoras del Sur (Churriana) y del Este (Los Vados).

Tabla 38.- Composición media del agua residual bruta y de salida de las dos depuradoras de Granada (EDAR Sur y EDAR Este).

Variables	EDAR Sur		EDAR Este	
	Entrada	Salida	Entrada	Salida
pH	7.8	7.7	7.8	7.8
DBO ₅ (mg O ₂ /l)	337	76	316	41
DQO (mg O ₂ /l)	988	205	792	106
SS mg/l	545	64	361	23
NH ₄ ⁺ mg/l	61	53	57	50
NO ₂ ⁻ mg/l	< 1	< 1	< 1	< 1
NO ₃ ⁻ mg/l	< 3	5	< 3	8
N Total (mg NO ₃ /l)	240	225	285	260
PO ₄ ²⁻ mg/l	25	23	30	24
P Total (mg PO ₄ /l)	45	40	38	33

El tratamiento biológico que se utiliza en las plantas se ve afectado por algunos compuestos tóxicos debido a que aproximadamente el 20% de los habitantes equivalentes corresponden a industrias y otros servicios: Puleva, Destilería García de la Fuente (Armilla), Cervezas Alambra, Universidad, Hospitales, grandes talleres, etc. En este sentido, la Directiva 91/271/CEE, de 21 de mayo, relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas, contempla esa situación y ordena que todos los vertidos de aguas residuales industriales que sean incorporados al sistema de saneamiento y depuración de aguas residuales urbanas deberán sufrir un tratamiento previo, que garantice que no tengan efectos nocivos sobre las personas y el Medio Ambiente, y que no deterioren la infraestructura de saneamiento y depuración.

Por otro lado, el rápido crecimiento poblacional y urbano, que se ha adelantado a la creación de infraestructuras, ha provocado una gran dispersión de puntos de vertido que producen el deterioro de los cauces naturales y acequias y, como consecuencia, también de las aguas subterráneas del acuífero de la Vega.

Los vertidos directos de aguas negras sin tratar provocan diversas incidencias ambientales, como la alteración de los caudales de las acequias, lo que hace difícil pronosticar la interferencia producida por los vertidos de aguas residuales en las labores agrícolas, las afecciones sobre la salud y el deterioro de la calidad de los recursos hídricos.

En la gestión de las aguas residuales, el Plan de Saneamiento y Abastecimiento de la Vega de Granada contempla la necesidad de la ampliación de las estaciones depuradoras de aguas residuales de Granada ("los Vados" y Churriana).

Las actuales tendencias de crecimiento poblacional y urbanístico de los Municipios periféricos de Granada, así como las ya existentes relaciones infraestructurales con algunos Municipios, permiten considerar como una opción técnica y económicamente interesante la depuración conjunta de las aguas residuales de Granada y sus Municipios próximos. Es oportuno añadir que la provincia de Granada tiene 128 Municipios, algunos de los cuales no tienen estación depuradora y la mayoría de las que existen son de tecnología de bajo coste, de modo que la mayor parte de esas aguas residuales no depuradas terminan en el río Genil, de donde se captan las acequias para riego. Existe otro problema todavía más grave, que consiste en que, en época de sequía, muchos agricultores cogen para regar agua del alcantarillado, antes de que esté llegue a la depuradora.

Como se ha mencionado anteriormente, el objetivo fundamental de este trabajo es el estudio del destino de los constituyentes de las aguas residuales que llegan al suelo debido a su utilización para el riego, sus efectos a largo plazo y los mecanismos de su interacción con el suelo, incluyendo su transporte y reactividad. Los ensayos en laboratorio han estado orientados a la reproducción del proceso en condiciones controladas, comprobando simultáneamente el efecto global de los diferentes factores que pueden tener incidencia en el proceso.

El estudio de los procesos de transporte de solutos en suelos ha sido abordado en numerosos trabajos con diferentes enfoques, pero con metodologías similares. Los trabajos más notables relativos a los metales pesados son los de: Allen *et al.* (1995), Gerritse (1996), Papini & Majone (1997), Papini *et al.* (1999), Plassard *et al.* (2000), Yin *et al.* (2002), etc. entre los trabajos que se ocupan de los productos fitosanitarios merecen ser mencionados: Koskinen & Chen (1983), Kookana (1989), Brusseau *et al.* (1991), Kelly *et al.* (1996), Álvarez *et al.* (1998), Pradas *et al.* (1998), Álvarez *et al.* (1999), Xu *et al.* (1999), Kamra *et al.* (2001), etc. Y, finalmente, abordan los problemas relativos a diversos solutos diversos: Sparks & Rehcigl (1982), Gerritse (1995), Lee *et al.* (1996), Vogeler *et al.* (1998), Johansson (1999) y Voegelin *et al.* (2000), entre otros..

4.2.6.1.- Adsorción de los cationes del agua residual.

Con el objetivo de estudiar los efectos que producen conjuntamente los solutos constituyentes del agua residual, se ha planificado una experiencia en columna de suelo, utilizando como entrada a la misma un agua residual.

El procedimiento para la obtención de las curvas de rotura ha sido similar al descrito en el apartado 3.3.-Experiencias de laboratorio, del capítulo 3.-Material y Métodos, con la diferencia de utilizar como influente un agua residual bruta, tomada a la entrada de la depuradora del Puente de los Vados de Granada. Así, se ha ensayado un flujo en condiciones saturadas de 10 ml/h. Debido a ciertos factores relacionados con la metodología operativa, que se resumen en la incompatibilidad del empleo de agua residual urbana como influente con el método analítico empleado para el análisis (cromatografía iónica), ha resultado imposible obtener resultados fiables de dicho ensayo utilizando agua residual procedente de la depuradora.

Todo lo anterior ha impulsado a utilizar una agua residual sintética. Así, se ha preparado agua con las concentraciones indicadas en la **tabla 39**.

Tabla 39.- Composición del agua residual sintética.

Parámetros	Concentración	Unidad
NH ₄ ⁺	51	mg/l
K ⁺	10	mg/l
Na ⁺	101	mg/l
PO ₄ ²⁻	30	mg/l
NO ₃ ⁻	10	mg/l
SO ₄ ²⁻	250	mg/l
Cl ⁻	220	mg/l

Como se puede observar en la **figura 80** la curva de rotura en el lecho saturado del suelo, correspondiente a la entrada de 10 ml/h de disolución, con una concentración inicial de 51 mg/l de amonio, no parte de una concentración nula, sino de unos 6 mg/l, aproximadamente; sin embargo, empiezan a detectarse concentraciones crecientes de amonio a partir de 9 volúmenes de poros, hasta alcanzar la concentración del influente. A partir del cálculo del área situada a la izquierda de la curva de rotura, se ha cuantificado la cantidad de amonio adsorbido en el lecho del suelo durante este ensayo con agua residual sintética, que es de **234.81** (mg/kg).

No se ha podido hacer una comparación directa del amonio fijado en caso de adsorción desde un influente que contuviera la misma concentración entrante de amonio como único soluto de entrada a la columna. Para ello se procede a su cálculo, según se indica a continuación:

De acuerdo con los resultados de adsorción de amonio en tanque agitado discontinuo (batch), con una concentración inicial de amonio de 51 mg/l, la masa adsorbida del mismo en el suelo sería de 309 mg/kg, y, como se había determinado anteriormente, en las mismas condiciones operativas (flujo a través de lecho saturado de 10 ml/h), la relación de masas adsorbidas columna/batch es del 72.6%. Por tanto, con una concentración de amonio de 51 mg/l como influente de soluto único entrante a la columna, se tendría que adsorber en el lecho 224 mg/kg. Este valor resulta ser muy próximo al obtenido en el caso de agua residual sintética como influente a la columna (234.81 mg/kg).

Por otra parte los valores del ajuste del modelo bizonal a la curva de rotura presentada en la **figura 80**, se resumen en la **tabla 40**, y por su parte, son valores similares a los obtenidos del ajuste de la curva de rotura del amonio sólo.

Tabla 40.- Parámetros de ajuste del modelo bizonal a la adsorción del amonio ($C_0 = 51$ mg/l) con un caudal de 10 ml/h,

Coefficiente de retención (R)	17.06
Fracción instantánea de retención (β)	0.78
Módulo de Sherwood (Sh)	0.70
Módulo de dispersión (D/uL)	0.02
Suma de Cuadrados $(C_{exp}/C_0 - C_{pred}/C_0)^2$	2.64 E-02

Todo ello indica que la fijación del amonio no se ve afectada por la presencia de otros solutos (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), puesto que, dicho catión es retenido de igual modo en presencia de otros solutos que si el constituye el único soluto en disolución. Lo que está en concordancia con los resultados obtenidos por Lumbanraja & Evangelou (1994) en suelos del Estado de Kentucky (Estados Unidos) y Opuwaribo & Odu (1978) en suelos de Nigeria.

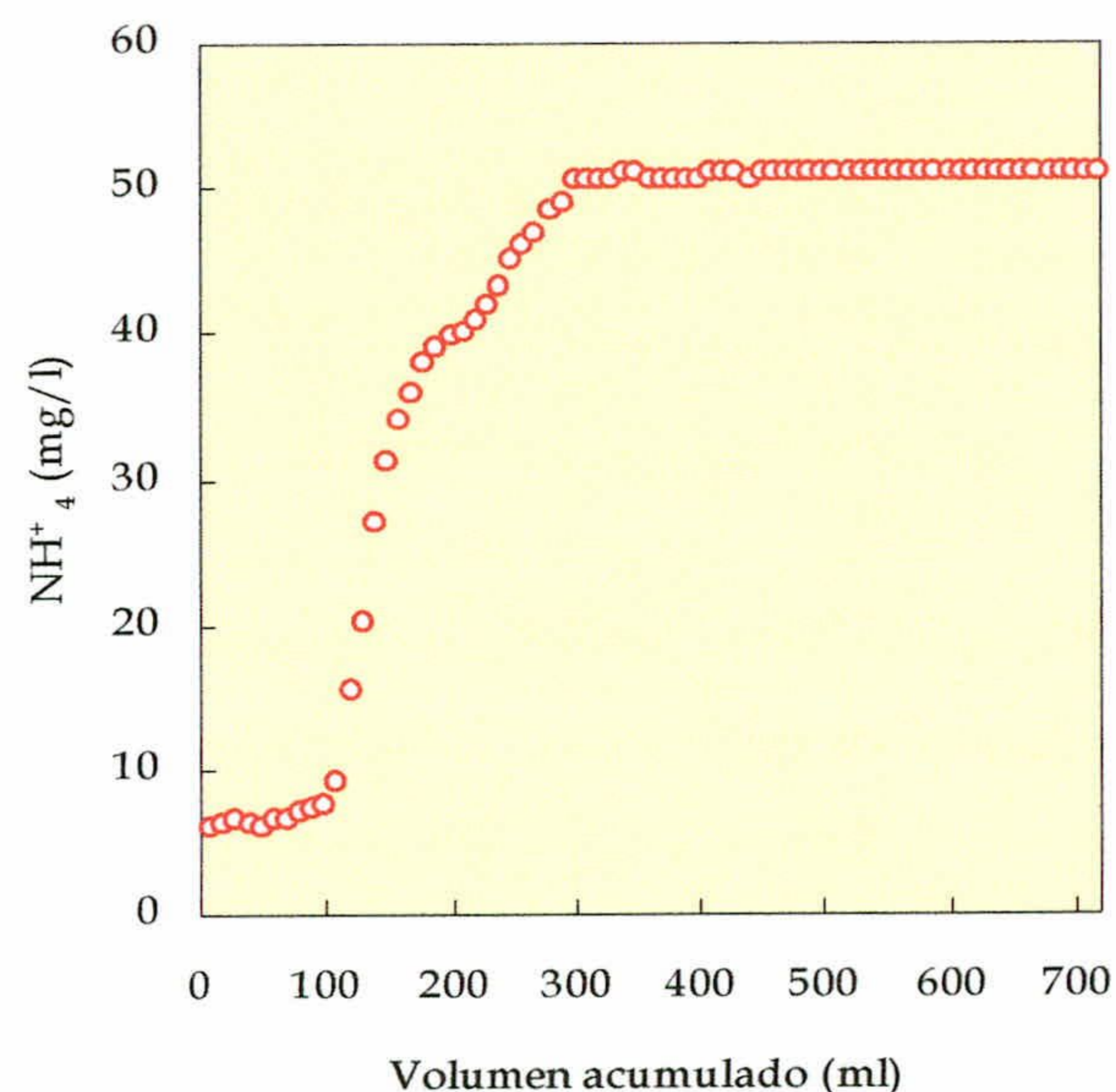


Figura 80.- Curva de rotura experimental del amonio, en condiciones de lecho saturado, con concentración inicial de 51 mg/l y a caudal de 10 ml/h.

En lo que se refiere al potasio, a diferencia del amonio, en presencia amonio y sodio, la curva de rotura, tal como se representa en la **figura 81**, indica inhibición de la adsorción de dicho catión, de hecho aparecen, al comienzo del ensayo, concentraciones más elevadas (51 mg/l) que la que tiene el influente que decrece hasta alcanzar un valor idéntico al de la entrada (10 mg/l). Lo que puede ser debido al efecto de la competición entre el amonio y el potasio para los sitios de

adsorción, ya que los dos, como se había comentado anteriormente, obedecen a mecanismos similares durante la adsorción.

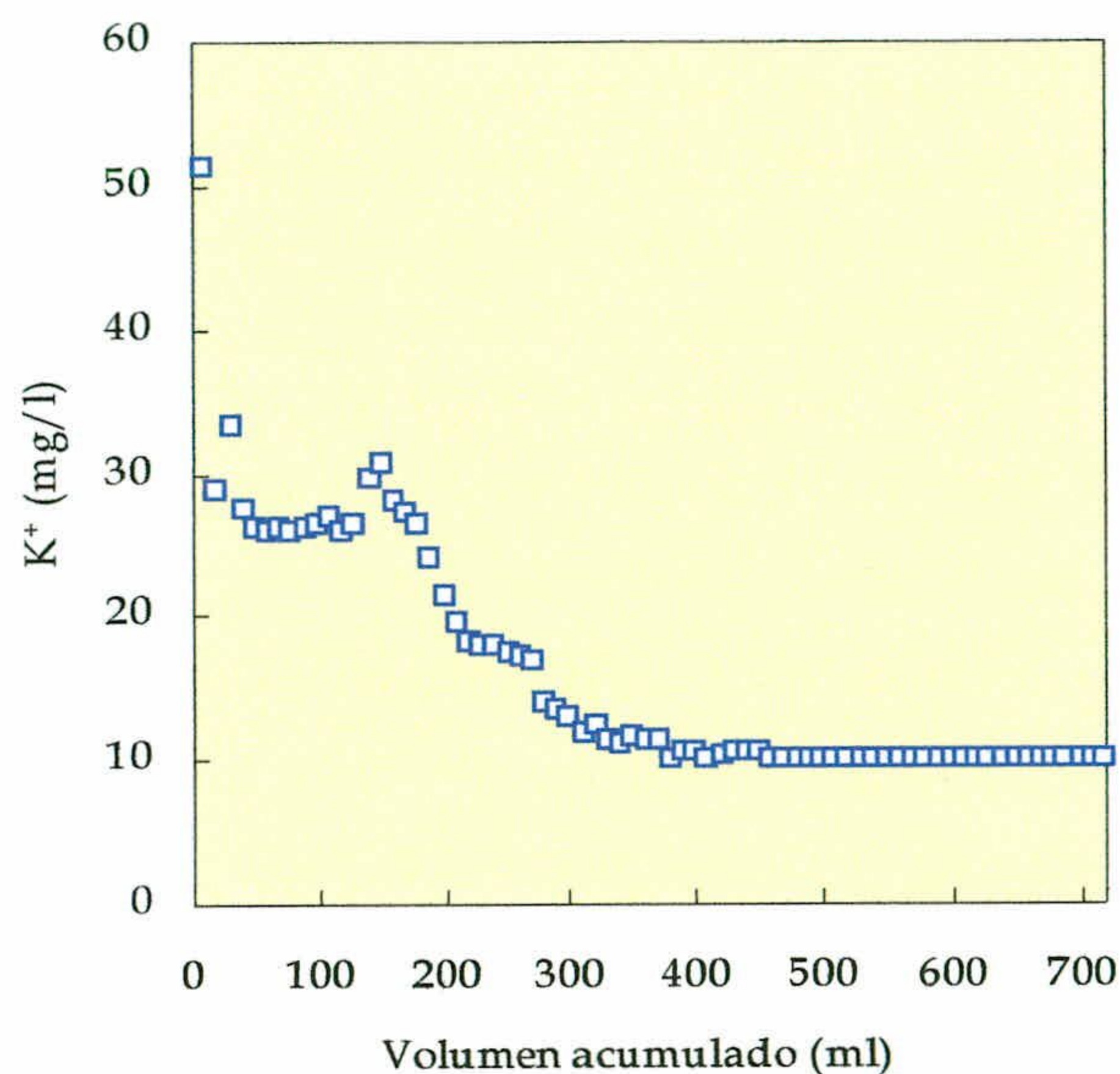


Figura 81.- Curva de rotura experimental del potasio en condiciones de lecho saturado, con una concentración inicial de 10 mg/l y con un caudal de 10 ml/h.

Para poder explicar el comportamiento de estos cationes en presencia de los demás, se ha procedido también al seguimiento del resto de los cationes presentes en el efluente de la columna. En la **figura 82** se representa la evolución de los cationes de intercambio (Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}). Tal como se observa en dicha figura, en los primeros NVP aparecen concentraciones decrecientes de Na^+ , que incluso llegan a ser en el efluente de la columna más bajas que la concentración del mismo en la solución entrante (101 mg/l); ello podría indicar un retardo rápido del Na^+ , que se acompaña por la aparición de concentraciones elevadas (350 y 150 mg/l) y decrecientes de Ca^{2+} y Mg^{2+} , que pertenecen a los cationes de intercambio catiónico del suelo estudiado, puesto que la solución de agua residual sintética entrante a la columna carece de estos dos cationes. Así, en los primeros 16 NVP (160 ml de volumen acumulado que atraviesa la columna de suelo), hay un intercambio del NH_4^+ y de Na^+ por el K^+ , el Ca^{2+} y el Mg^{2+} , aunque en menor medida.

La mayoría de los trabajos consultados: Valocchi *et al.* (1981), Dance & Reardon (1983), Cernik *et al.* (1994), Huertas *et al.* (1995); Voegelin *et al.* (2000), Zuyi *et al.* (2000), indican que la afinidad a la adsorción decrece en el orden $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$. En este caso, entre los tres cationes,

domina la adsorción del Na^+ , ello se debe a la elevada concentración del sodio en el influente, que está exento de Ca^{2+} y Mg^{2+} .

Todo lo anterior indica que durante el riego con agua residual, el amonio compite con el potasio a los sitios de adsorción, lo que se debe según Bolt *et al.* (1963), Rich & Black (1964) y Sawhney (1972) a la semejanza entre las dos moléculas. Sparks (1980) y Bohn *et al.* (1985) añaden que el amonio tiene una polaridad más elevada que la del potasio y una energía de hidratación más baja, lo que hace que sea preferido para las reacciones de intercambio.

El suelo de la Vega posee un 40% de arcillas de tipo 2:1 que ofrecen lugares de adsorción selectivos (interlaminares), otros menos selectivos (planares) y otros en el borde. El amonio, por un lado, y debido a sus propiedades de competir con el potasio, entra entre las láminas de la illita y reemplaza el potasio no intercambiable, lo que explica las concentraciones elevadas del mismo medidos el comienzo de su curva de adsorción (**figura 83**). Y por otro lado, desplaza los cationes de intercambio: sodio, calcio y magnesio de los sitios de intercambio planares y del borde.

Además, tal como se había concluido de los ensayos de adsorción de los dos compuestos por separados en columna, la adsorción del amonio es instantánea, en comparación con la del potasio. Lo que, unido a la disponibilidad del amonio en el agua residual entrante a la columna (en este caso la del amonio 2.83 mmol/l supera la del potasio 0.25 mmol/l) explica que sea razonable su mayor adsorción. Sparks (1999) puso de manifiesto un valor crítico de la concentración del K^+ en solución por debajo del cual el potasio es desplazado de los sitios de intercambio por otro catión de la solución, y, por el contrario, cuando la concentración del mismo supera dicho valor crítico, el potasio tiene preferencia para fijarse en los sitios de intercambio. Dicho valor crítico depende de la composición mineral del suelo.

De todo lo anterior se concluye que sumando el factor cinético al termodinámico, el resultado es claramente favorable a la fijación predominante del amonio en el suelo estudiado.

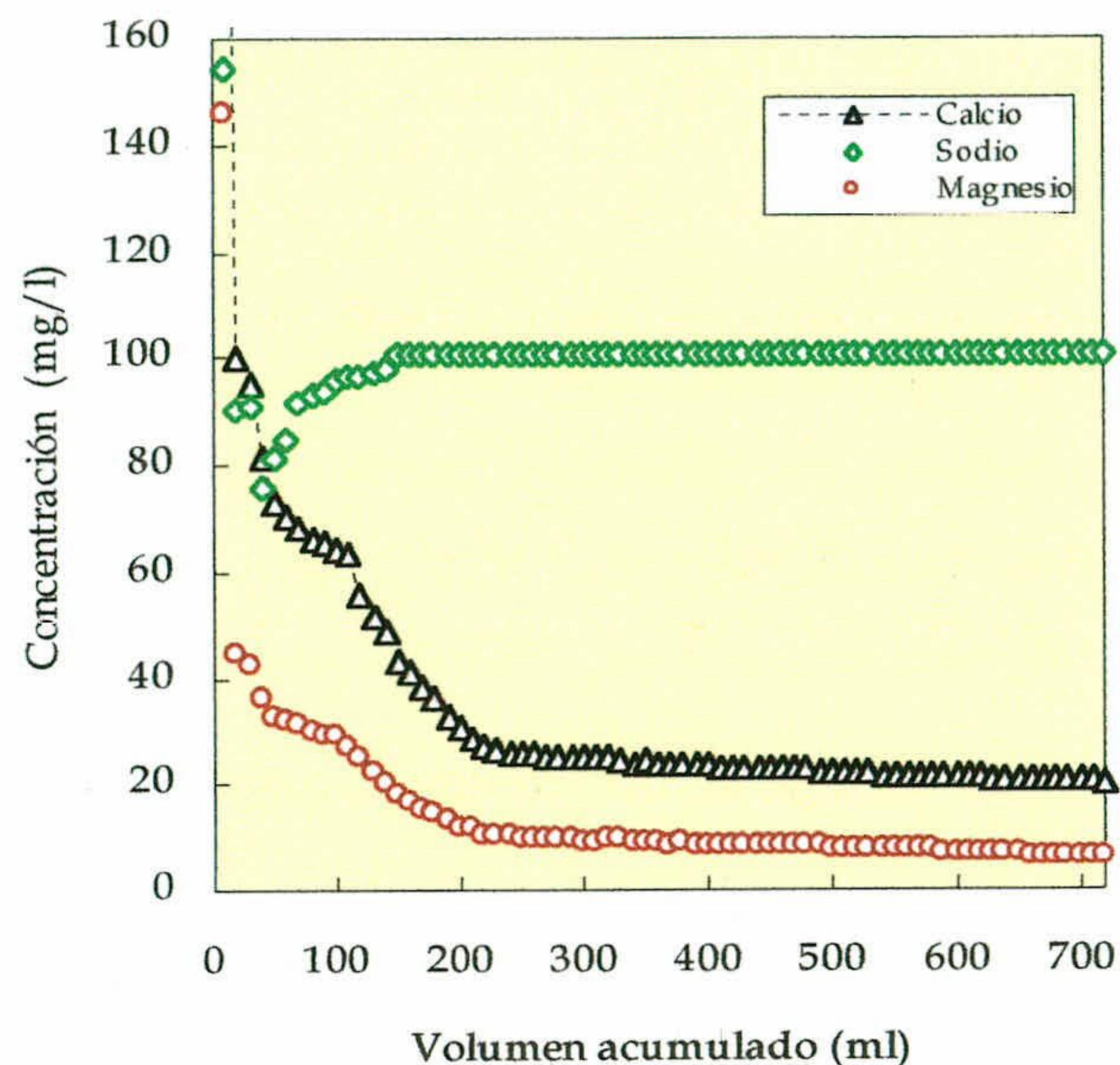


Figura 82.- Evolución de los cationes de intercambio, Na^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} , a la salida de la columna, durante el ensayo de adsorción fluyendo agua residual.

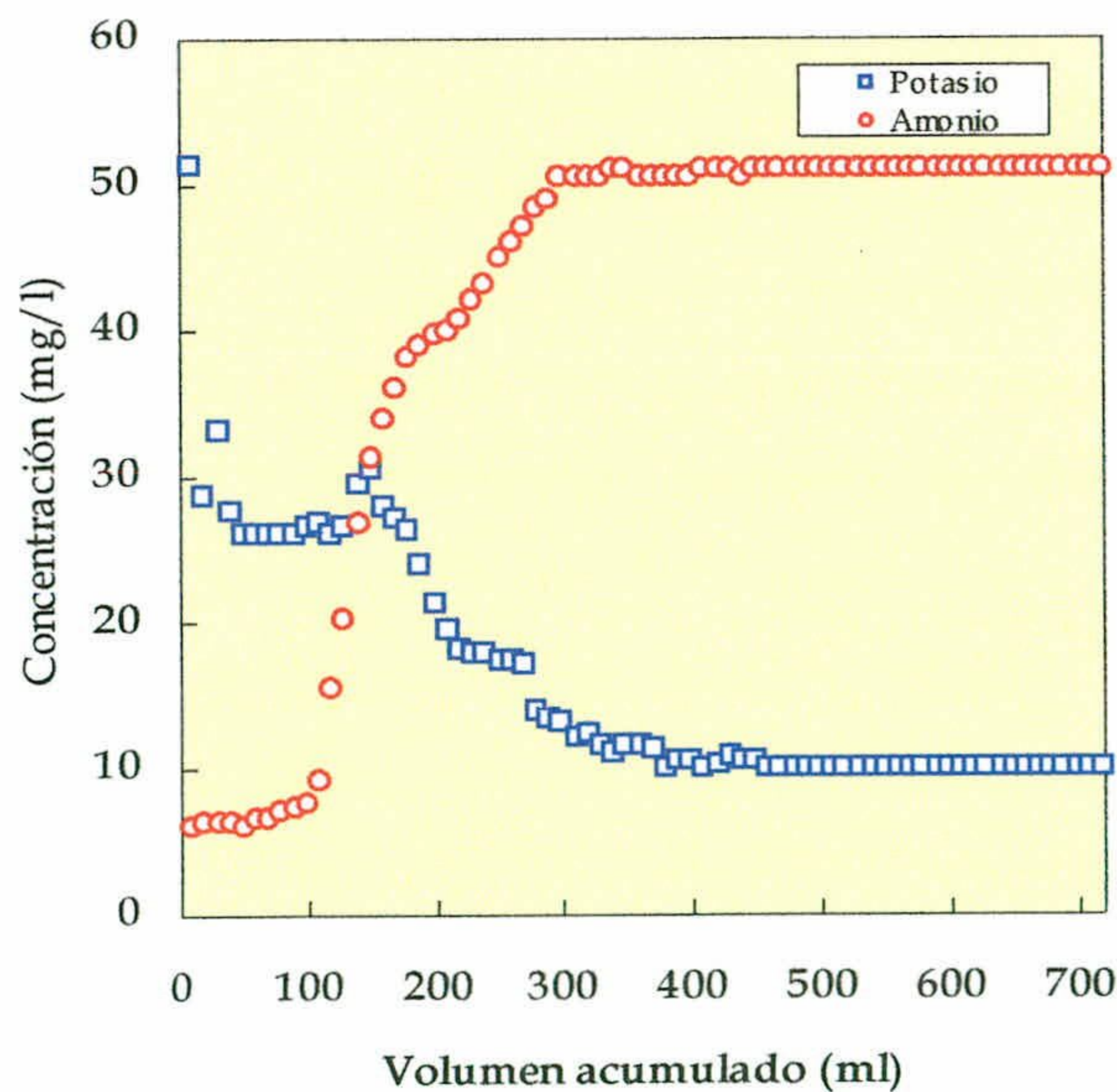


Figura 83.- Curva de rotura experimental del potasio y amonio, en condiciones de circulación de agua residual sintética a través del lecho saturado.

4.2.6.2.- Adsorción de los aniones del agua residual.

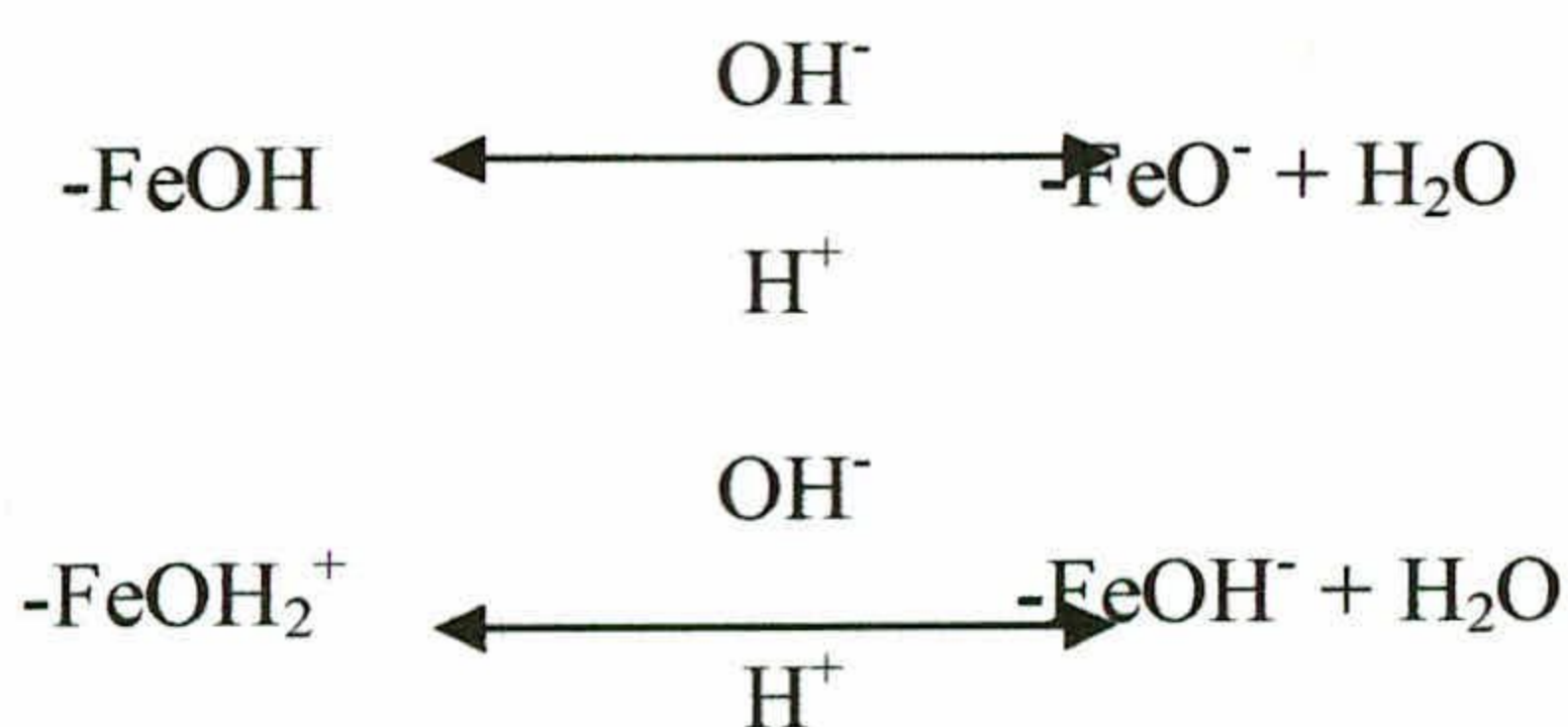
En lo que concierne a los aniones, la curva de rotura del fosfato se representa en la **figura 84**. En ella se observa que se empiezan a detectar concentraciones crecientes de fosfato a 10 NVP

(99 ml de volumen acumulado); la masa total de fosfato adsorbida ha sido de 126.31 mg/kg, valor bajo si se compara con el obtenido cuando es el fosfato el único anión presente en el influente a la columna (292.66 mg/kg). Se observa que, en presencia de varios aniones en la disolución entrante a la columna, se adsorbe el 43% del fosfato que resulta retenido en ausencia del resto de los aniones. Resulta coherente con esta interpretación el valor del coeficiente de retención (**tabla 41**), obtenido del ajuste del modelo bizonal a la curva de rotura, representada en la **figura 84**.

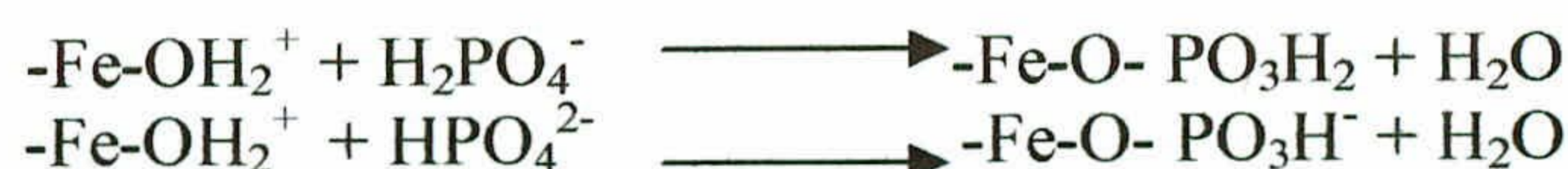
Tabla 41 .- Parámetros de ajuste del modelo bizonal a la adsorción del fosfato ($C_0 = 30$ mg/l) con un caudal de 10 ml/h,

Coefficiente de retención (R)	14.70
Fracción instantánea de retención (β)	Equilibrio local
Módulo de Sherwood (Sh)	Equilibrio local
Módulo de dispersión (D/uL)	0.02
Suma de Cuadrados ($C_{exp}/C_0 - C_{pred}/C_0$)²	5.75 E-02

En todo caso, ese comportamiento podría ser debido al valor del pH, puesto que el pH del agua residual sintética es ácido (4.9); en estas condiciones, el fosfato se adsorbe y forma un ligando que utiliza como puente de unión los óxidos e hidróxidos de Fe y Al, que presentan, en un medio con ese pH, una carga positiva, según la reacción (Wild, 1995):



Por lo tanto, si el pH tiene un valor de 4.9, el fosfato se retiene sobre las arcillas silíceas, remplazando los iones OH^- por aniones fosfato o por intermedio de cationes Al^{3+} y Fe^{3+} , que hacen de puente de unión entre la arcilla y el anión fosfato, según la reacción (Wild, 1995)



Sin embargo, en las disoluciones preparadas, en las que el fosfato constituye un soluto único, el pH es más elevado (7 a 7.9). Y, según Gerritse (1993 b), a pH mayor de 6 tienen lugar dos procesos: fijación del ion fosfato por los óxidos e hidróxidos de Fe y Al, y formación de precipitados de fosfato de calcio.

En resumen, además de la composición del suelo, el pH podría ser el factor que más influye en la adsorción de fosfatos en presencia de otros iones, dado que los demás aniones presentes en la solución no compiten con el fosfato por los sitios de adsorción.

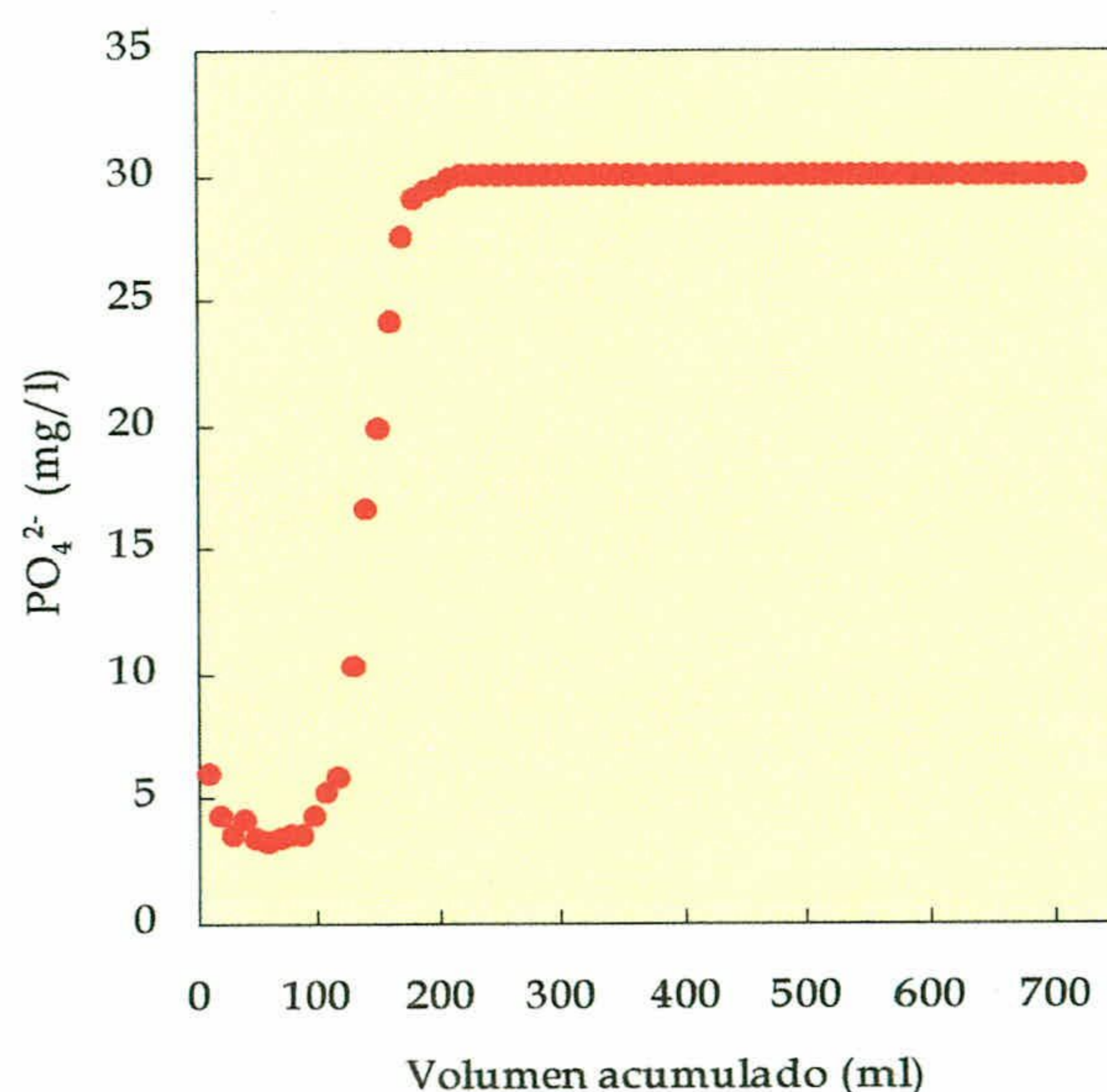


Figura 84.- Curva de rotura obtenida para fosfato, utilizando como influente agua residual sintética.

El nitrato, tal como se observa en la figura 85, durante los primeros 15 NVP (148 ml), presenta un comportamiento muy similar al obtenido cuando se utiliza como soluto único de entrada a la columna. Así, en primer lugar, durante los primeros 10 NVP (99 ml) aparecen concentraciones muy elevadas del mismo (comienza en 122.91 mg/l, aunque no-se reflejó en la gráfica para evitar problemas de escala), que van disminuyendo hasta valores muy bajos (0.2 mg/l). En el mismo intervalo (10 NVP), aparecen concentraciones de NO₂⁻ que podría proceder de la desnitrificación puesto que el flujo entrante carece de nitritos y crea condiciones anaerobias en la columna puesto que atraviesa el lecho en condiciones saturadas.

De 10 a 15 NVP, se empieza a incrementarse la concentración en nitratos, lo que indica el posible comienzo de su retención y/o su transformación por el suelo, puesto que continúa la aparición de NO_2^- .

Sin embargo, a partir de 15 hasta 75 NVP (de 148 ml hasta 741 ml), valores que corresponden aproximadamente a las 60 horas del comienzo del ensayo, la concentración en NO_3^- disminuye hasta 0.5 mg/l en el efluente, manteniendo un flujo continuo de entrada con concentración de 10 mg/l de nitratos. Este hecho podría ser atribuido a procesos biológicos de desnitrificación, que se encuentran favorecidos, por una parte, por las condiciones anaerobias creadas en la columna por el flujo saturado entrante y, por otra parte, por la presencia de los solutos que constituyen un medio favorable para el crecimiento de las bacterias desnitrificantes, puesto que el influente contiene NO_3^- , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , K^+ y Na^+ .

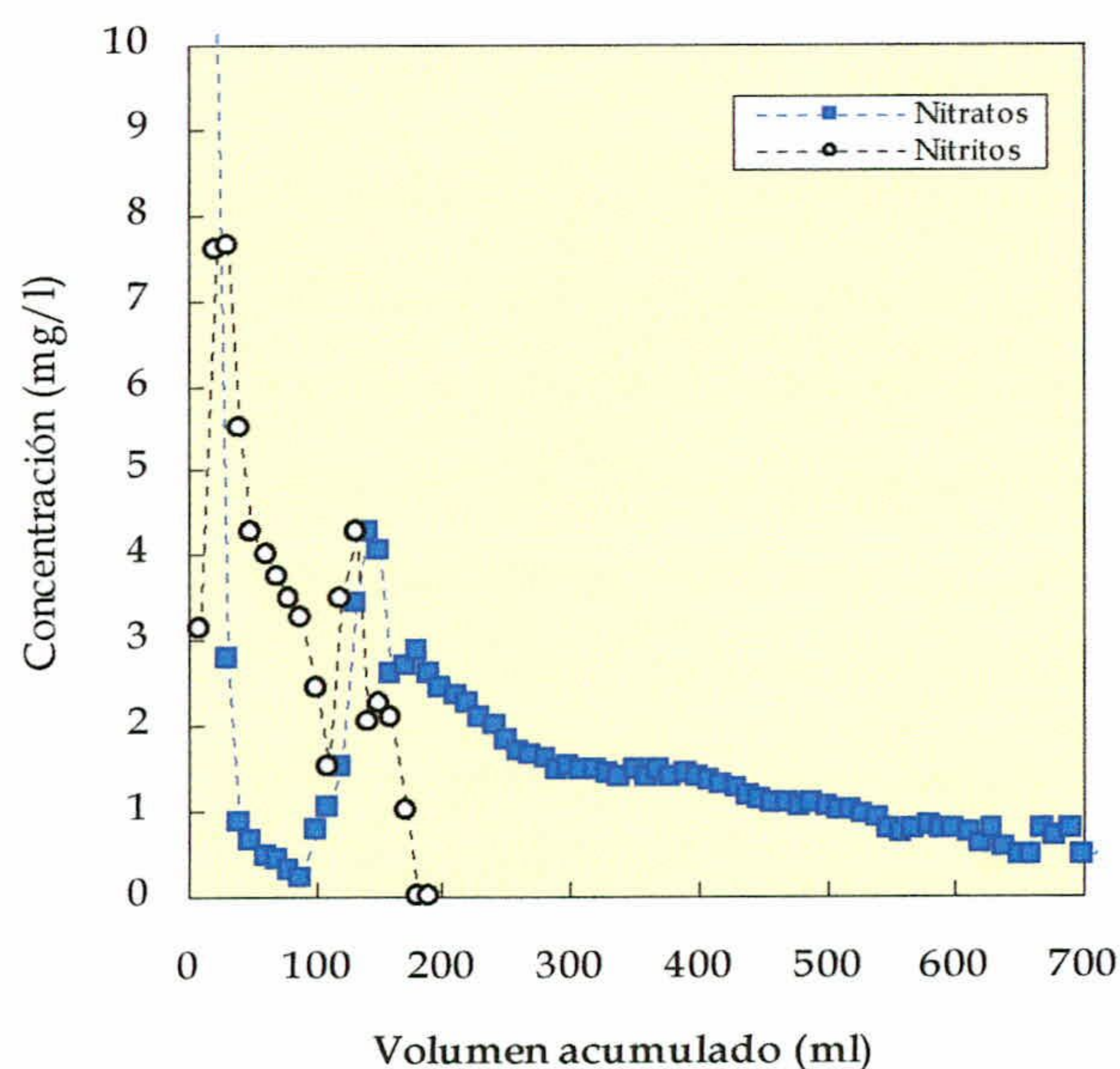


Figura 85.- Curva de rotura de nitratos, utilizando como influente agua residual sintética.

De acuerdo con los resultados obtenidos del estudio de la actividad desnitrificante de las bacterias del suelo de la Vega de Granada, medida en el laboratorio (párrafo 4.2.4.3.- actividad desnitrificante de las bacterias del suelo de la Vega de Granada), a 20°C el 41% del nitrógeno se pierde por desnitrificación en forma de N_2O y a 32°C se pierde el 66%.

El balance del nitrógeno realizado se resume en la **tabla 42**, se observa que el dicho balance resultante varía entre -1 y -20 mg N/kg a la temperatura de 20 y 30°C, respectivamente, teniendo en cuenta pérdidas de nitrógeno por desnitrificación. Lo que confirma que la desnitrificación juega un papel muy importante en la eliminación de nitrato durante los ensayos realizados.

Tabla 42.- Balance de nitrógeno durante el ensayo de adsorción con agua residual.

Entrada a la columna (mg N/kg)		75
Salidas de la columna (mg N/kg)	Salida de la columna en forma de Nitritos (mg N/kg)	14
	Salida de la columna en forma de Nitratos (mg N/kg)	9
	Nitrógeno en los poros	0.7
	Nitrógeno desorbido	0.0
	Nitrógeno perdido por otro fenómeno biológico	20°C
30°C		50
Balance	Considerando la desnitrificación a 20°C	-20
	Considerando la desnitrificación a 30°C	-1

En lo que respecta a los sulfatos (**figura 86**), presentan un comportamiento similar al obtenido en ausencia del resto de los aniones. Al principio aparece una concentración muy elevada en dicho anión que decrece rápidamente hasta alcanzar la concentración de sulfatos en el agua residual entrante a la columna, lo que parece indicar un intercambio o solubilización inicial de los sulfatos presentes en el suelo hasta alcanzar el equilibrio con el agua de alimentación de la columna.

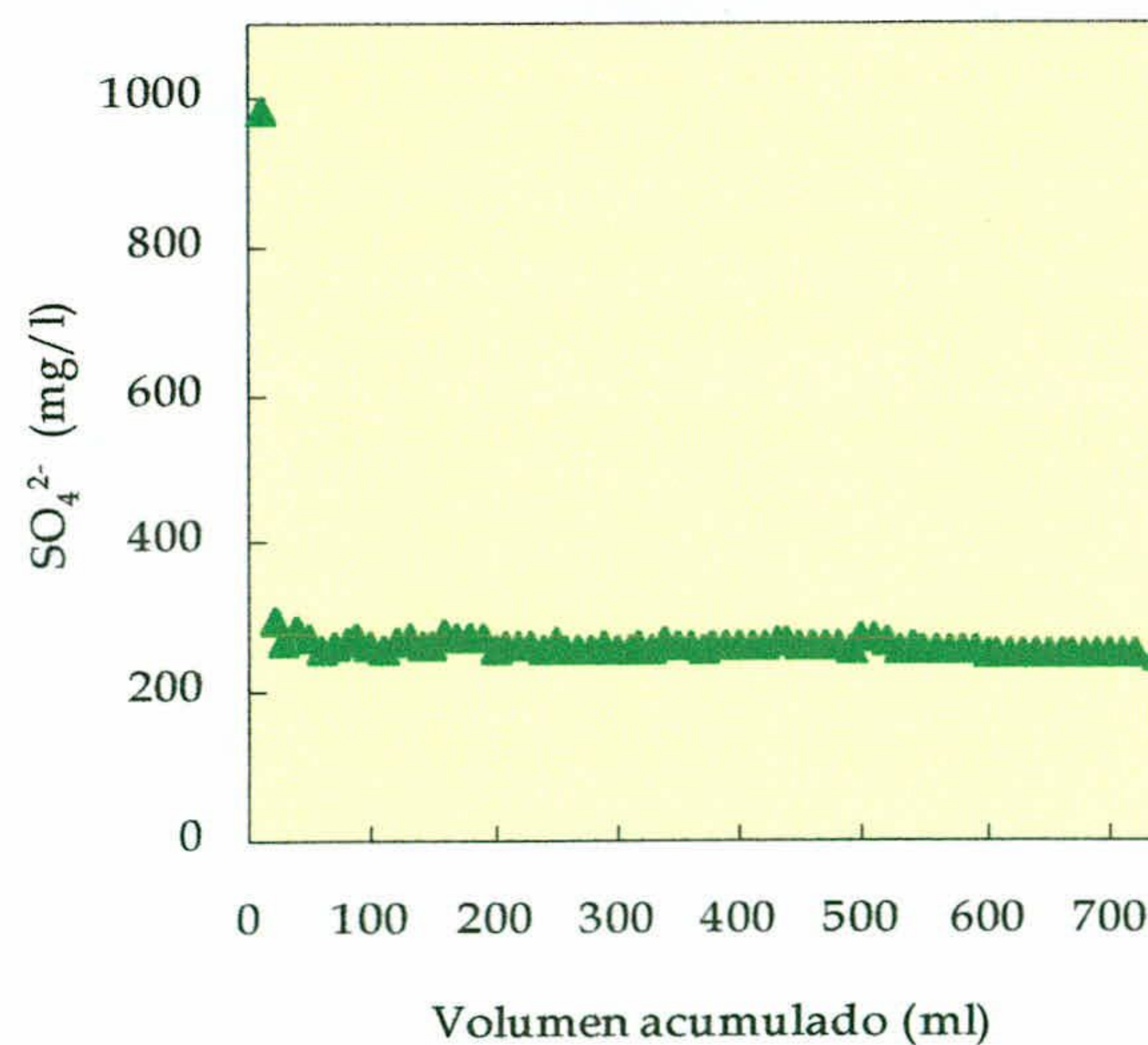


Figura 86.- Curva de rotura de sulfatos, utilizando como influente agua residual sintética.

4.2.6.3.- Desorción de los cationes con el agua de lluvia.

Una vez terminada la adsorción, tanto de aniones como de cationes, se ha realizado la desorción haciendo circular agua de lluvia con la composición mostrada en la **tabla 43**.

Tabla 43.- Composición de agua de lluvia utilizada para la desorción de los solutos retenidos.

Parámetros	concentración	Unidad
pH	8.31	
Conductividad eléctrica	105.50	μS/cm
HCO ₃ ⁻	60.00	mg/l
Cl ⁻	30.00	mg/l
SO ₄ ²⁻	13.00	mg/l
Na ⁺	9.00	mg/l
K ⁺	2.00	mg/l
Mg ²⁺	1.00	mg/l
Ca ²⁺	23.00	mg/l

En las **figuras 87, 88 y 89** se han representado las curvas de rotura completas de adsorción y de desorción de los cationes.

En lo que respecta al amonio, a partir de los primeros NVP que siguen a la sustitución del agua residual por el agua de lluvia como influente (**figura 87**), aparecen concentraciones decrecientes de NH₄⁺ hasta alcanzar el valor cero de concentración, alrededor de 222 NVP. Dicha desorción se hace completa (116%) habida cuenta que la integración del área debajo de la curva revela que se desorben 272.69 mg/kg de suelo. La masa adsorbida era de 234.87 mg /kg, de modo que la diferencia puede ser debida a que el agua de lluvia al tener concentraciones de potasio, este último puede sustituir el amonio adsorbido anteriormente en los sitios interlaminares y así provoca la liberación del amonio no-intercambiable. De ahí, la desorción del amonio se hace más completa con el agua de lluvia (en la presencia de la mezcla de solutos) en comparación con la desorción con agua destilada. Lo que plantea un problema serio de lixiviación de amonio del suelo hacia las aguas subterráneas, en presencia del potasio.

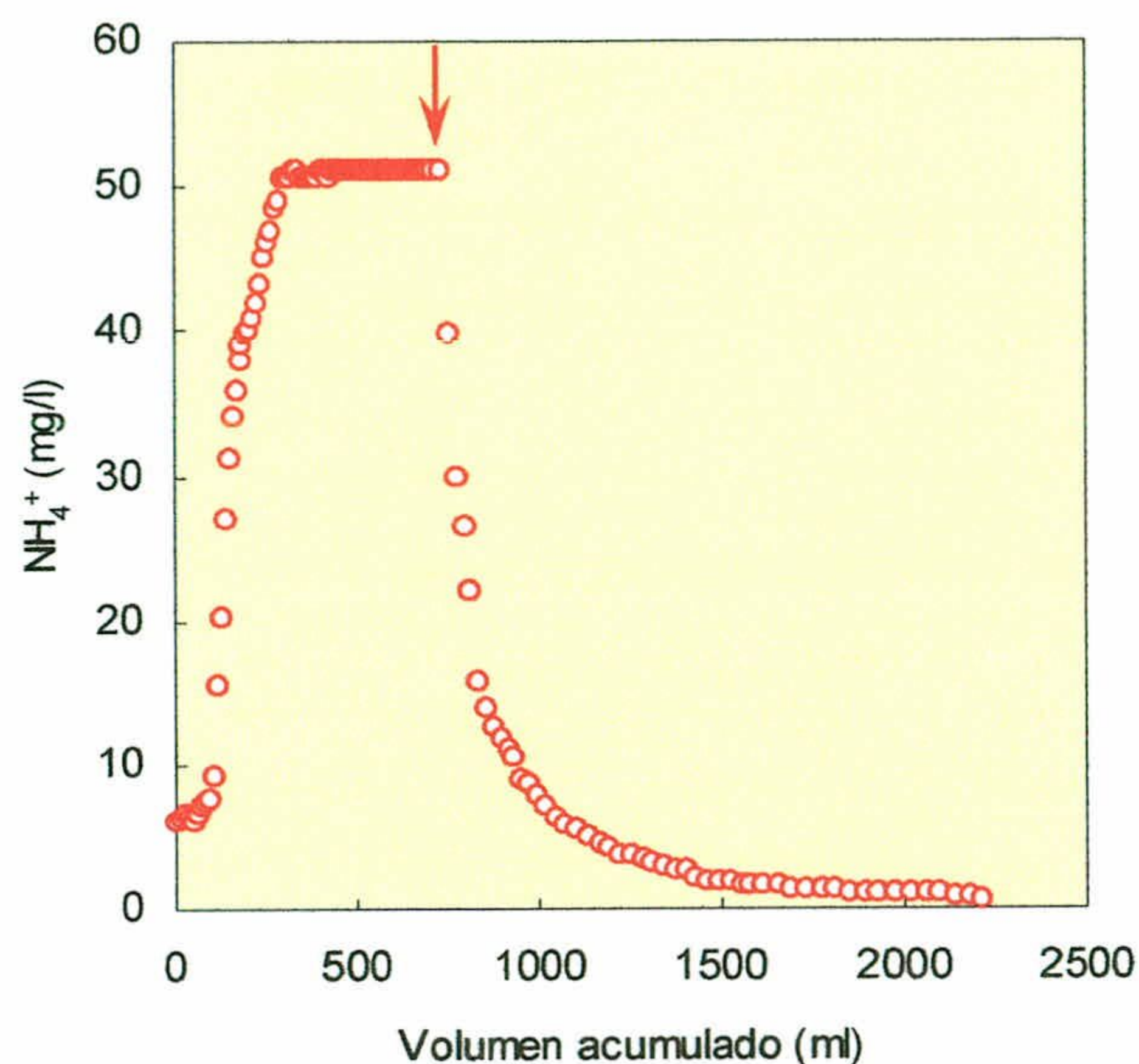


Figura 87.- Curvas de rotura de adsorción y desorción (marcada por la flecha roja) de amonio.

Una vez iniciada la desorción, la concentración del potasio, decrece, por efecto de dilución, hasta alcanzar la concentración del mismo en el agua de lluvia (**figura 88**).

En cuanto a los cationes de cambio (Na^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+}) como se observa en la **figura 89**, pasados 750 ml de volumen acumulado (7.5 NVP), se sustituyó la alimentación de la columna por un agua de lluvia que contiene 23 mg/l de Ca^{2+} , 9 mg/l Na^+ y 1 mg/l de Mg^{2+} . Cuando se alcanzan 125 NVP, se observa que se produce el intercambio del Ca^{2+} por el Na^+ ; el Mg^{2+} presenta menos influencia, probablemente por las mismas razones que en la adsorción, debido a su escasa concentración en el agua de lluvia.

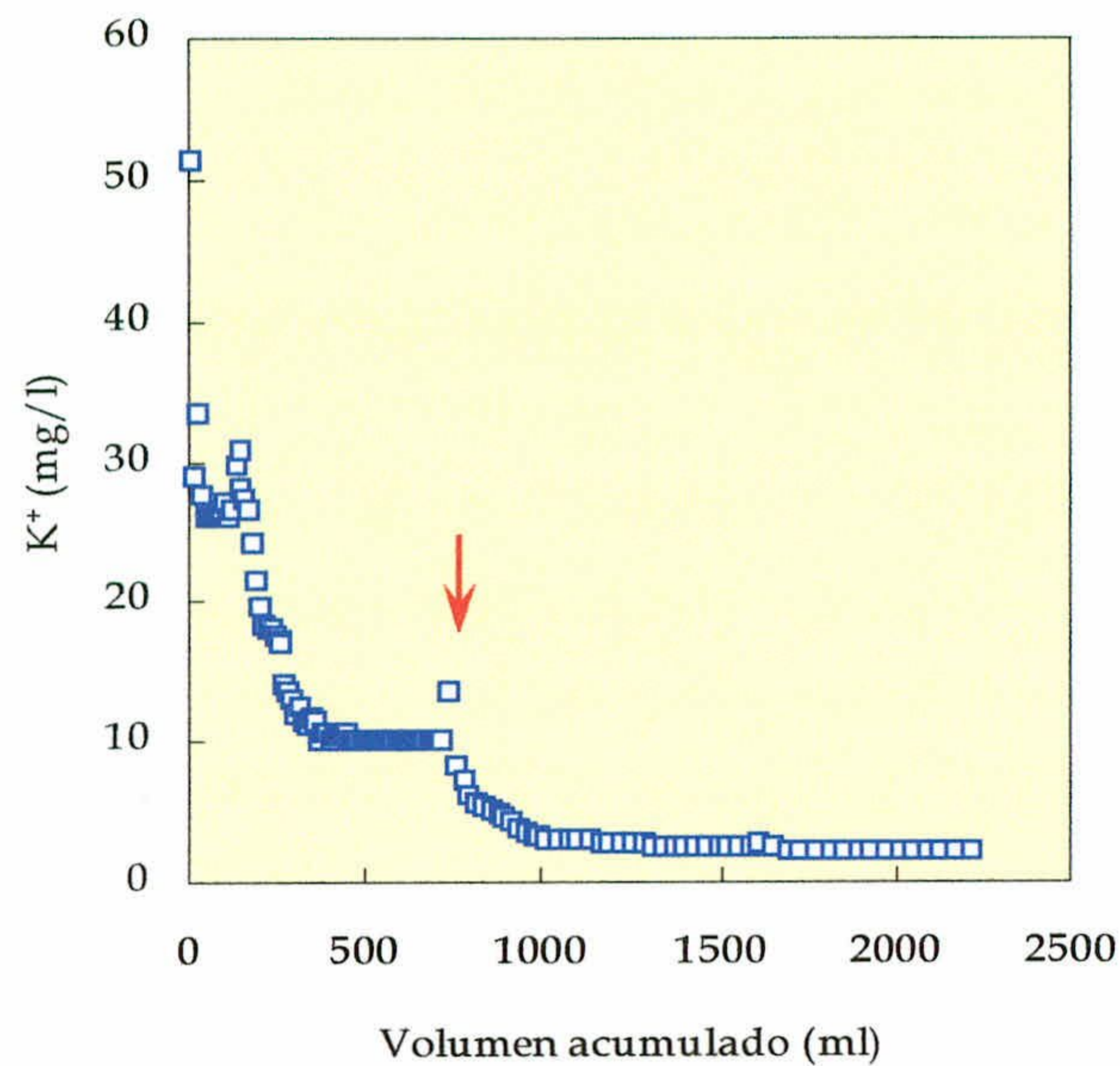


Figura 88.- Curvas de rotura de adsorción y desorción (marcada por la flecha roja) de potasio.

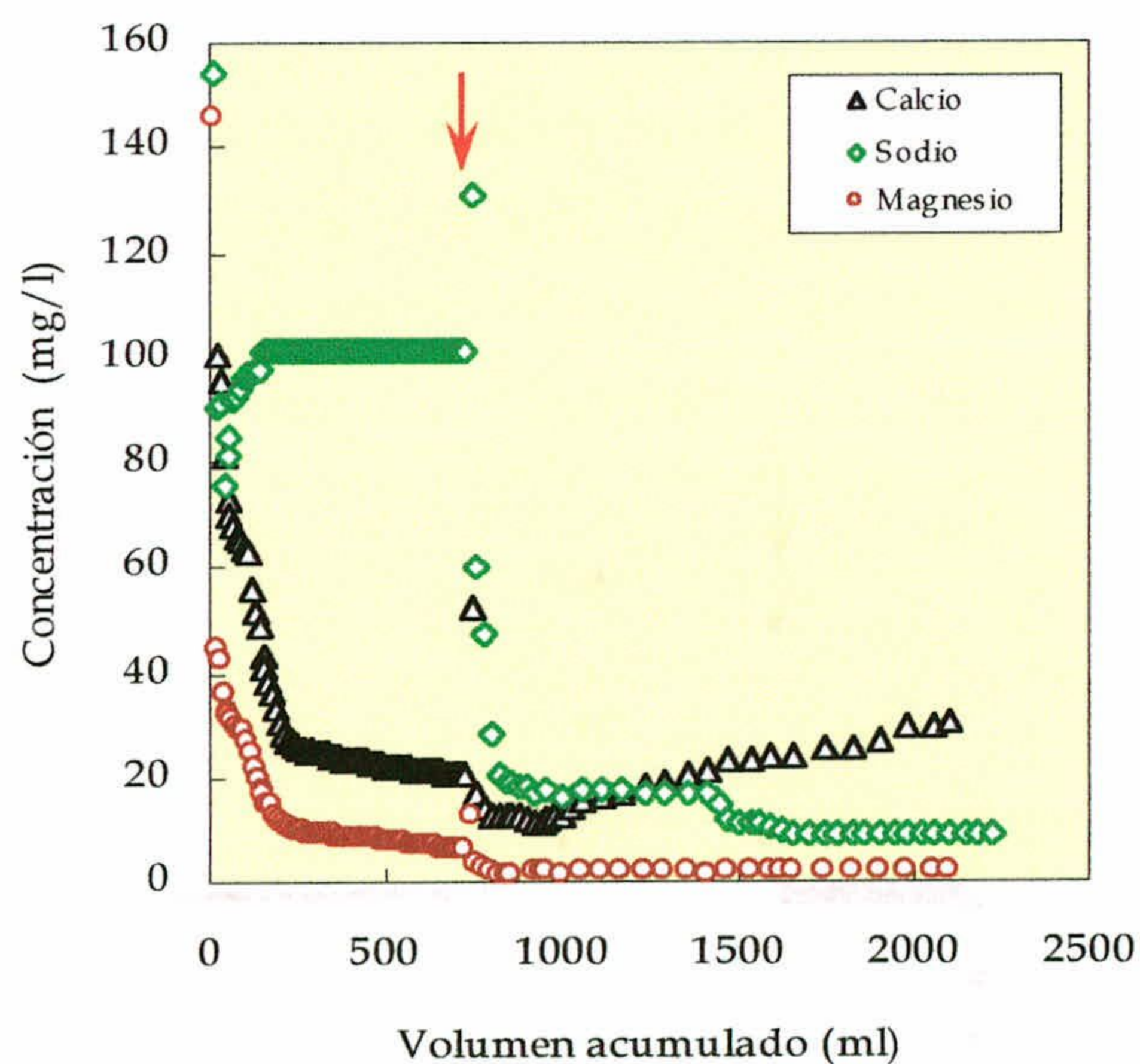


Figura 89.- Evolución de los contenidos en calcio, sodio y magnesio durante la adsorción con agua residual y desorción con agua de lluvia (marcada por la flecha roja).

4.2.6.4.- Desorción de los aniones con el agua de lluvia.

Para el fosfato, una vez sustituida la entrada a la columna por el agua de lluvia (marcada en la **figura 90 (a)** por la flecha roja), en los primeros minutos que siguen al comienzo de la desorción con el agua de lluvia (2NVP), aparece una concentración en el efluente de 49.5 mg/l, 1.65 veces la concentración inicial (30 mg/l). Seguidamente, se empiezan a detectar concentraciones decrecientes, hasta alcanzar un valor prácticamente nulo. Dicha desorción resulta prácticamente completa, puesto que, integrando la área debajo de la curva de rotura, se obtiene que el suelo desorbe 111.15 mg PO_4/kg , lo que representa el 95 % de la masa adsorbida. Sin embargo, si se consideran sólo los valores próximos a 30 mg/l, la integración del área por debajo de la curva (área marcada en la **figura 90 (b)**) indica que se desorben 89.75 mg/kg, que representan el 77 % del fosfato adsorbido. Este porcentaje es más parecido a los obtenidos utilizando agua destilada para la desorción.

Se puede deducir de todo lo anterior que el agua de lluvia tiene mayor poder para movilizar los solutos retenidos, de forma que, además del simple lavado del suelo, existe intercambio, lo que hace que el suelo desorba casi la totalidad de lo que adsorbe. En la misma línea, Griffioen *et al.* (2001) insiste en distinguir con claridad entre lavado o lixiviado del suelo y desorción, considerando que el primero está relacionado con la simple infiltración de agua, y el segundo implica además el intercambio de cationes en la solución del suelo.

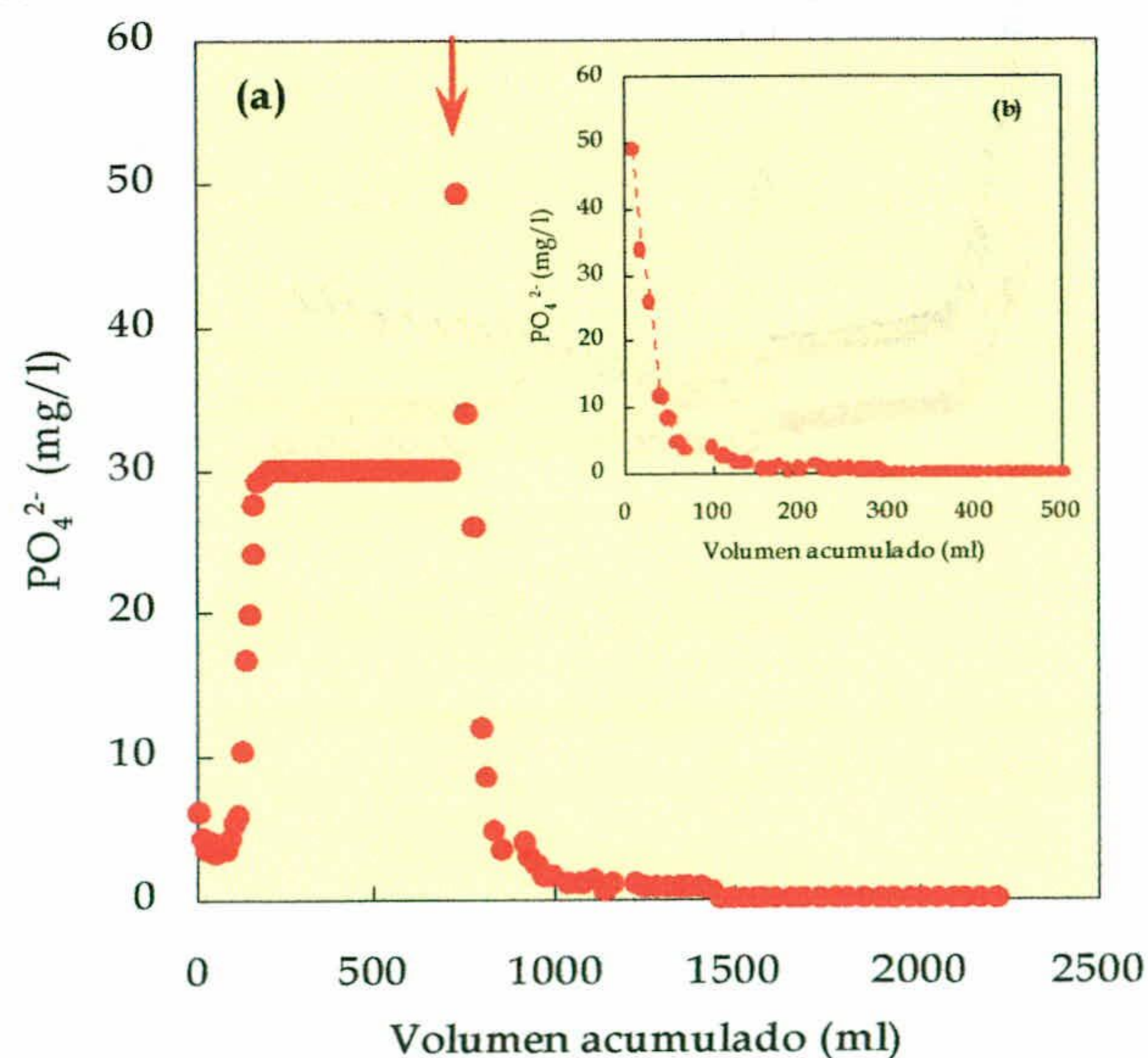


Figura 90.- Curvas de rotura de adsorción y desorción (marcada por la flecha roja) de fosfatos (a), (b) corresponde a la ampliación de la curva de rotura de desorción.

En la **figura 91** se representa el comportamiento del NO_3^- después de la sustitución del influente por el agua de lluvia. Se observa que no se detectan concentraciones de nitrato en ningún momento, lo que confirma el hecho de que el suelo no adsorbe ese soluto y que las pérdidas deben ser atribuidas a procesos biológicos, desnitrificación principalmente, como se comentó en el apartado anterior.

En la **figura 92**, se muestra la evolución de las concentraciones correspondientes al SO_4^{2-} y al Cl^- y en ella se puede observar que la concentración de ambos solutos decrece hasta que la concentración en el efluente alcanza el mismo valor que en el agua de lluvia, de forma que, una vez sustituida la entrada a la columna por agua de lluvia, las concentraciones de sulfato y cloruro disminuyen hasta 13 y 30 mg/l, respectivamente. Esa disminución no puede atribuirse a desorción puesto que, en primer lugar, no se había observado adsorción previa y, en segundo lugar la disminución es tan brusca que el suelo no presenta ningún retardo.

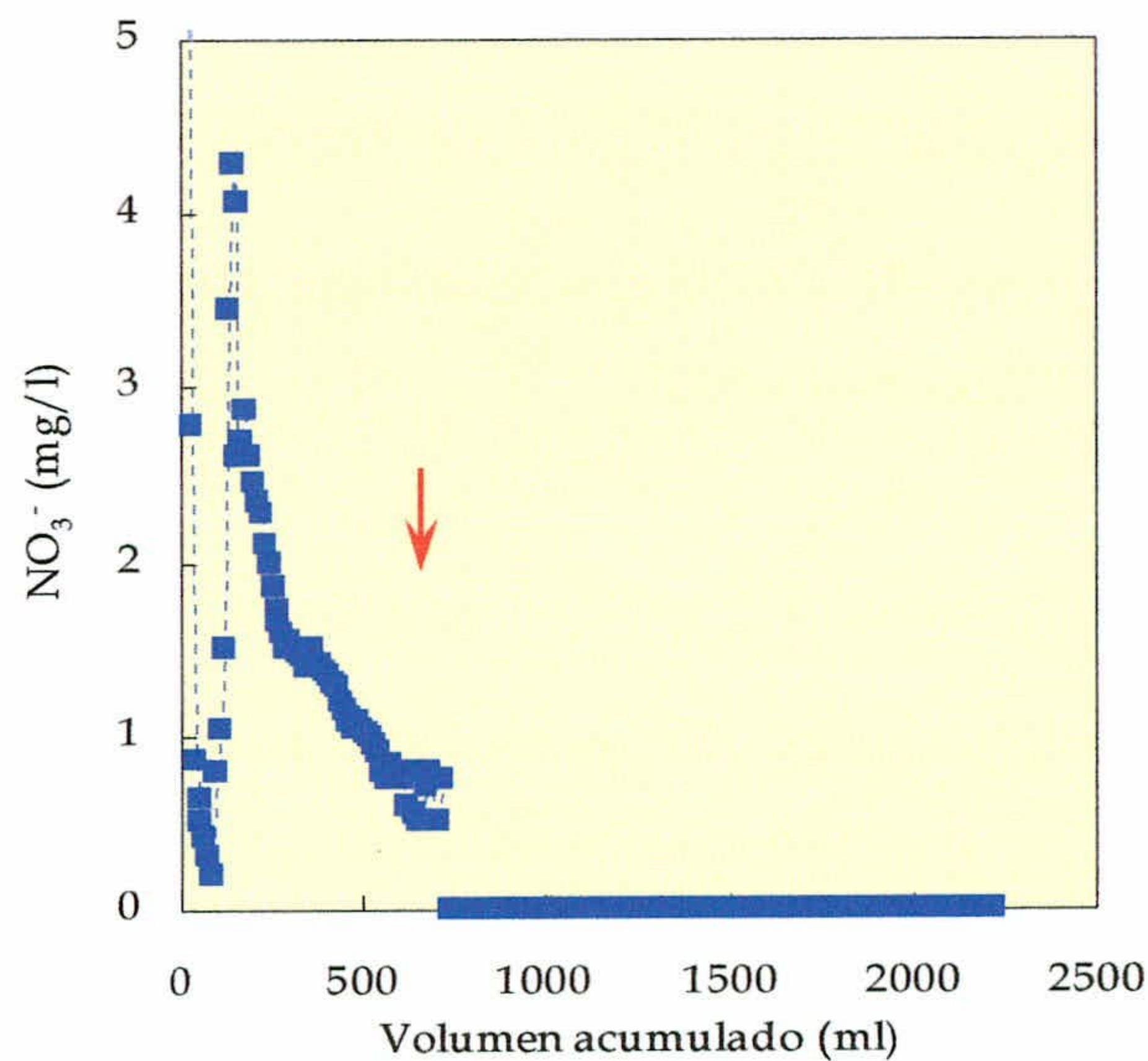


Figura 91.-Curvas de rotura de adsorción y desorción (marcada por la flecha roja) de nitratos.

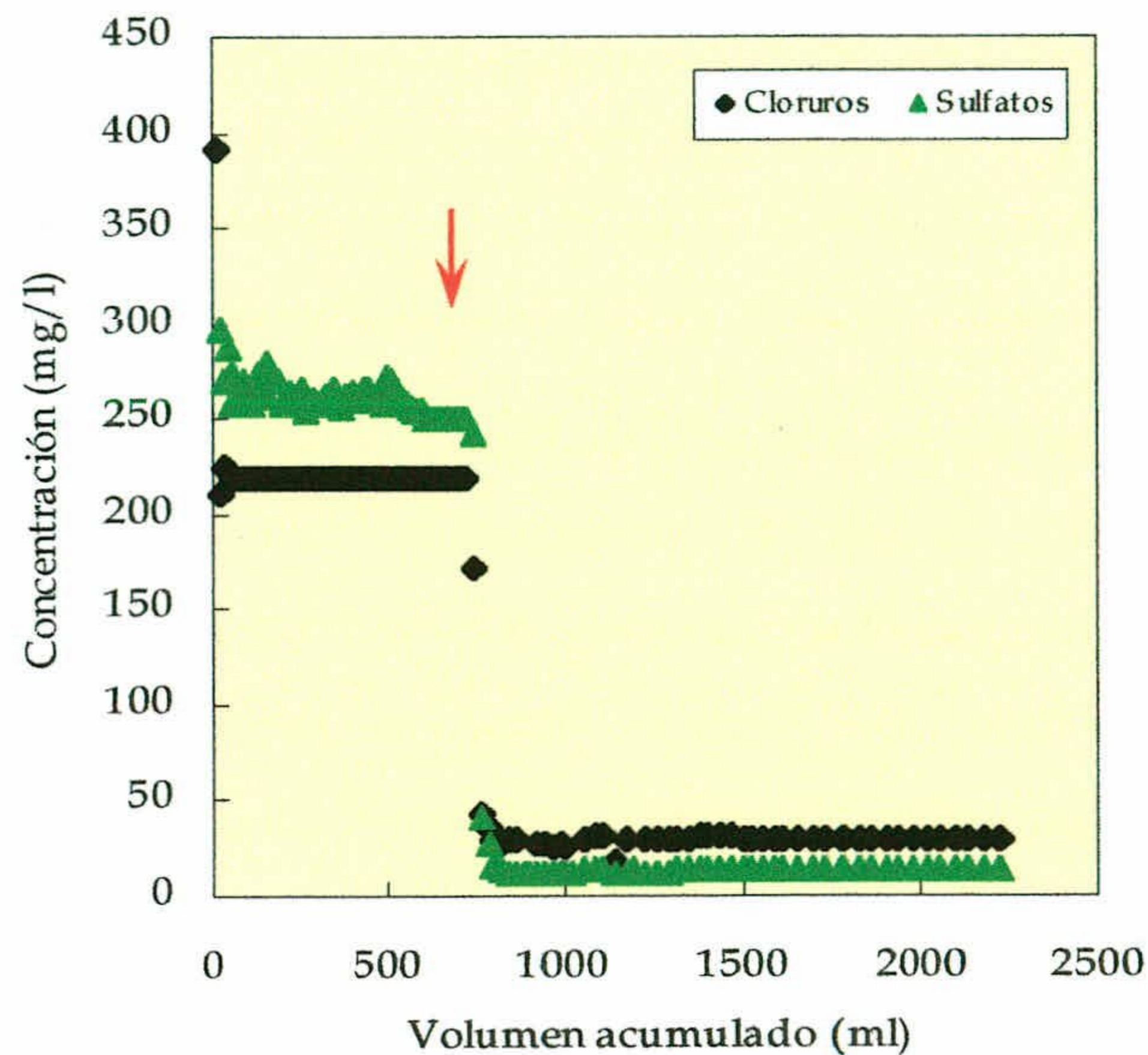


Figura 92.- Curvas de rotura de adsorción y desorción (marcada por la flecha roja) de sulfatos y cloruros.

4.2.6.5.- Conclusiones.

Del estudio de la adsorción de los aniones y cationes juntos, intentando simular un agua residual se llegan a las siguientes conclusiones:

- El proceso de adsorción y de desorción del potasio y el amonio del suelo estudiado esta estrechamente relacionado con el tipo 2:1 de arcillas dominante.

- En presencia de los dos cationes, se observa una competencia entre los dos, donde la fijación del potasio se inhibe por la presencia del amonio y sin embargo, la adsorción de este último se ve mejorada con la presencia del potasio. Lo que indica que a pesar del gran coeficiente de adsorción del potasio obtenido al estudiar su dinámica en el suelo en ausencia del resto de los cationes, hay un problema de lixiviación del mismo a las aguas subterráneas a la hora de riego con agua residual o la utilización de fertilizante de potasio.

- La desorción del amonio con el agua de lluvia que contiene potasio se hace más completa que la desorción con agua destilada, puesto que el potasio es capaz de movilizar el amonio no-intercambiable. Lo que también plantea el problema de lixiviación del amonio a las aguas subterráneas.

- No se observa competencia entre los aniones estudiado, domina la adsorción del fosfato que se ve controlada por el pH del agua de riego en presencia de otros iones.

- Para el caso de la desorción de los aniones, el agua de lluvia también tiene un poder más elevado para la movilización de los solutos retenidos, de forma que además del simple lavado del suelo existe intercambio lo que hace que el suelo desorba casi la totalidad de lo que adsorbe.

- La actividad desnitrificante de las bacterias del suelo, se ve favorecida por la presencia de varios solutos ya que constituyen un medio de cultivo completo para las mismas. Lo que presenta la gran ventaja que una parte del nitrato añadido al suelo (sea por riego o por fertilización) se elimina por desnitrificación y disminuye así su lixiviación hacia las aguas subterráneas.

4.3.- EXPERIENCIAS DE CAMPO.

4.3.1.- Ensayos previos de laboratorio con tomamuestras de succión.

Para la toma de muestras de agua intersticial se utilizan tomamuestras de succión, equipados con cápsulas cerámicas y de teflón de distintas características. Se ha realizado previamente una serie de ensayos de laboratorio para conocer la idoneidad de estas cápsulas en un gran número de determinaciones analíticas. En los trabajos que estudian el comportamiento de las cápsulas cerámicas (Hansen & Harris, 1975; Alberts *et al.* 1977; Zimmerman *et al.*, 1978; Bottcher *et al.*, 1984; Rasmussen, 1989; Grossmann & Udluft, 1991; Beier & Hansen, 1992; Beier *et al.*, 1992; Morell & Sánchez Pérez, 1998) se detectan problemas, tanto de retención, como de liberación de solutos. Barbee & Brown (1986) citan en su trabajo una serie de inconvenientes, que impiden a las cápsulas cerámicas tomar una muestra representativa de la solución del suelo. Grover & Lamborn (1970), Wood (1973), Litaor (1988) y Grossmann & Udluft (1991) recomiendan un primer lavado de las cápsulas con ácido clorhídrico diluido, seguido de un lavado con agua destilada, a fin de reducir la liberación de compuestos del material cerámico.

Otros autores han analizado el comportamiento de cápsulas de diferente tipo; así, Zimmerman *et al.* (1978) comparan cápsulas cerámicas frente a otras de teflón y concluyen que estas últimas presentan menos inconvenientes analíticos. Long (1978) analiza cápsulas de vidrio poroso, totalmente inertes, pero con el inconveniente de su extrema fragilidad. Starr (1985) utiliza cápsulas porosas de vidrio sintético y constata que el gran tamaño de poros (10-16 micras) deja pasar las arcillas. Bottcher *et al.* (1984) estudian el efecto del lavado con ácido, en la adsorción y la desorción de ortofosfato, con diferentes tipos de cápsulas.

En este trabajo se estudia una serie de determinaciones de interés en el seguimiento de la contaminación orgánica e inorgánica, en particular la relacionada con las aguas residuales urbanas.

4.3.1.1.- Volumen y succión residual.

Como ya se ha comentado detalladamente en el apartado (3.4.2.1.3.- Ensayos con las cápsulas en el laboratorio), se han realizado varios ensayos en el laboratorio con las cápsulas estudiadas antes de su instalación; a continuación se presentan los resultados del seguimiento de las pérdidas de succión y del volumen de muestra recolectada en el interior de cada una de los tres

tipos de cápsulas, tras aplicar dos succiones distintas de 40 y 60 cbars. Los resultados obtenidos se muestran en las **figuras 93 a 97**.

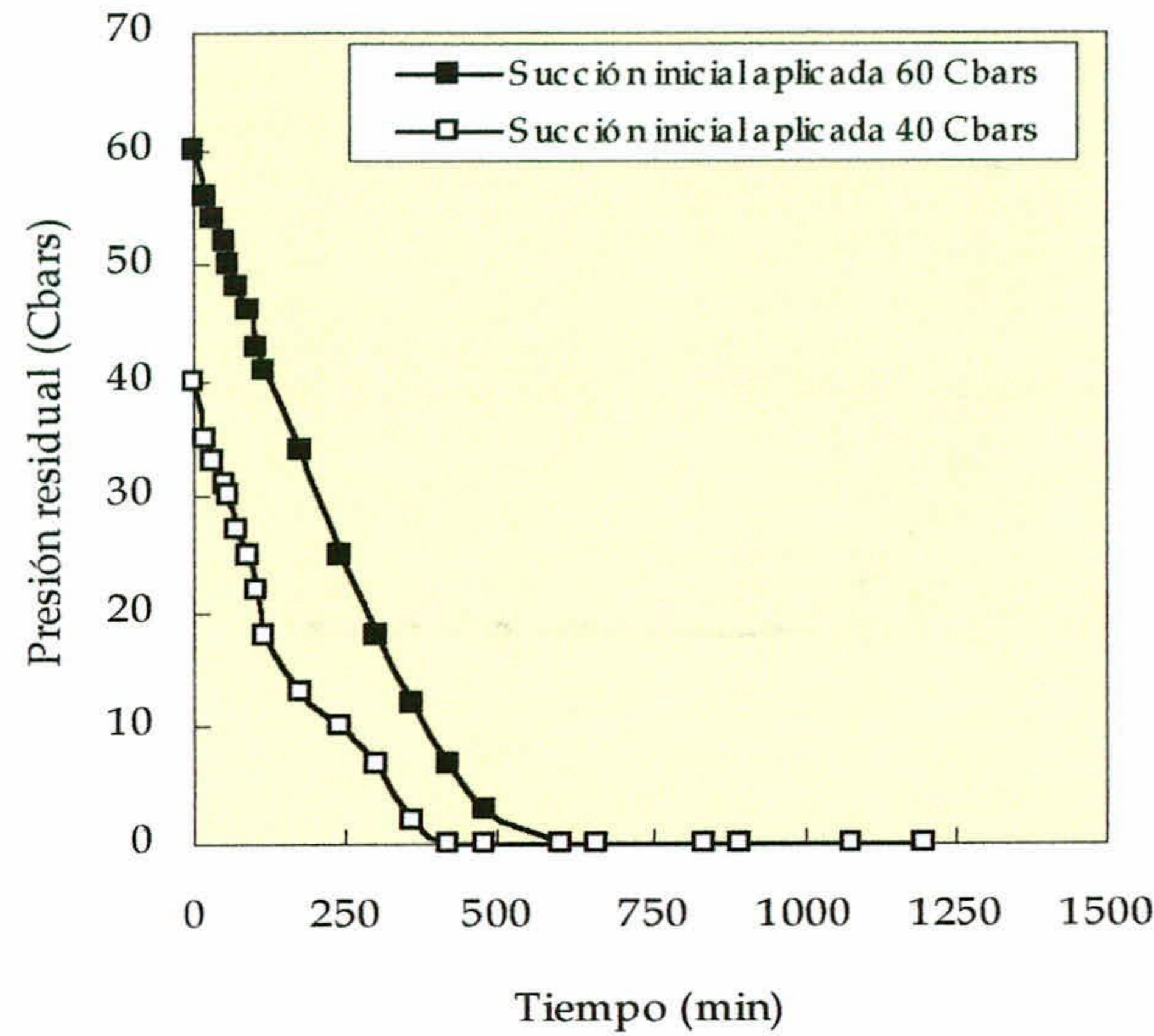


Figura 93.- Evolución de la succión en el interior del tomamuestras dotado con cápsula cerámica “industrial” en función del tiempo, en condiciones de saturación.

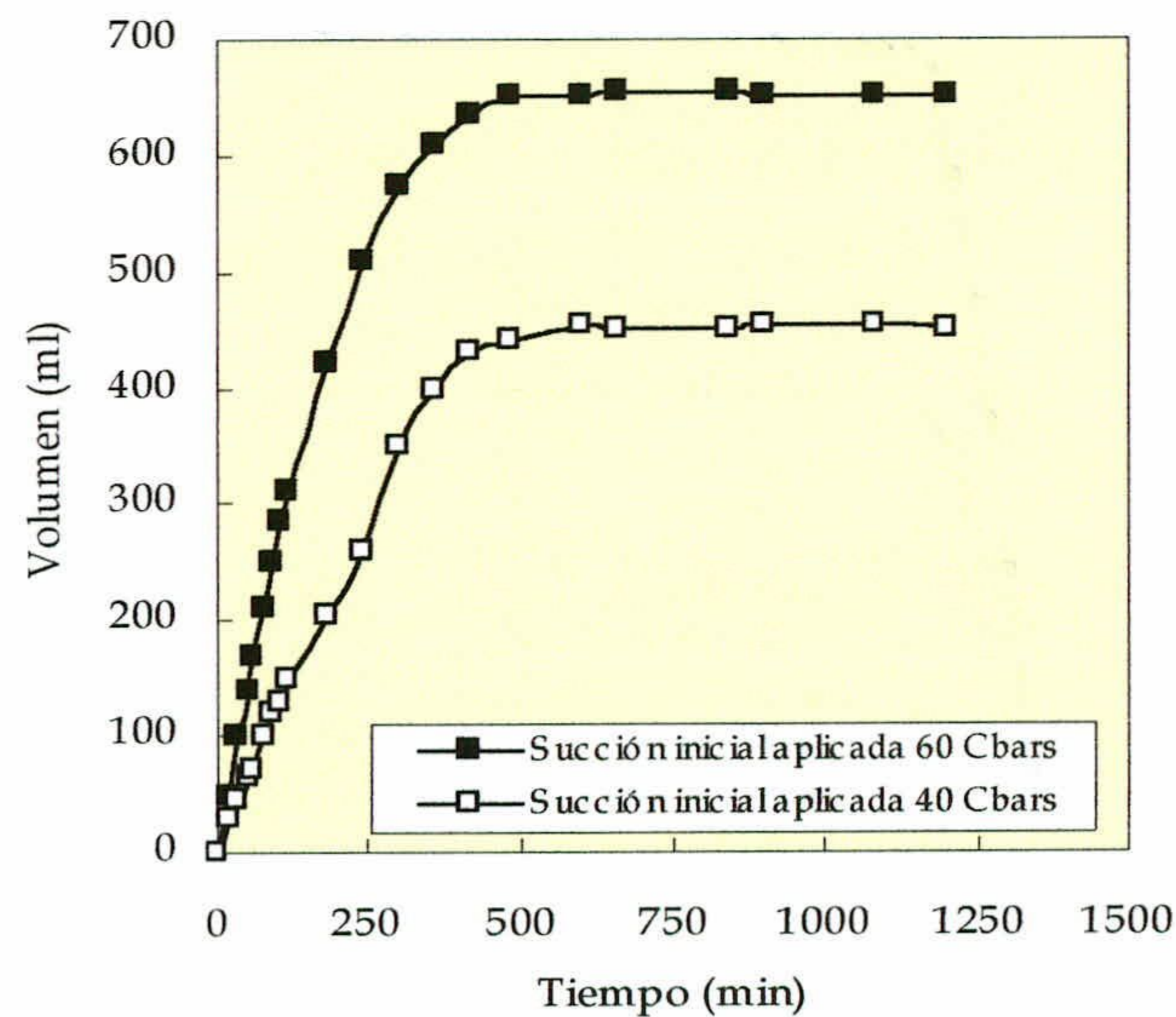


Figura 94.- Evolución del volumen de muestra recolectada en el interior del tomamuestras dotado con cápsula cerámica “industrial” en función del tiempo, en condiciones de saturación.

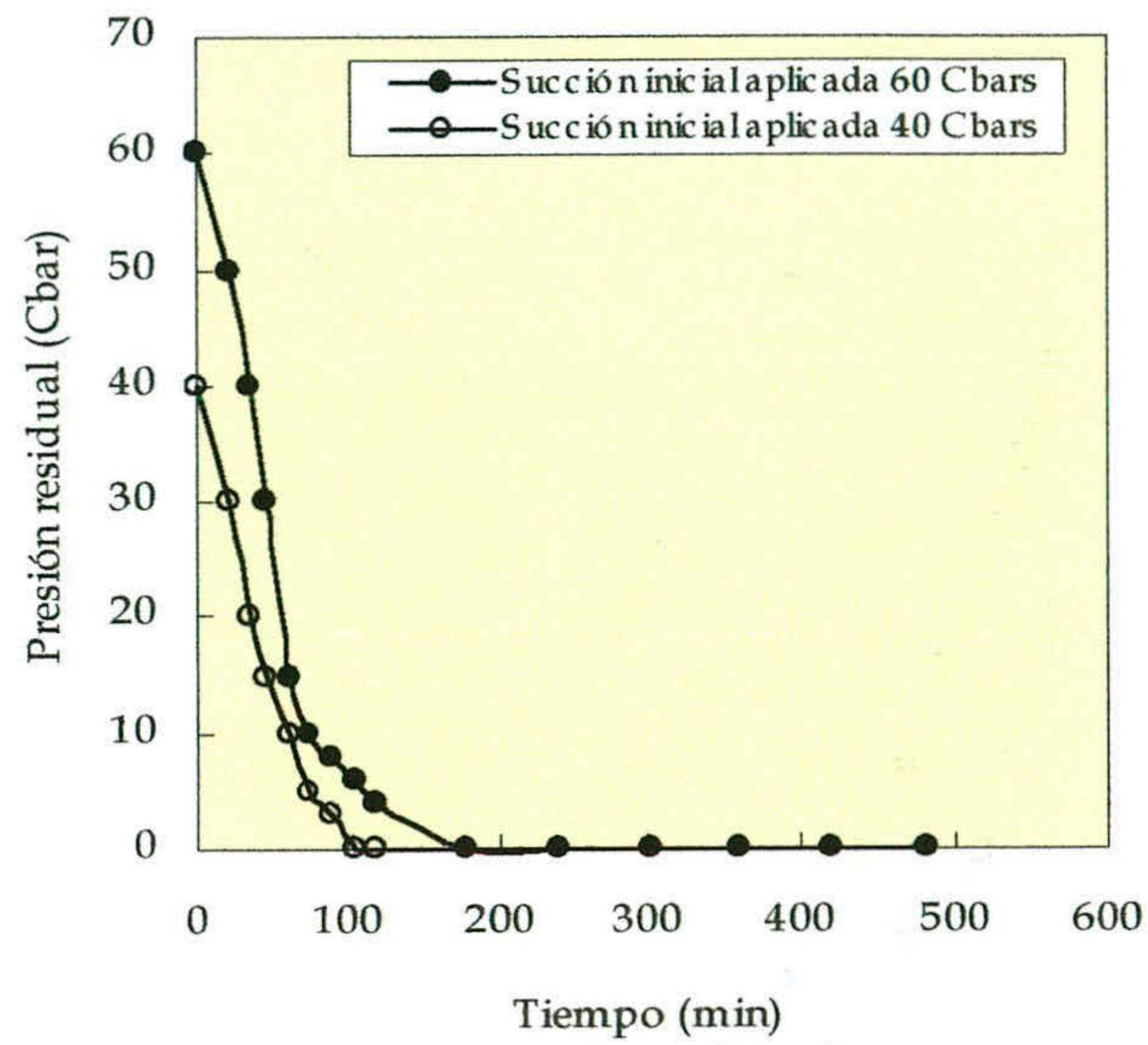


Figura 95.- Evolución de la succión en el interior del tomamuestras dotado con cápsula cerámica “científica” en función del tiempo, en condiciones de saturación.

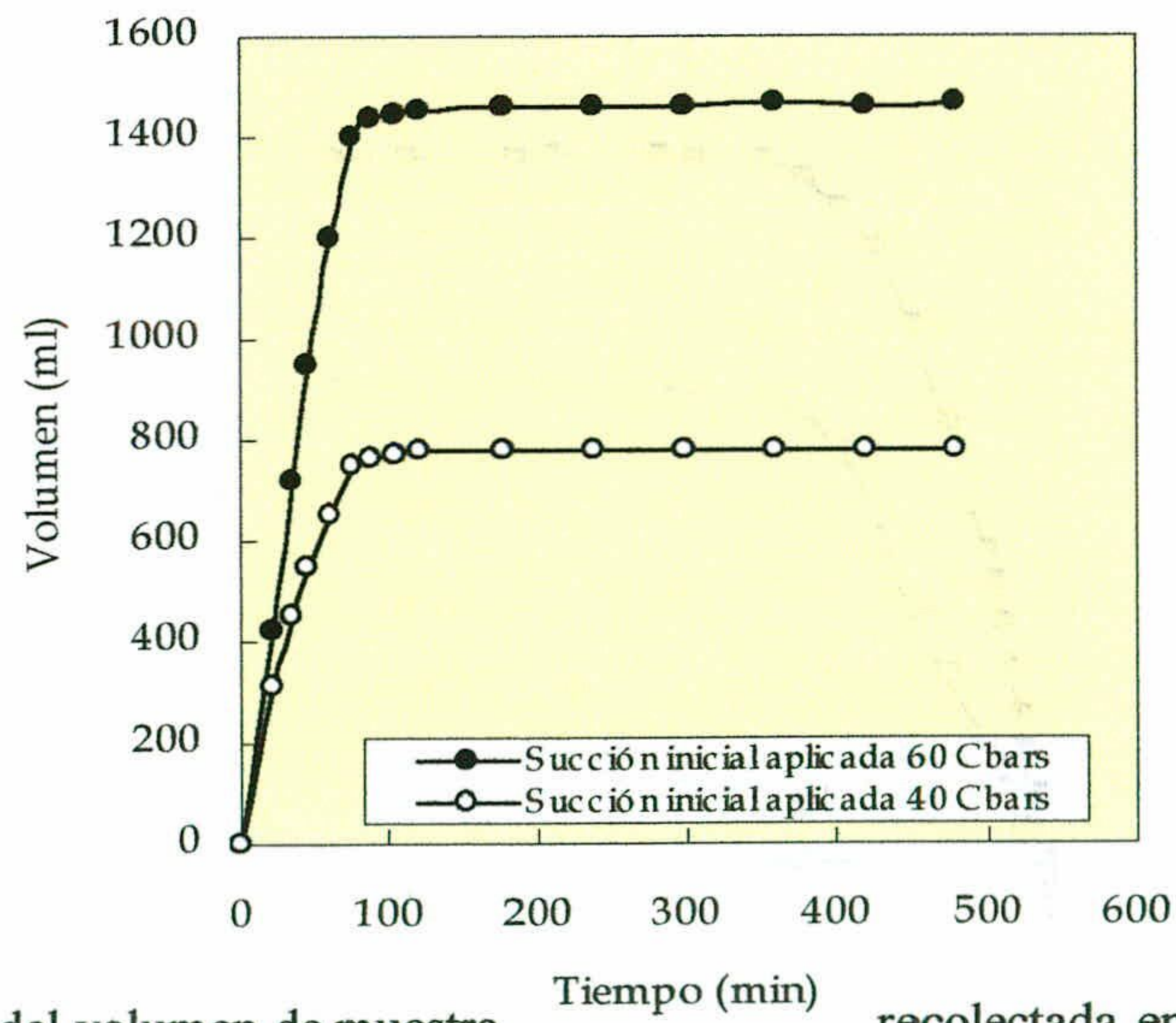


Figura 96.- Evolución del volumen de muestra recolectada en el interior del tomamuestras dotado con cápsula cerámica “científica” en función del tiempo, en condiciones de saturación.

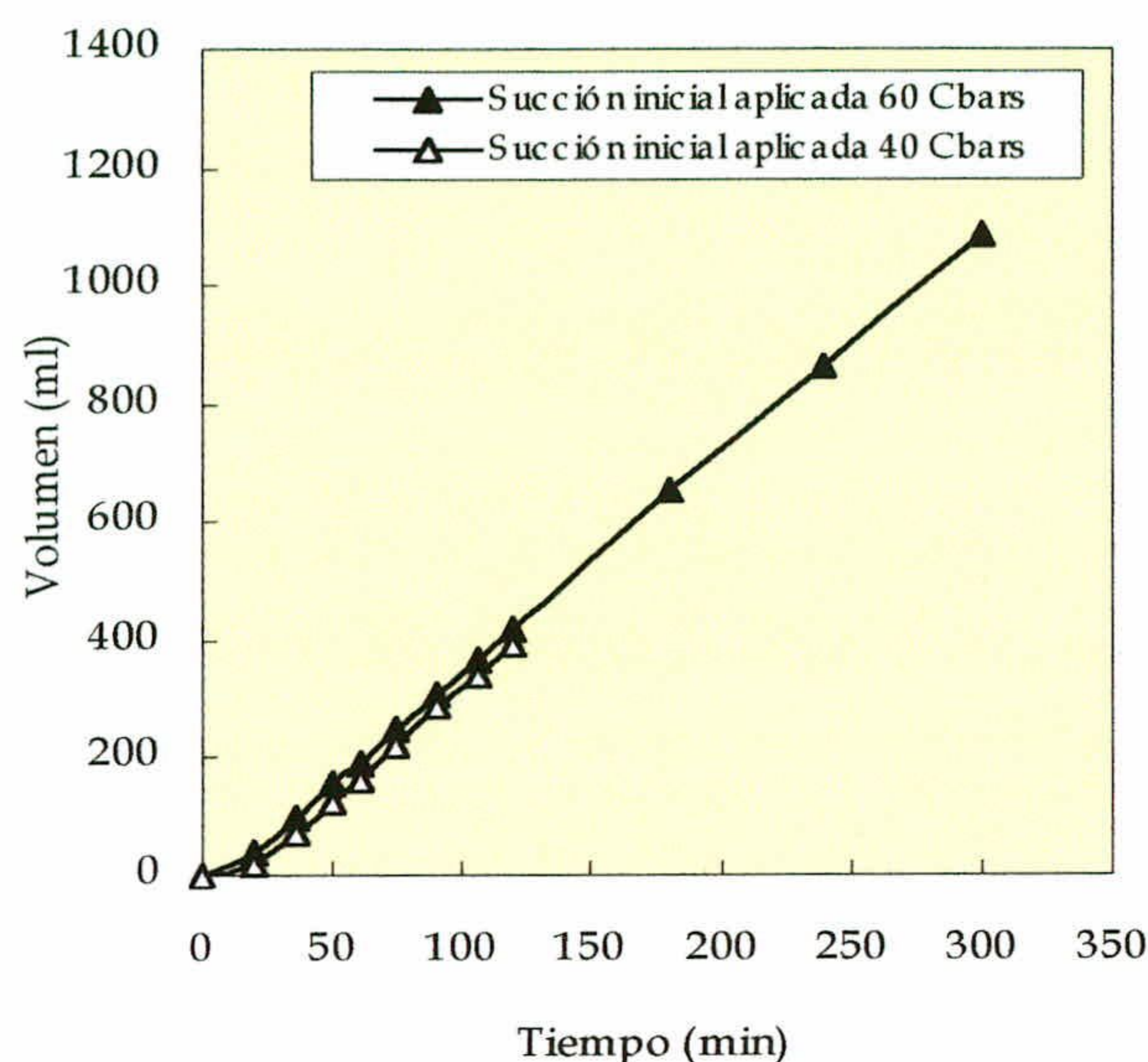


Figura 97.- Evolución del volumen de muestra recolectada en el interior del tomamuestras de teflón en función del tiempo, en condiciones de saturación.

Las **figuras 94, 96 y 97** muestran la relación volumen de agua recolectada y el tiempo, en los tres tipos de cápsulas ensayadas. Como se puede observar, la cápsula de cerámica “científica” es la que reflejó una mayor admisión, debido tanto a su permeabilidad (tamaño de poros de 3 micras) como a su mayor superficie de admisión. Las cápsulas de cerámica “industrial” y las de teflón mostraron un comportamiento similar en los primeros 120 minutos. No obstante, el volumen de muestra tomada con las cápsulas de teflón (en inmersión saturación) fue directamente proporcional a la duración de la aplicación del vacío ya que la menor superficie de admisión de este tipo de cápsulas compensada por su mayor permeabilidad (2 micras frente a 0.4 micras de tamaño de poros).

Aunque en el laboratorio los ensayos se han efectuado con dos valores de succión (40 y 60 cbars), en los ensayos de campo se ha utilizado un sólo valor (60 cbars), que es el recomendado por la mayor parte de los autores (Chaw, 1977; Grossmann & Udluft, 1991; Webster *et al.*, 1993). Dado que la succión condiciona el tiempo de extracción, que varía en general de unas horas a varios días, y también por razones químicas, el tiempo de muestreo debe ser relativamente corto. No obstante, la experimentación de campo con cápsulas cerámicas demuestra que, a saturación, y con una presión de vacío de 60 cbar, se necesitan de 1 a 3 días, según las características del suelo, para recoger un volumen suficiente de muestra. Ello presenta serios inconvenientes para la medida

de parámetros tales como nitritos, amonio, DBO₅, DQO y determinaciones microbiológicas, que son indicadores habituales de contaminación de origen orgánico, que presentan en todos los casos gran variabilidad temporal.

4.3.1.2.- Aniones.

Con objeto de investigar la posible existencia de fenómenos de retención o de liberación de sustancias en las paredes de las cápsulas estudiadas, una vez lavadas se colocaron dentro de vasos de precipitado que contenían disoluciones de los aniones a estudiar, preparadas con cuatro concentraciones diferentes (5, 10, 50 y 100 mg/l), de modo que representan una gama suficientemente amplia de bajas y altas concentraciones.

Se han estudiado los siguientes aniones: bromuros, nitratos, cloruros, sulfatos y fosfatos. Los resultados obtenidos se muestran en las gráficas de la **figura 98**. Parece existir un general acuerdo sobre la fiabilidad de las cápsulas de teflón, prácticamente inertes, aunque presentan algunas limitaciones (Zimmerman *et al.*, 1978; Bottcher *et al.*, 1984; Beir *et al.*, 1992). Sin embargo, existen notables discrepancias sobre la utilización de cápsulas de cerámica; en numerosos estudios se ha puesto de relieve la liberación de algunos iones y la adsorción de otros sobre todo el fosfato (Hansen & Harris, 1975; Levin & Jackson, 1977; Nagpal, 1982; Bottcher *et al.*, 1984 y Morell & Sánchez Pérez, 1998).

Como se puede observar en la **figura 98**, las cápsulas de teflón y de cerámica "científica" presentaron unos porcentajes de recuperación altos, que superan en todos los aniones inorgánicos estudiados el 90 %, salvo en el caso del fosfato en el que la cápsula "científica" muestra unos porcentajes más bajos, de alrededor del 60 %. Sin embargo, las cápsulas de cerámica "industrial" presentaron, como era de esperar por su propio sistema de fabricación, valores más deficientes y erráticos, con porcentajes de recuperación que superan el 75 % en el caso de bromuros, nitratos y cloruros, y porcentajes más bajos en el caso del sulfato; sin embargo, se observan serios problemas de retención de ion fosfato.

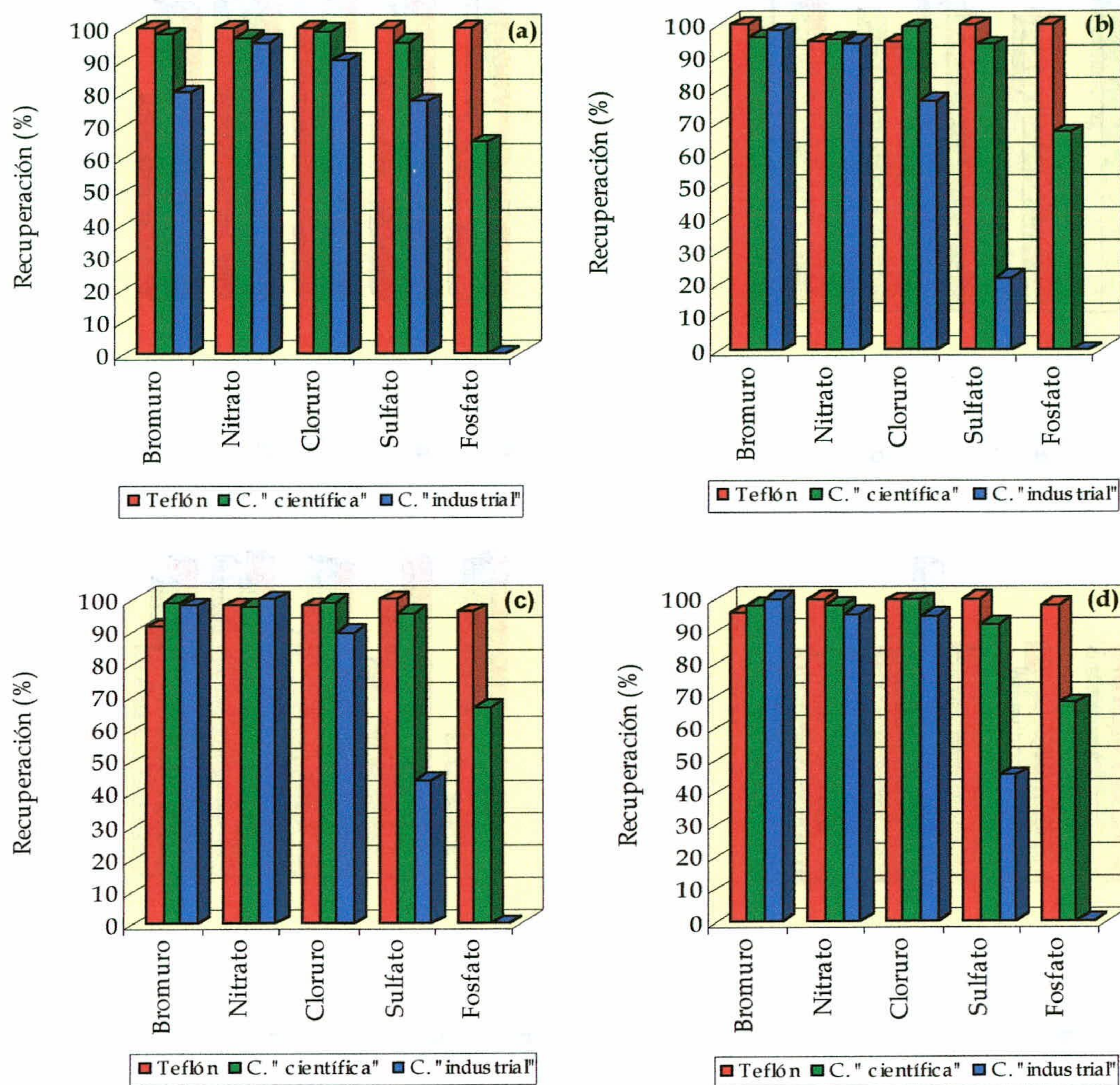


Figura 98.- Porcentajes de recuperación de los distintos solutos con las concentraciones de 5 mg/l (a), 10 mg/l (b), 50 mg/l (c) y 100 mg/l (d), medidos en la disolución del interior de cada una de las cápsulas utilizadas.

4.3.1.3.- Cationes.

En la **figura 99** se han representado los resultados del estudio de la posible retención y liberación de los cationes sodio, amonio, calcio, magnesio y potasio, en concentraciones bajas (de 5 y 10 mg/l) y altas (de 50 y 100 mg/l).

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

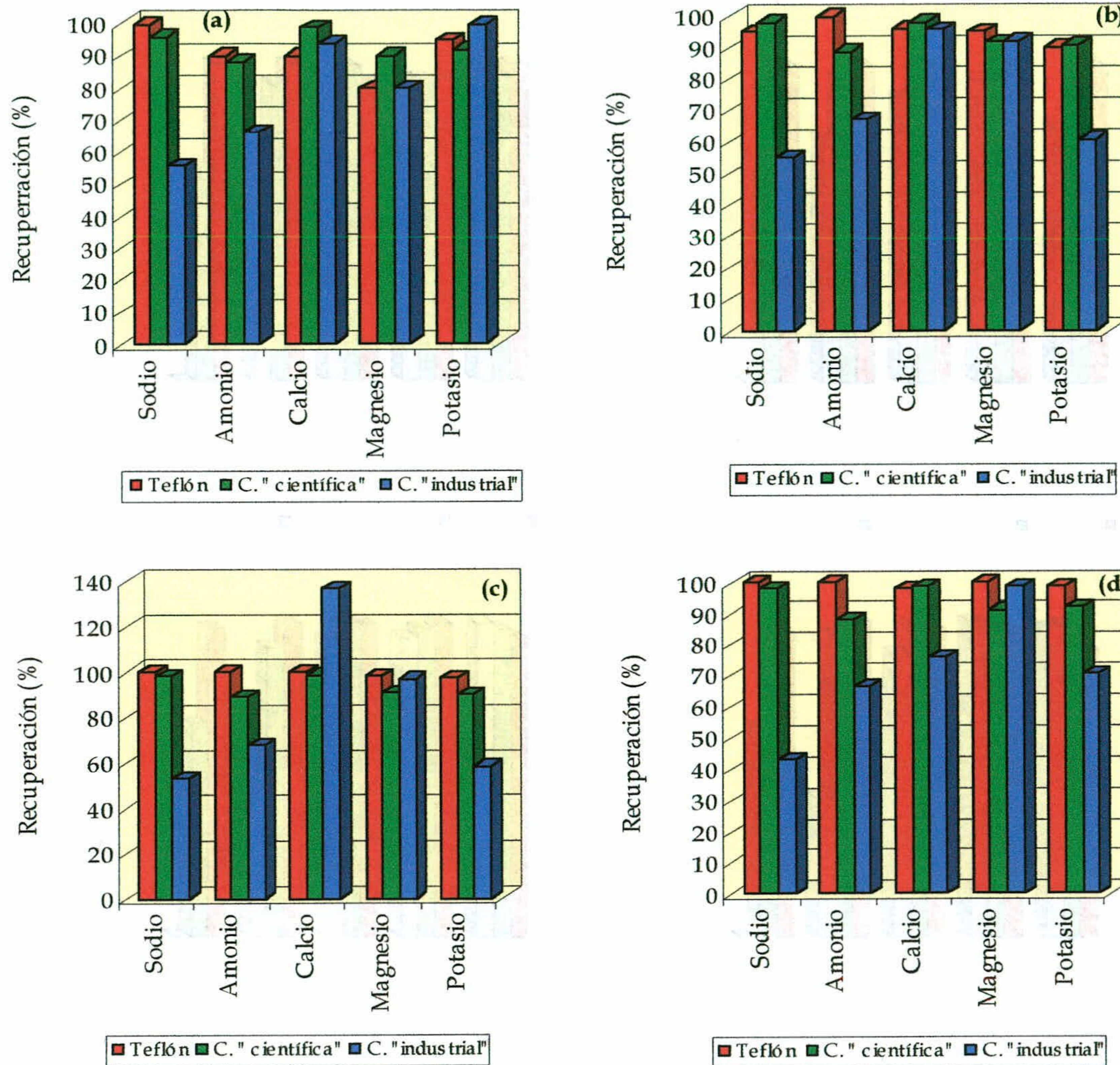


Figura 99.- Porcentaje de recuperación de los distintos solutos con las concentraciones de 5 mg/l (a), 10 mg/l (b), 50 mg/l (c) y 100 mg/l (d), medidos en la disolución del interior de los tres tipos de cápsulas estudiadas.

La figura 99 muestra que las cápsulas de teflón y de cerámica "científica" presentan un comportamiento bastante aceptable con los cationes estudiados, cuya recuperación supera prácticamente en todos los casos el 80%; sin embargo, la de cerámica "industrial" proporciona porcentajes más bajos.

4.3.1.4.- DQO, DBO₅ y sólidos en suspensión.

Los porcentajes de recuperación de la DBO₅, DQO y SS se muestran en la figura 100. Como puede observarse, existe una notable disminución en el valor de estos parámetros (superior al 50 %

en todos los casos) en el agua del interior de la cápsula; en el caso de la cerámica "industrial", la disminución fue máxima: del 76 % para la DBO₅, 61 % para la DQO, y 99 % para los sólidos en suspensión (SS). Así pues, debido al tamaño de sus poros, esta cápsula actuaría como un filtro bastante efectivo para la materia orgánica y SS.

En las cápsulas de cerámica "científica" y de teflón, con tamaños de poros de 3 y 2 micras, respectivamente, hubo también pérdida de carga orgánica, que pudo ser causada por colmatación de los poros por los SS, comportamiento que Hansen & Harris (1975) y Grossmann & Udluft (1991) denominan "efecto de filtro"; hay que añadir que este efecto de colmatación se ve muy disminuido en el campo porque el propio suelo actúa como un filtro previo. En consecuencia, este tipo de cápsulas son muy poco eficaces para el muestreo de agua intersticial del suelo en la que se vayan a analizar la DBO₅ y DQO.

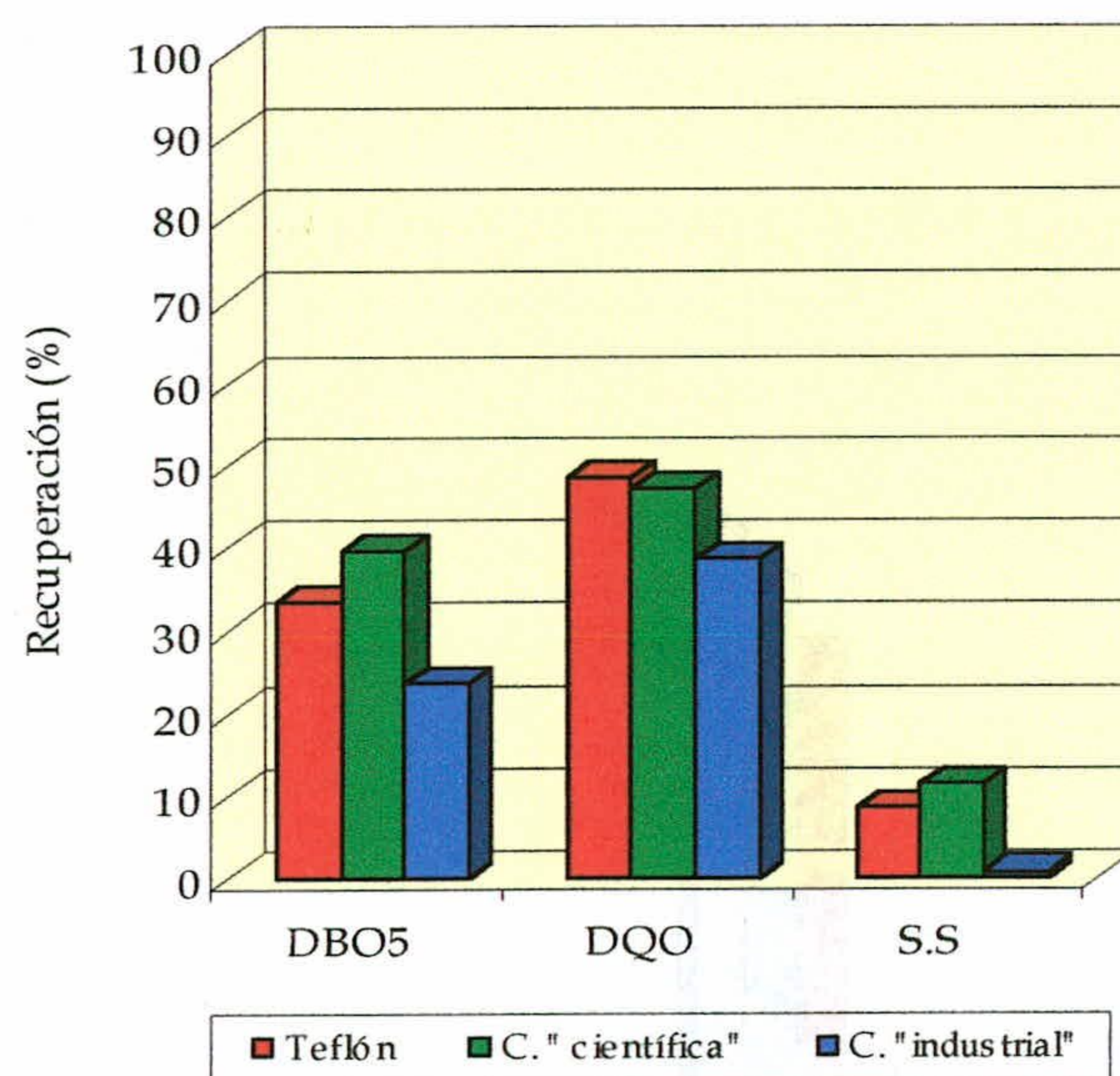


Figura 100.- Porcentajes de recuperación de DBO₅, DQO y SS en las cápsulas ensayadas, sumergidas en agua residual urbana.

4.3.1.5.- pH y conductividad eléctrica del agua.

Los resultados obtenidos del seguimiento del pH y la conductividad eléctrica del agua se han representado en la **figura 101**. El pH sufre en todos los casos un aumento en el interior de las cápsulas respecto al exterior, más notable en el caso de la cerámica "industrial". Sin embargo, los valores de conductividad se mantienen salvo en el caso de la cápsula de cerámica "industrial", en la que disminuyen sensiblemente.

Este comportamiento de la conductividad puede ser debido a los fenómenos de retención observados, como se comentó anteriormente, en la cerámica "industrial", no se pone de manifiesto la liberación porque todas las cápsulas se sometieron a un intenso lavado previo con agua destilada.

Por lo que respecta al pH, Grossmann & Udluft (1991) relacionan el aumento del pH en el interior de cápsulas cerámicas con la actividad de los microorganismos y otros autores lo relacionan con procesos de desnitrificación; según Morell & Sánchez Pérez (1998), las cápsulas cerámicas aportan cerca de un 20 % de bicarbonatos, lo que podría explicar también dicho aumento del pH.

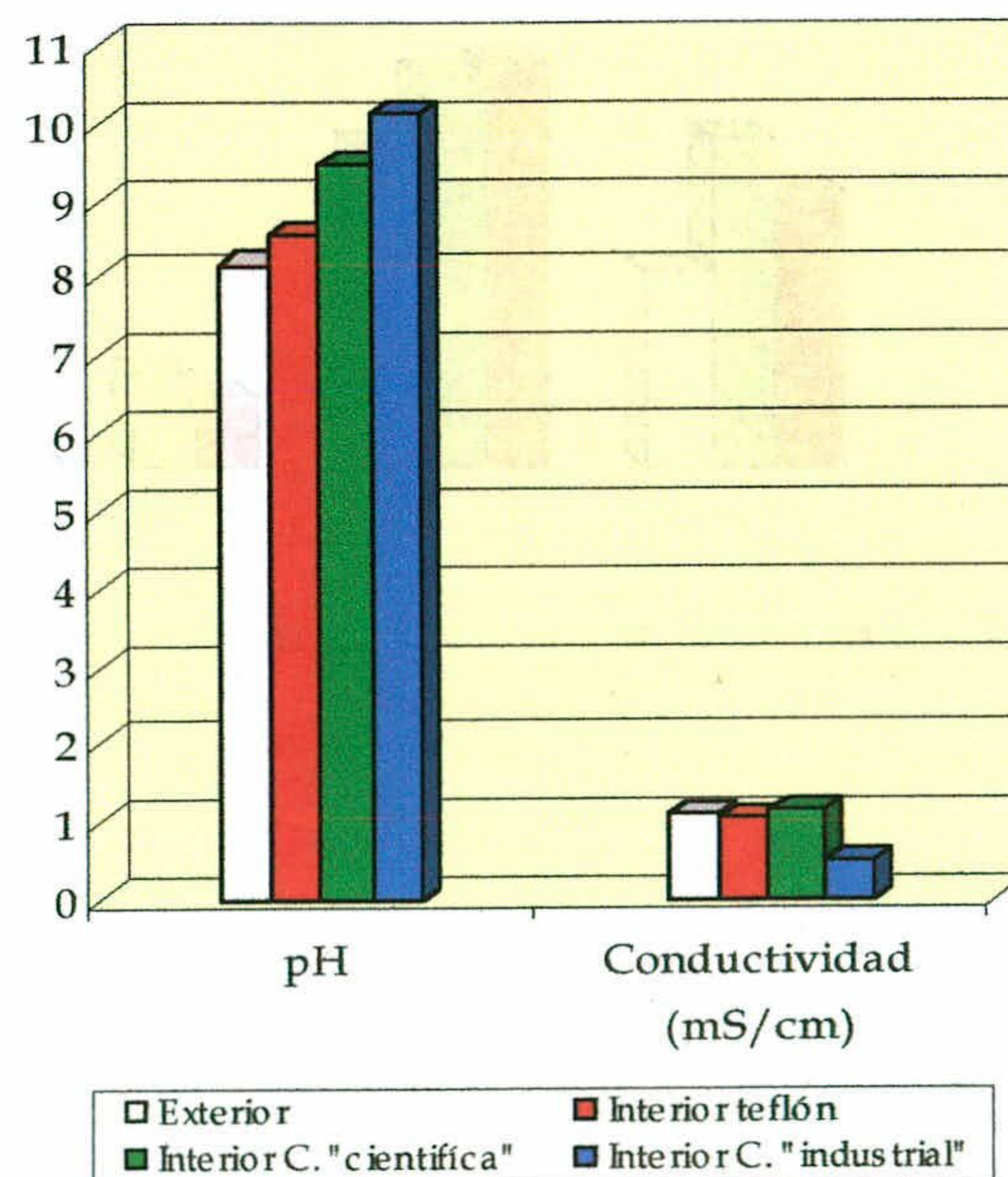


Figura 101.- Porcentajes de recuperación de pH y conductividad eléctrica en las cápsulas ensayadas, sumergidas en agua residual urbana.

4.3.1.6.- Aspectos microbiológicos.

En las **figuras 102 y 103** se exponen los porcentajes de recuperación obtenidos con las cápsulas ensayadas y las determinaciones microbiológicas realizadas.

4.3.1.6.1.- Aguas residuales concentradas.

Como se observa en la **figura 102**, los porcentajes de recuperación son muy bajos, en las condiciones de ensayo, con aguas residuales muy cargadas. Los valores de recuperación más altos fueron los obtenidos por las cápsulas de teflón. Las bacterias aerobias fueron las que más facilidad presentaron para atravesar las paredes de las cápsulas estudiadas; sin embargo, es posible que la ausencia de condiciones estériles iniciales hubiera propiciado el crecimiento de bacterias aerobias a 37°C, que en ese caso se deberían a una contaminación ambiental. La ausencia de CSR se debió a problemas de estimación de una dilución correcta a la hora del análisis.

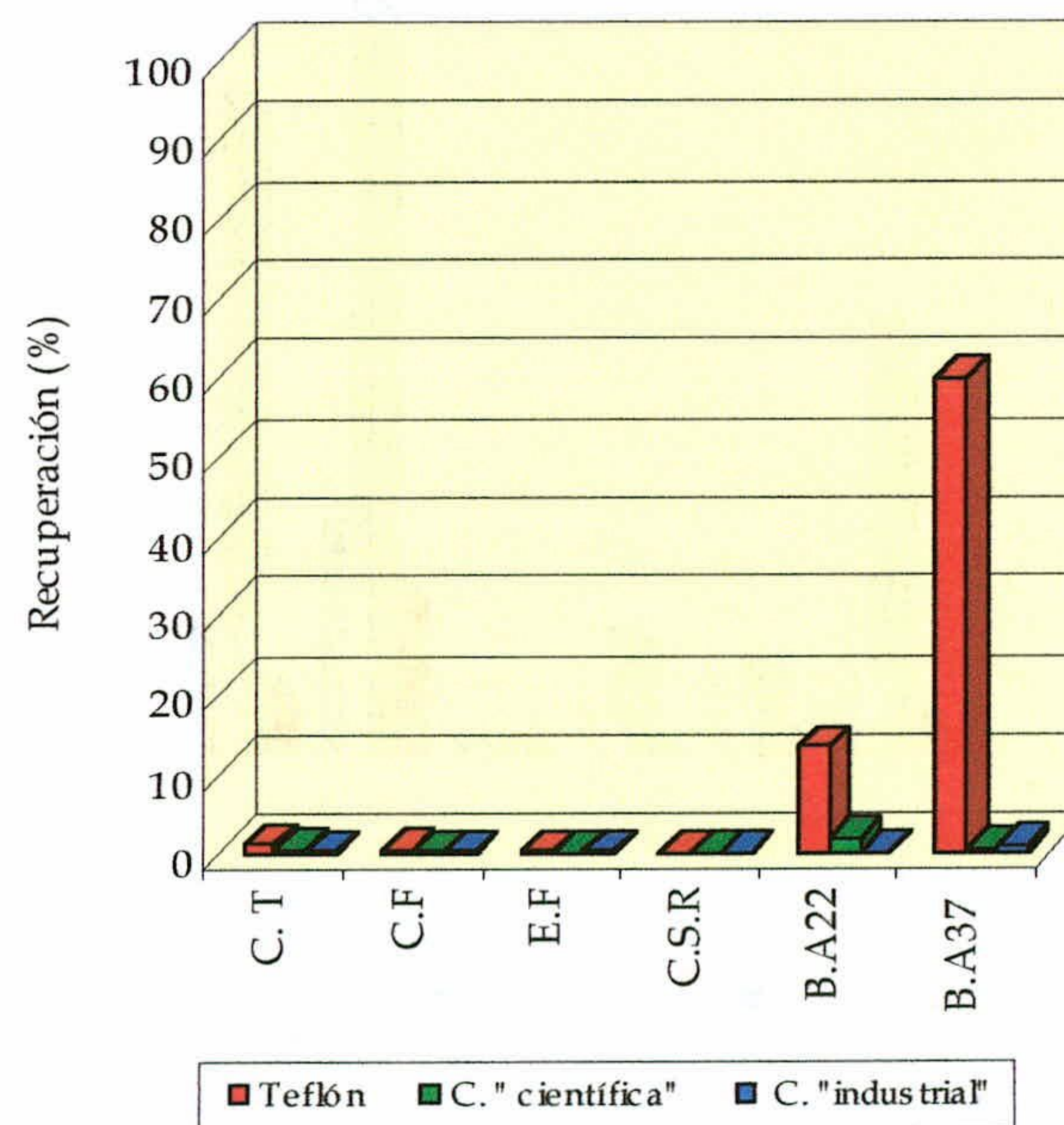


Figura 102.- Porcentajes de recuperación de los microorganismos estudiados en las cápsulas ensayadas, sumergidas en agua residual concentrada

4.3.1.6.2.- Aguas residuales diluidas.

La **figura 103** muestra los rendimientos obtenidos para un agua residual diluida. Como puede observarse, en condiciones de menor carga aumentan los rendimientos, si bien éstos siguen siendo insuficientes aún en el caso de las cápsulas de teflón. Este mejor comportamiento pudo ser debido al menor efecto de colmatación ejercido en este caso por los sólidos en suspensión, efecto que es de suponer tendrá menor influencia en campo, donde el agua que afluye a las cápsulas es previamente filtrada por el suelo.

Sin embargo, los porcentajes de recuperación más elevados fueron observados en las cápsulas cerámicas, probablemente debido al crecimiento de bacterias en el interior de las mismas, puesto que el tiempo transcurrido entre la aplicación del vacío y la toma de muestra (de sólo una hora para el teflón) fue de 2 horas para las cápsulas de cerámica "científica" y de 9 horas para las de cerámica "industrial".

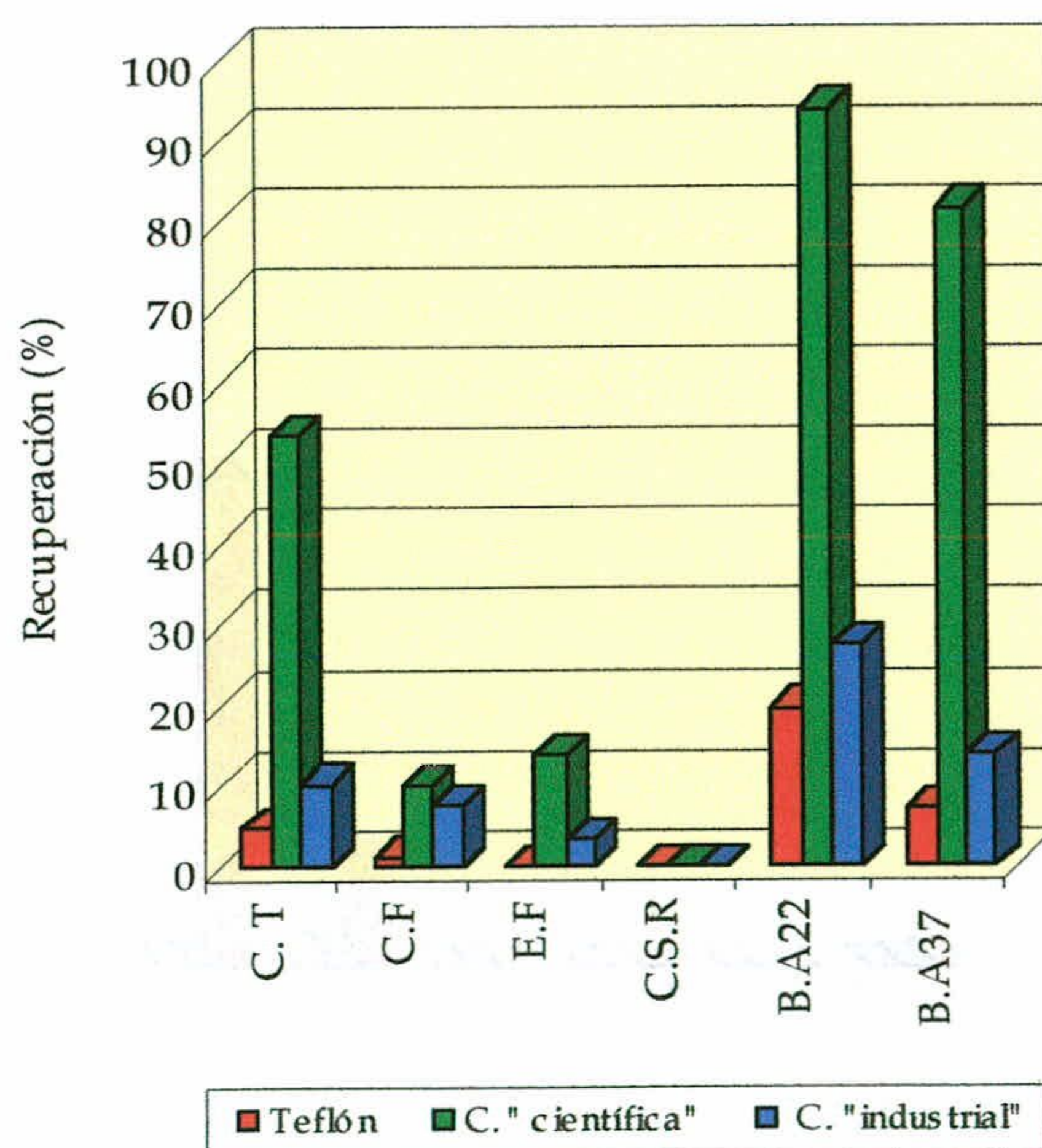


Figura 103.- Porcentajes de recuperación de los microorganismos estudiados en las cápsulas ensayadas, sumergidas en agua residual diluida.

4.3.1.6.3.- Seguimiento del crecimiento bacteriano en el interior y el exterior de las cápsulas cerámicas.

Dada la extrema importancia de las condiciones de luz, temperatura y tiempo de recolección en la composición microbiológica de las aguas, así como en la degradación de la materia orgánica, el ensayo se realizó a una temperatura constante de 20°C y en ausencia de luz. No obstante, y para comprobar la variabilidad temporal, se tomaron muestras para su análisis, de dentro y fuera de las cápsulas, a las 24, 48, 75 y 96 horas; las determinaciones realizadas en esas condiciones fueron las de coliformes fecales (CF), coliformes totales (CT), Estreptococos fecales (EF), clostridium sulfitorreductores (CSR), bacterias aerobias a 22°C (BA22) y bacterias aerobias a 37°C (BA37).

La **figura 104** representa la evolución de los microorganismos en el interior de una cápsula de cerámica “industrial” durante las 96 horas siguientes a la aplicación del vacío. Se observa que, durante las primeras 24 horas, CT, CF y EF presentan un crecimiento lineal; durante las 48 horas siguientes se mantienen y a partir de las 75 horas sufren un descenso. Sin embargo, BA22 y BA37 sufren un notable descenso en las primeras horas, posiblemente relacionado con las condiciones ambientales del interior de la cápsula.

En la **figura 105** se expone la evolución de los mismos microorganismos en el exterior de la cápsula. Como puede observarse, el comportamiento es algo diferente; por un lado, las bacterias aerobias crecen desde el primer momento y, por otro, hay un decrecimiento de todos los microorganismos a partir de las 9 horas, posiblemente debido a una mayor competencia del medio.

De todo ello se deriva que los tomamuestras de succión, tanto de cerámica como de teflón, no constituyen un método adecuado para el muestreo de solución intersticial del suelo en la que se vayan a analizar microorganismos, ya que, en general, las determinaciones bacteriológicas realizadas proporcionaron porcentajes de recuperación muy bajos con las cápsulas de mayor tamaño de poro (3 y 2 micras). Los rendimientos de recuperación fueron mayores cuando se trabajó con aguas residuales diluidas, con menor concentración en SS; en estas condiciones se obtuvieron unos rendimientos altos en BA en las cápsulas de cerámica “científica”, si bien queda la duda sobre posibles crecimientos poblacionales en el interior de éstas. A este respecto, se ha constatado una alta cinética poblacional de los grupos bacterianos estudiados, tanto en el interior de cápsulas cerámicas como en el exterior, y todo ello bajo condiciones ambientales controladas.

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

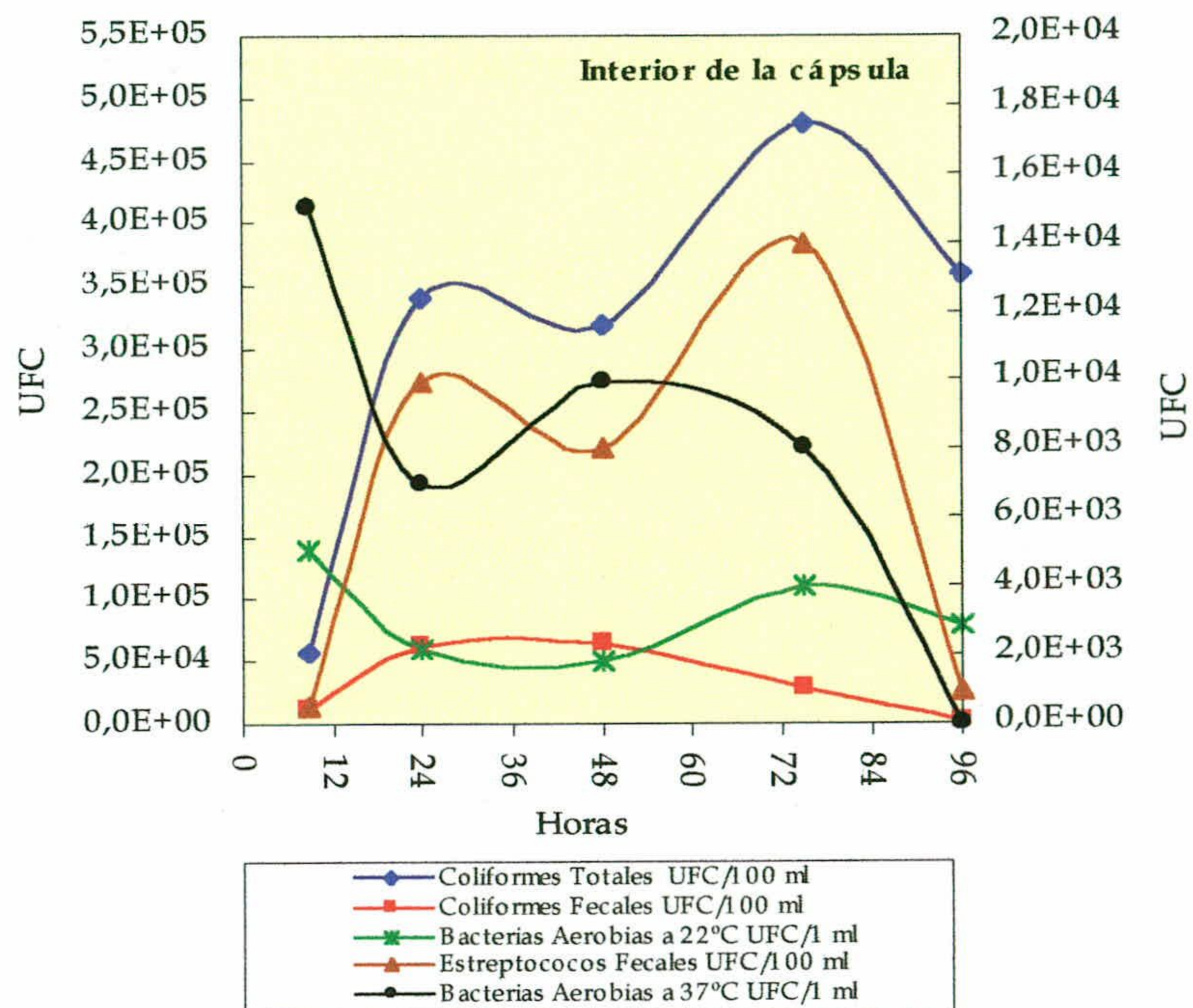


Figura 105.- Evolución de los microorganismos estudiados en el interior de una cápsula de cerámica “industrial”.

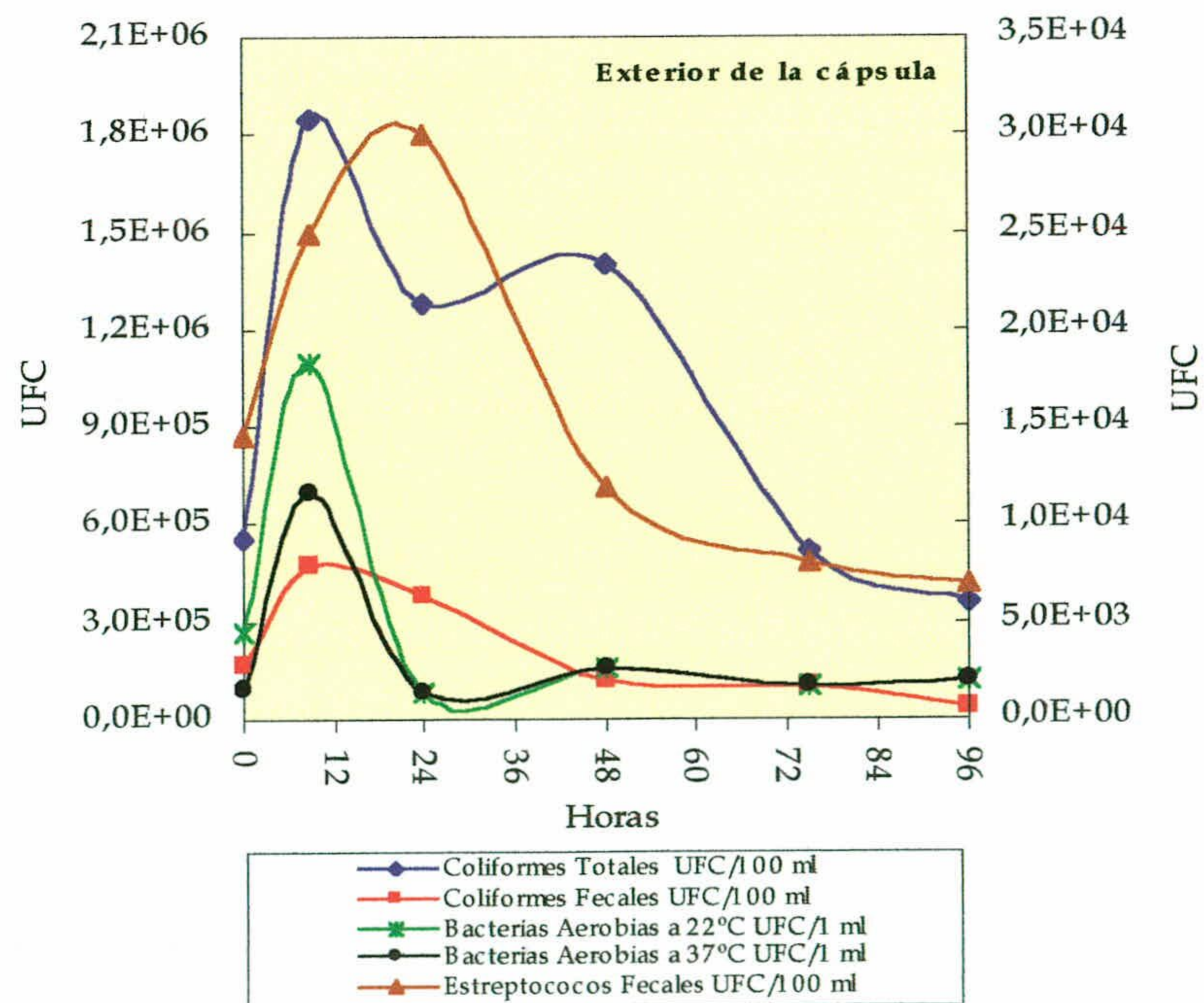


Figura 105.- Evolución de los microorganismos estudiados en el exterior de la cápsula de cerámica “industrial”.

4.3.1.7.- Mezcla de aniones y cationes antes y después de saturación.

Como se indicó en el capítulo de material y métodos, para comparar el fenómeno de adsorción antes y después de sumergir las cápsulas en agua residual urbana de distintas cargas, se ha realizado un ensayo con la mezcla de aniones y cationes mencionado anteriormente.

4.3.1.7.1.- Cápsula de teflón.

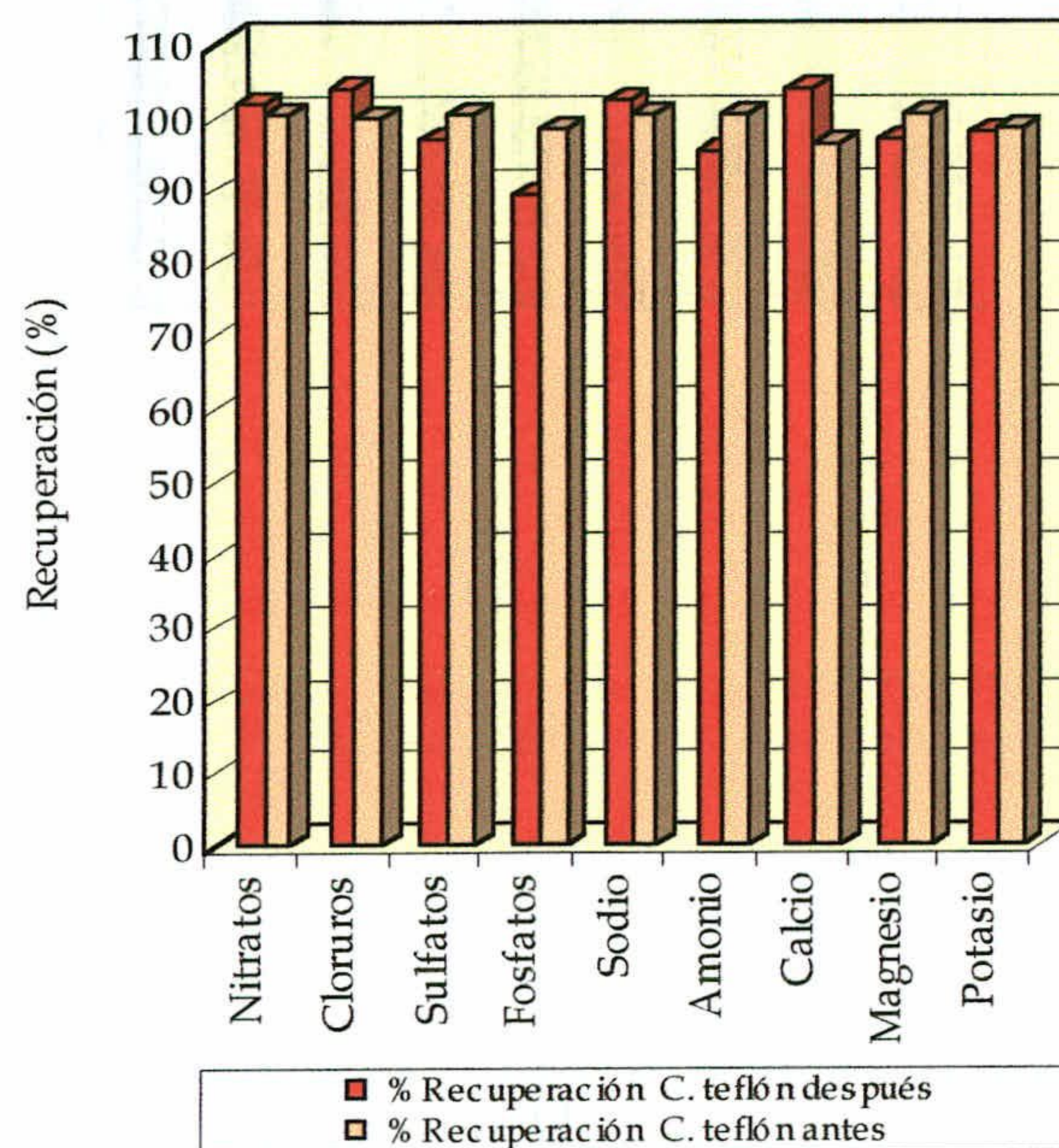


Figura 106.- Porcentajes de recuperación obtenidos de los componentes mayoritarios del agua en la cápsula de teflón, antes y después de sumergirla en agua residual.

4.3.1.7.2.- Cápsula de cerámica "científica".

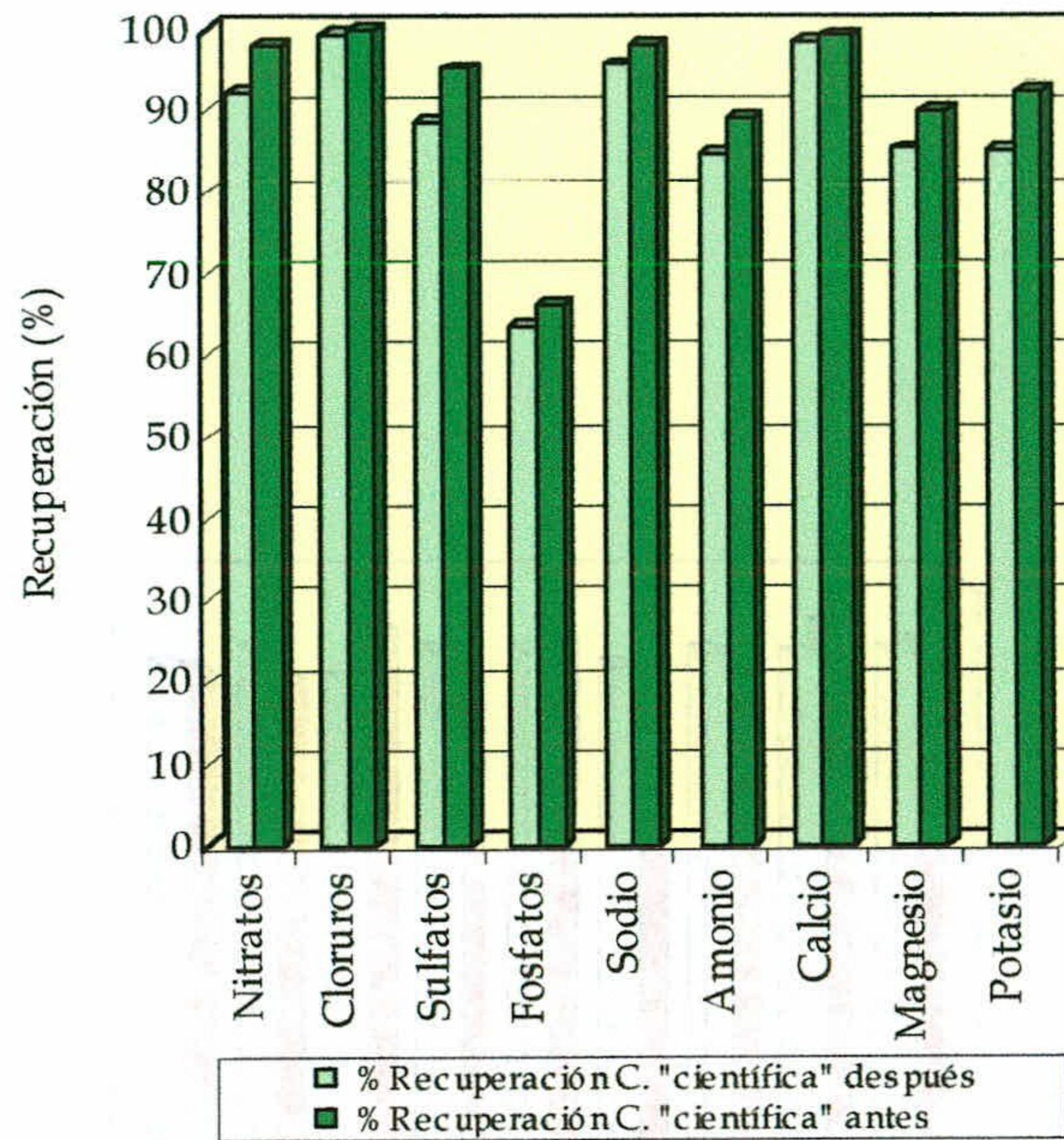


Figura 107.- Porcentajes de recuperación obtenidos de los componentes mayoritarios del agua en la cápsula de cerámica "científica", antes y después de sumergirla en agua residual.

4.3.1.7.3.- Cápsula de cerámica "industrial".

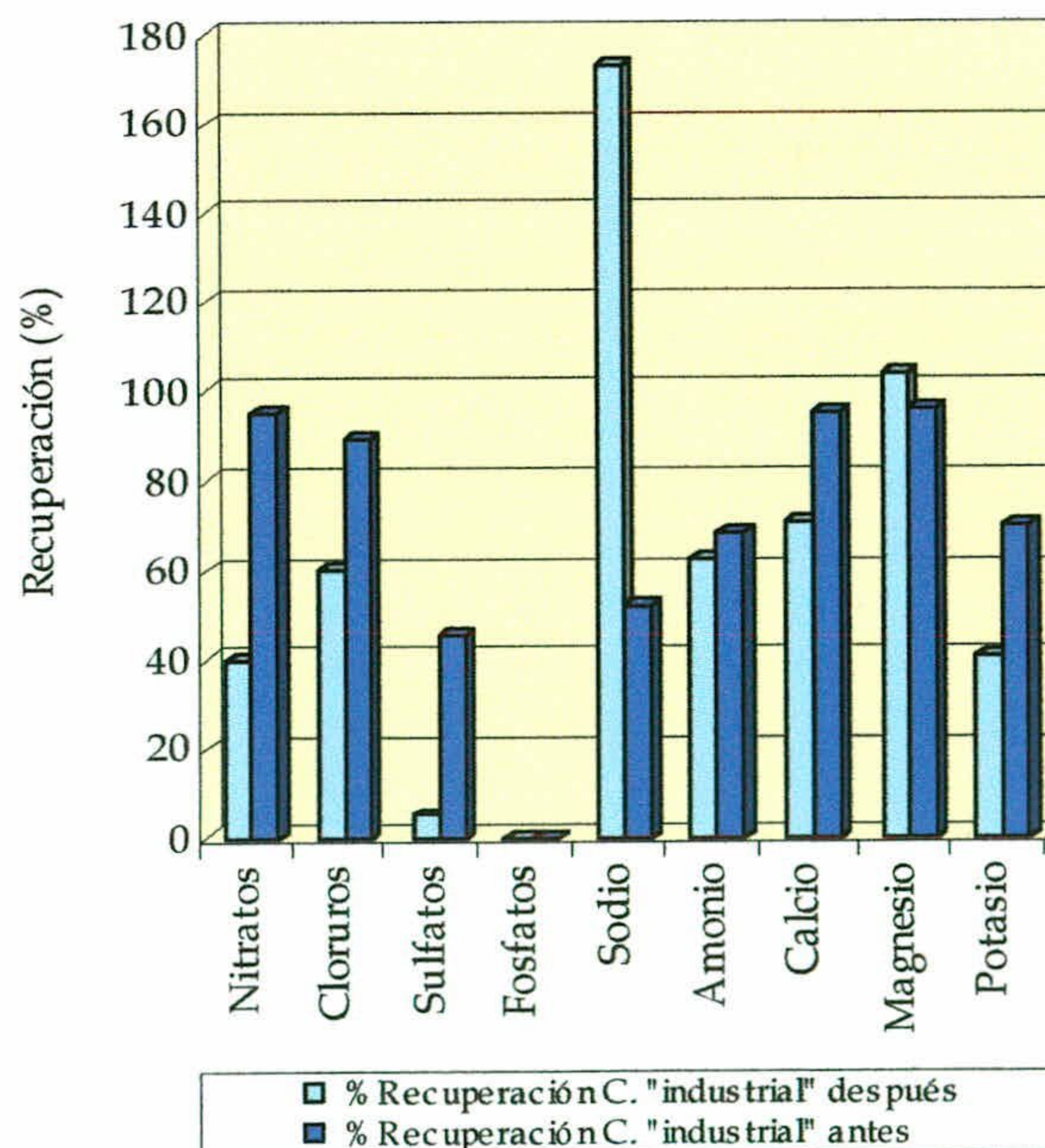


Figura 108.- Porcentajes de recuperación obtenidos de los componentes mayoritarios del agua en la cápsula de cerámica "industrial", antes y después de sumergirla en agua residual.

Con la mayor parte de los constituyentes habituales del agua, se ha constatado un buen comportamiento de las cápsulas de teflón y de cerámica “científica”. Las cápsulas de cerámica “industrial” proporcionaron resultados más dispares, y muy diferentes antes y después de ser utilizadas en aguas residuales con alto contenido en sólidos en suspensión. Este tipo de cápsulas (con un tamaño de poro de aproximadamente 0.4 micras) proporcionó un aceptable rendimiento al principio, que después disminuyó considerablemente. Una probable colmatación de las cápsulas podría explicar dicha disminución de los rendimientos, después de haber sumergido varias veces las cápsulas en agua residual urbana, con distintas cargas orgánicas. Este hecho indica que la vida media de las cápsulas depende en gran medida de la colmatación de los poros, que provoca una disminución de los porcentajes de recuperación obtenidos en aquéllas. Dicha vida media es difícil de estimar en laboratorio, porque este efecto de colmatación se ve muy disminuido en el campo.

4.3.1.8.- Conclusiones.

- Se ha puesto de manifiesto la necesidad de comprobar el comportamiento de las diferentes cápsulas de succión antes de su empleo experimental en campo. Especial importancia tienen estos controles en las cápsulas de cerámica “industrial”, que pueden tener distintas características de unos lotes a otros (e incluso de unas a otras de un mismo lote), debido a diferencias en el material de cerámica utilizado y en el grosor de las paredes, una de las razones que se invocan para explicar las diferencias de rendimientos obtenidos por otros autores. Además, en ensayos de succión en laboratorio, estudiando distintos lotes, se han detectado entre ellos diferencias importantes de permeabilidad, posiblemente debidas a falta de homogeneidad en los grosores de las paredes.

- Se ha comprobado el pernicioso efecto que sobre los rendimientos de recuperación ejerce la colmatación de los poros por los sólidos en suspensión que aportaron las aguas residuales urbanas utilizadas en laboratorio. Este fenómeno podría explicar, entre otros, los diferentes valores de recuperación obtenidos con las cápsulas de cerámica “industrial”, respecto a los de otros autores, en lo que se refiere a nitratos, DBO_5 y DQO, entre otras determinaciones.

- En general, las determinaciones bacteriológicas realizadas proporcionaron porcentajes de recuperación muy bajos con las cápsulas de mayor tamaño de poro (3 y 2 micras). Los rendimientos de recuperación fueron mayores cuando se trabajó con aguas residuales diluidas, con menor concentración en sólidos en suspensión; en estas condiciones se obtuvieron unos

rendimientos altos en los análisis de las bacterias aerobias con las cápsulas de cerámica “científica”, si bien queda la duda sobre posibles crecimientos poblacionales en el interior de éstas.

- A este respecto, se ha constatado una alta cinética poblacional de los grupos bacterianos estudiados, tanto en el interior de cápsulas cerámicas como en el exterior, y todo ello bajo condiciones ambientales controladas; ello ha dificultado la correcta interpretación de los resultados obtenidos. Por todo ello, cabe concluir que, en principio, y en condiciones de laboratorio, las cápsulas de succión estudiadas no son idóneas para realizar estudios microbiológicos. Falta realizar los pertinentes estudios de campo, donde las aguas residuales filtradas, con menores cargas orgánicas y sin sólidos en suspensión, pueden deparar cambios significativos. En cualquier caso, no se desprecian los resultados orientativos que han sido obtenidos en laboratorio, y cuyas posibles aplicaciones están aún por analizar.

- Con la mayor parte de los constituyentes habituales del agua, se ha constatado un excelente comportamiento de las cápsulas de teflón y de cerámica “científica”. Las cápsulas de cerámica “industrial” arrojaron resultados más dispares, y muy diferentes antes y después de sumergirlas en aguas residuales con alto contenido en sólidos en suspensión; este tipo de cápsulas (con un tamaño de poro de aproximadamente 0,4 micras) mostraron un aceptable rendimiento al principio, que bajó después de forma sensible, posiblemente por colmatación de los poros, tras realizar los ensayos con aguas residuales. En campo es previsible que el rendimiento sea más estable con el tiempo, si bien se llama la atención sobre la vida media de este tipo de cápsulas de bajo tamaño de poro.

En el caso de los estudios microbiológicos, todos esos factores limitan la utilización de las cápsulas cerámicas o de teflón, en principio, a estudios sólo orientativos, aunque es de esperar ulteriores investigaciones en esta líneas faciliten datos más concretos al respecto.

4.3.2.- Ensayo con trazador (verano).

En numerosos estudios se ha utilizado la humedad, u otros trazadores físicos o químicos, para el estudio de la hidrodinámica de la zona no saturada (Topp & Davis, 1982; Allison, 1987; Martínez Fernández, 1990; Araguás & López Vera, 1995; Giráldez & Laguna, 1995; López & Giráldez, 1995).

En este trabajo, como se ha comentado en el capítulo 3.- Material y Métodos, se realizó una experiencia de trazado químico (ión bromuro) y físico (humedad y temperatura del suelo), con el fin de estudiar el flujo de agua de infiltración a través de la zona no saturada.

4.3.2.1.- Evolución de los parámetros ambientales.

Durante 19 días se controlaron los parámetros ambientales: temperatura del suelo, evaporación, precipitación, temperatura, humedad, velocidad y dirección del viento. Como trazador físico de apoyo a las medidas de humedad, se controló la temperatura del suelo en superficie, a 20 y a 34 cm de profundidad; lamentablemente, no se dispuso de sensores para extender la investigación a mayores profundidades.

En la **figura 109** se muestra la evolución de las temperaturas obtenidas. Como es lógico, la correspondiente a la superficie del suelo mostró una gran variabilidad, en dependencia directa con la temperatura ambiente (**figura 110**). Por el contrario, la evolución de las temperaturas a 20 y 34 cm de profundidad fue muy similar y reflejó una relativa homotermia, en cuyas variaciones se detectaron bien los procesos de infiltración de las aguas de riego aplicadas. Con una temperatura de base del suelo a esas profundidades de unos 24 a 25°C, los episodios de recarga la hicieron descender hasta 20-21°C, al poseer las aguas de riego una temperatura inferior, del orden de 16.5°C.

En la **figura 110** se muestra la evolución de la temperatura y humedad del aire.

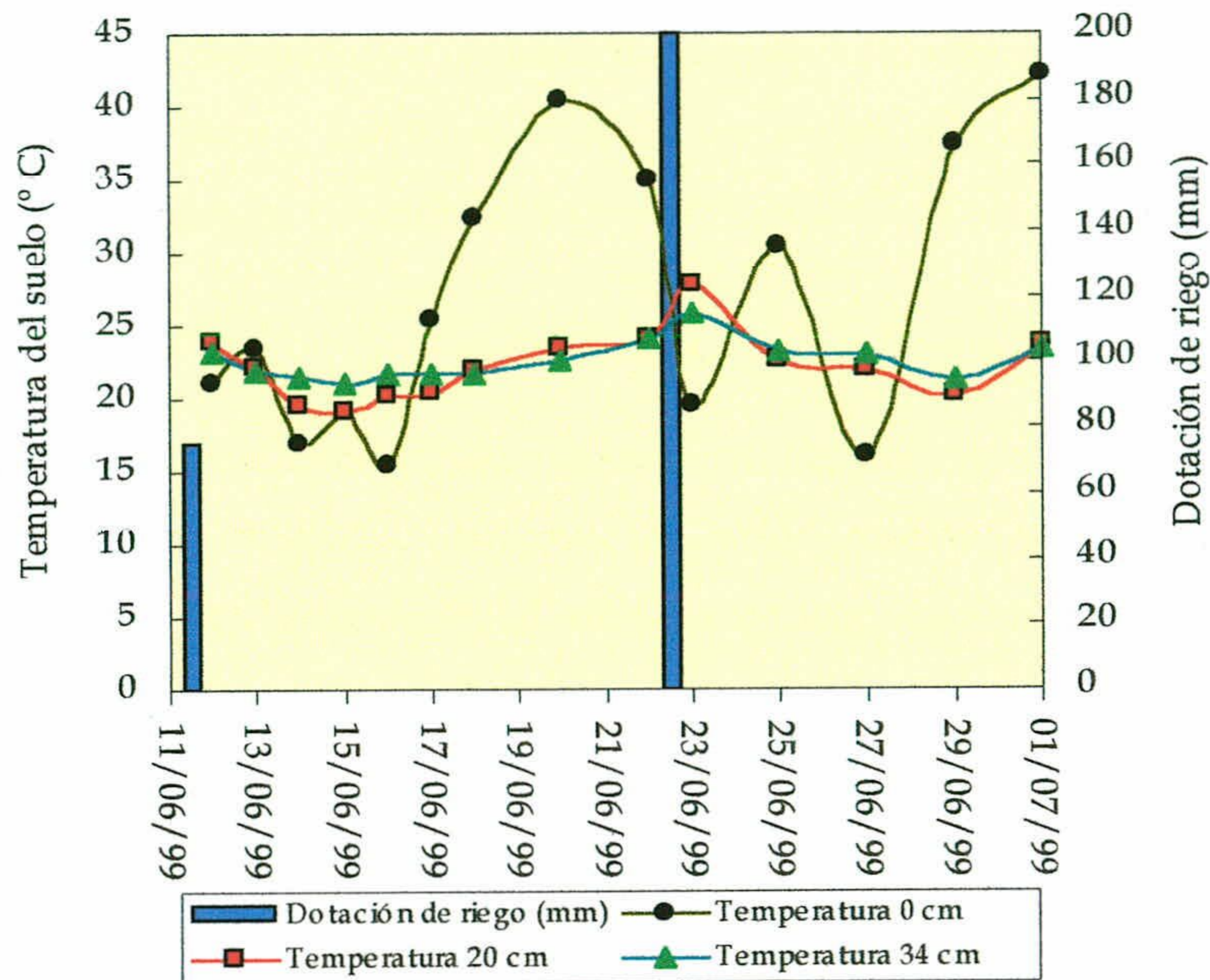


Figura 109.- Evolución de la temperatura de la zona no saturada en superficie, a 20 y 34 cm de profundidad (medidas a la misma hora del día) y dosis de agua aplicadas

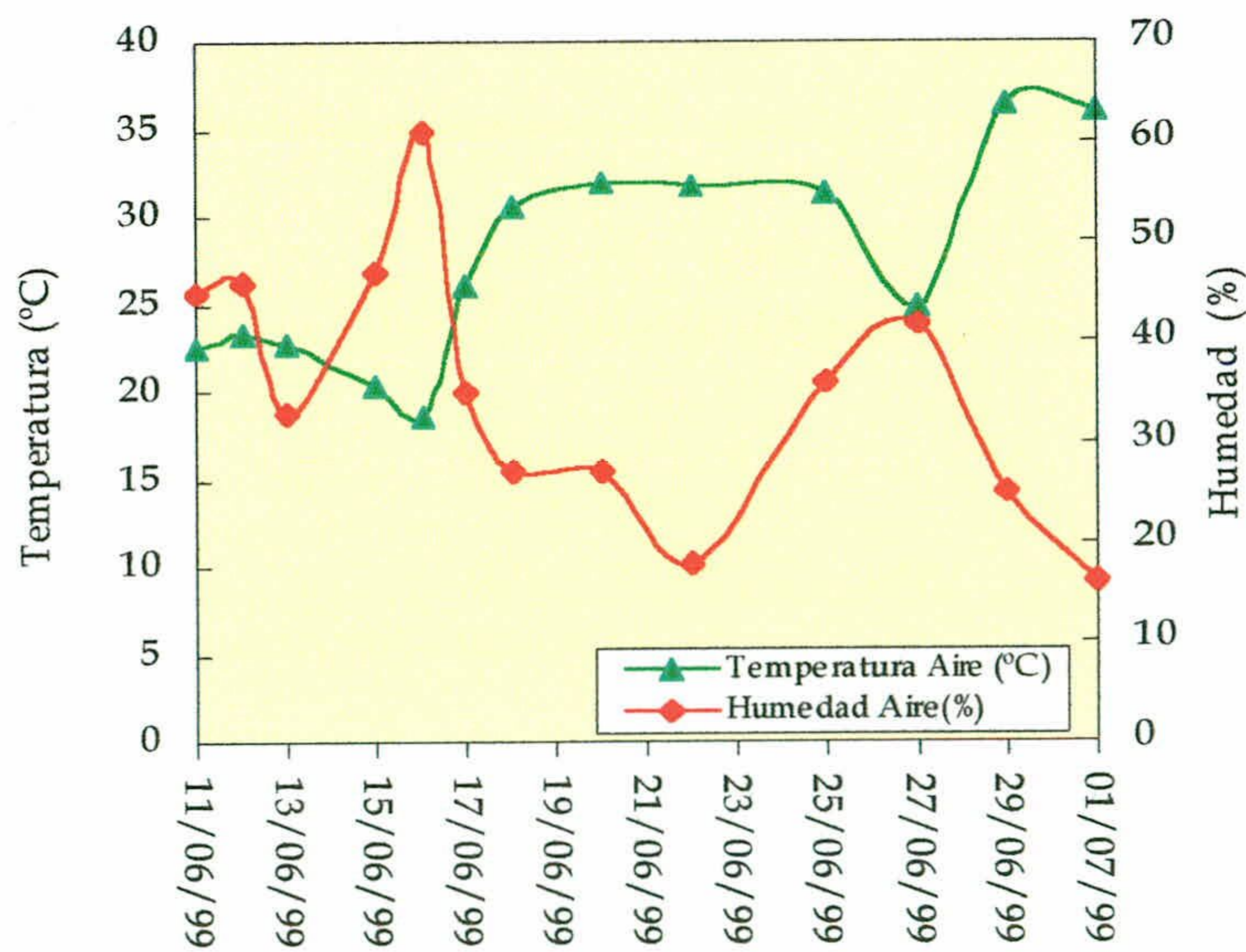


Figura 110.- Evolución de la temperatura y humedad del aire

En la **figura 111** se muestra la evolución de la evaporación diaria y acumulada, medida en tanque. Como puede observarse, la evaporación total fue muy elevada, de 140 mm en 19 días, equivalente a una tasa media de 7 (mm/día). Durante ese periodo, al principio del verano de 1999, las condiciones de temperatura y humedad ambiente fueron muy proclives a una alta evaporación, con valores medios diarios en torno a 26°C y 36 %, respectivamente. No obstante, durante los días de control no se registraron eventos de viento acusado, sólo episodios de brisas de unos 5 (m/s) de velocidad y dirección principal N140.

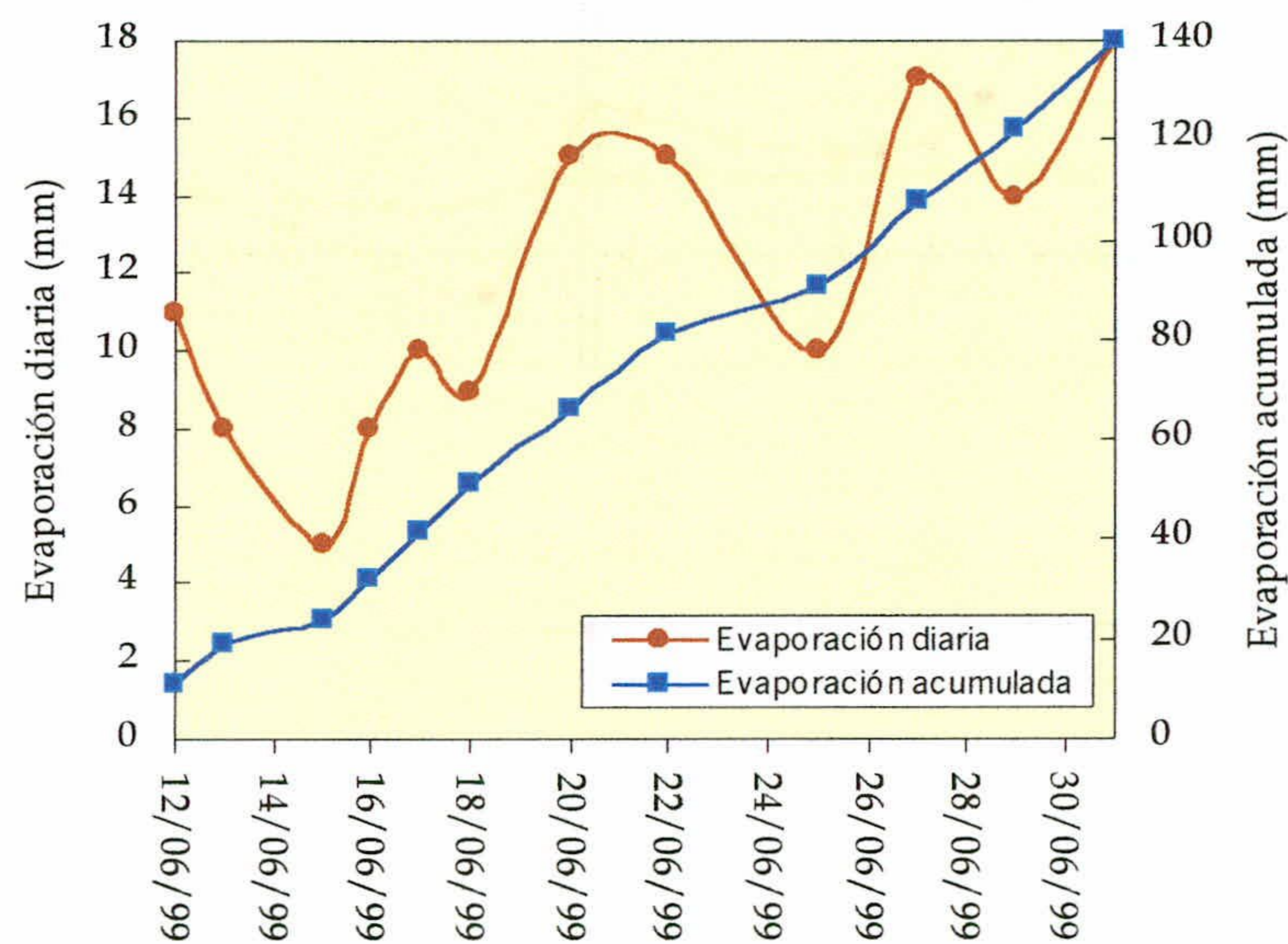


Figura 111.- Evolución de la evaporación diaria y acumulada, medida en tanque

En la **figura 112** se muestra la evolución de la humedad (orientativa) de la zona no saturada a 25, 75 y 150 cm de profundidad, junto a los riegos y dosis de agua aplicadas. La evolución de la humedad a 25 cm de profundidad reflejó bien los dos riegos efectuados, que apenas se dejaron notar en los sensores situados a 75 y 150 cm de profundidad. Los controles de humedad en laboratorio y campo realizados con anterioridad a este trabajo, como calibración de los sensores, habían mostrado un aceptable comportamiento de éstos en los periodos de humedecimiento, pero no así en los de secado; en éstos últimos se evidenció una mayor inercia en la pérdida de humedad de la porcelana porosa de los sensores frente a la del suelo; este efecto también se puso de manifiesto en esta experiencia y, en especial, en la segunda curva de secado detectada por el sensor de 25 cm de profundidad.

Las humedades medidas antes del inicio de la experiencia y al final de la experiencia, a 25, 75 y 150 cm de profundidad, fueron muy similares (tabla 44).

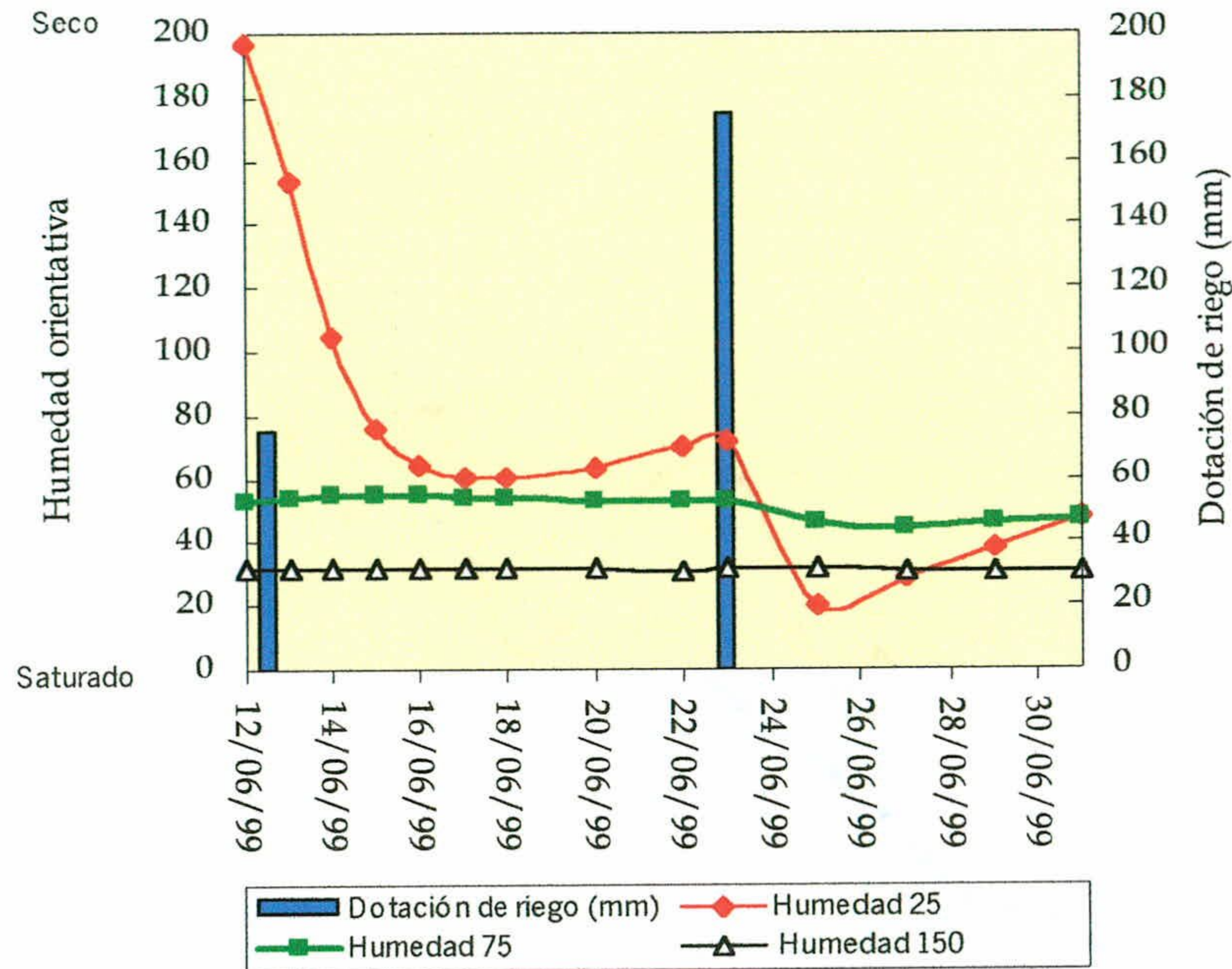


Figura 112.- Evolución de la humedad de la ZNS estudiada, a 25, 75 y 150 cm de profundidad, y dosis de agua aplicadas. Los sensores de humedad fueron de tipo resistivo, por lo que la escala de valores es sólo orientativa (200=seco, 80= casi seco, 0=saturado).

Tabla 44.- Humedades del suelo obtenidas antes y al final del ensayo de trazador.

Profundidad (cm)	25	75	150
Humedad del suelo antes del inicio del ensayo (%)	4.19	10.10	15.98
Humedad del suelo al final del ensayo (%)	4.44	10.91	15.37

4.3.2.2.- Experiencia con trazador químico.

Por lo que respecta a la experiencia de trazado con ion bromuro, antes del inicio de la experiencia se realizaron los pertinentes estudios de retención-liberación en laboratorio, que fueron plenamente satisfactorios con las cápsulas de cerámica “industrial” utilizadas, de procedencia valenciana, según se muestra en la figura 113.

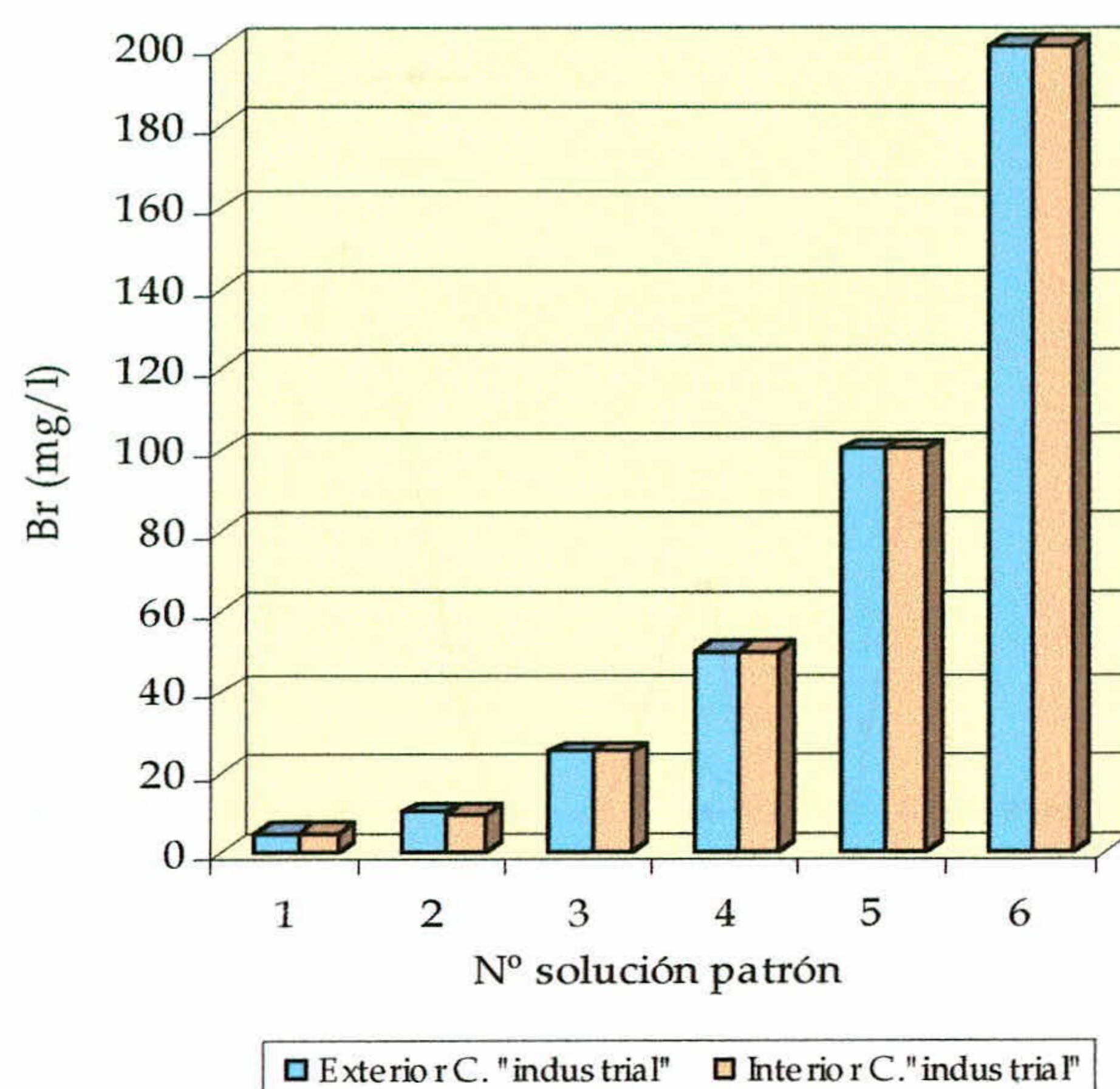


Figura 113.- Análisis de distintas concentraciones patrón de ion bromuro del exterior e interior de una cápsula de cerámica “industrial”, de procedencia valenciana.

Una vez aplicado el primer riego, se aplicó vacío y se obtuvieron a los dos días muestras de agua intersticial de 25 y 150 cm de profundidad, con ausencia a 75 cm de profundidad (**figura 114**). Las concentraciones medidas fueron de 0.94 y 1.84 mg/l, respectivamente. Las bajas concentraciones obtenidas y el rápido flujo hasta 150 cm de profundidad evidencian que existió flujo preferencial rápido, posiblemente a través de grietas de desecación existentes entre el “encofrado” arcilloso de los tubos de PVC y el suelo; éste estaba extremadamente seco al inicio de la experiencia, y no fue humedecido con el propósito de no alterar las condiciones de partida del ensayo. A los 6 días volvió a recolectarse agua a 25 y 150 cm de profundidad, y se obtuvieron valores de 0 y 5.73 mg/l, respectivamente, que se atribuyeron nuevamente a flujos preferenciales, única posibilidad de justificar, además, la ausencia de ion bromuro a 25 cm de profundidad; no había agua tampoco en este caso, ni pérdida de vacío, a 75 cm de profundidad.

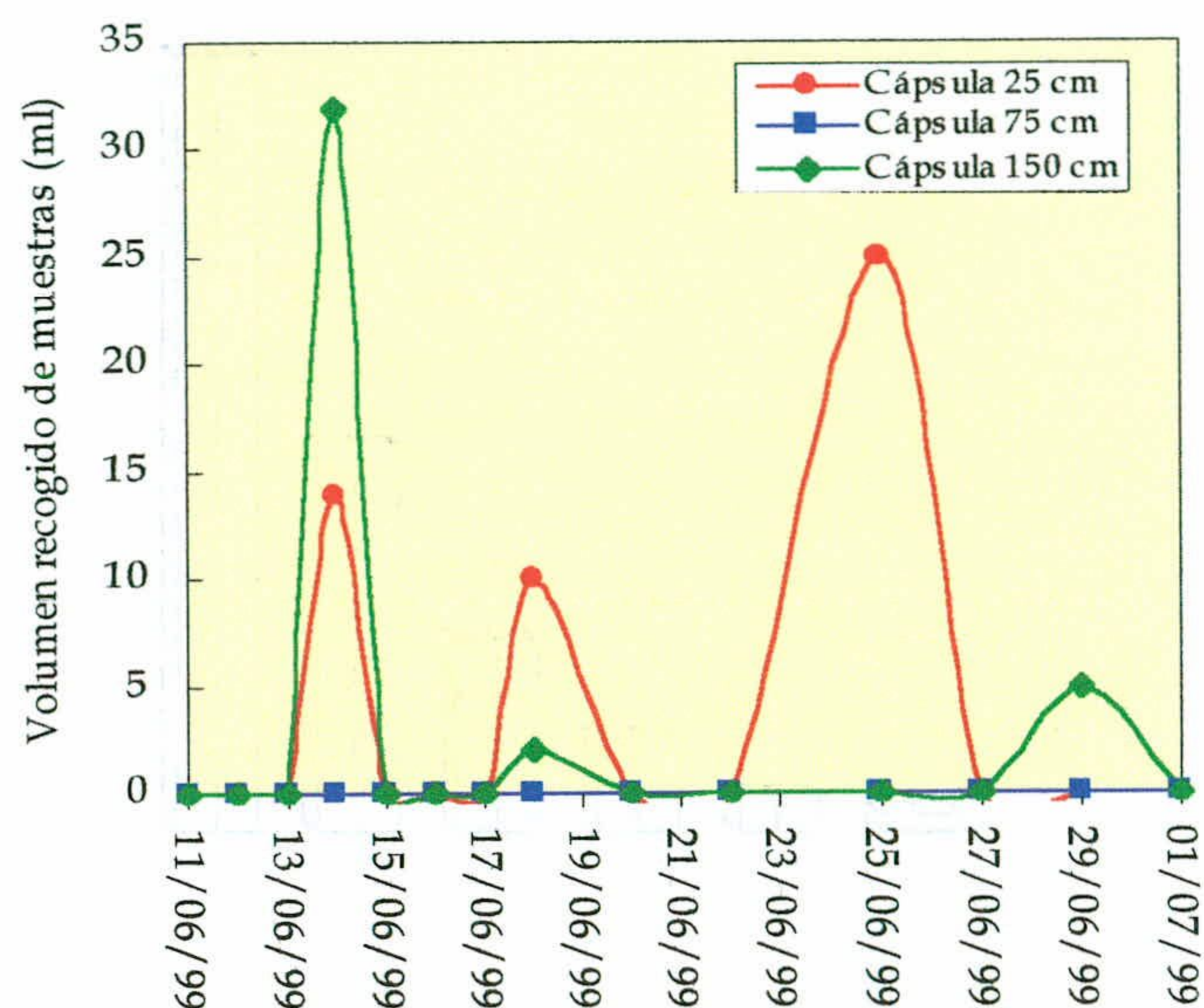


Figura 114.- Variación de la evolución de los volúmenes recogidos durante el ensayo.

A los 13 días del primer riego, y, por tanto, dos días después del segundo (175 mm/2 horas), sólo se pudo obtener agua de la cápsula de 25 cm, con una concentración de ion bromuro de 21.32 mg/l, lo que indica que la mayor parte del trazador estaba aún contenida en el horizonte más superficial del suelo. Este mayor valor de la concentración y la ausencia de muestra, sin pérdida de vacío, a 150 cm de profundidad fueron indicativas del posible cierre de las grietas de desecación utilizadas como vías de circulación preferencial, lo que estaría de acuerdo con el hecho de que ni los sensores de humedad ni las determinaciones de humedad realizadas detectaron apenas incremento de humedad a esa profundidad.

Para confirmar el avance del ion bromuro en la ZNS, a los 19 días del comienzo de la experiencia (9 días después del segundo riego), una vez comprobada la estabilización o disminución de la humedad, se tomaron muestras de suelo a 25, 75 y 150 cm de profundidad, con las siguientes concentraciones: 3.56, 0.83 y 0.09 mg/100 g de suelo seco, respectivamente. En la **figura 115** se presentan los resultados obtenidos. La curva exponencial decreciente de concentración-profundidad obtenida confirmaría el mínimo flujo producido, con ausencia de recarga, aspecto ya evidenciado por los perfiles y medidas de humedad realizadas. El cálculo del bromuro contenido en el suelo hasta 150 cm de profundidad arrojó un valor sensiblemente similar al aplicado en el ensayo de trazado; según la curva obtenida, aproximadamente el 50 % del bromuro aportado estaría contenido en los primeros 30 cm del suelo.

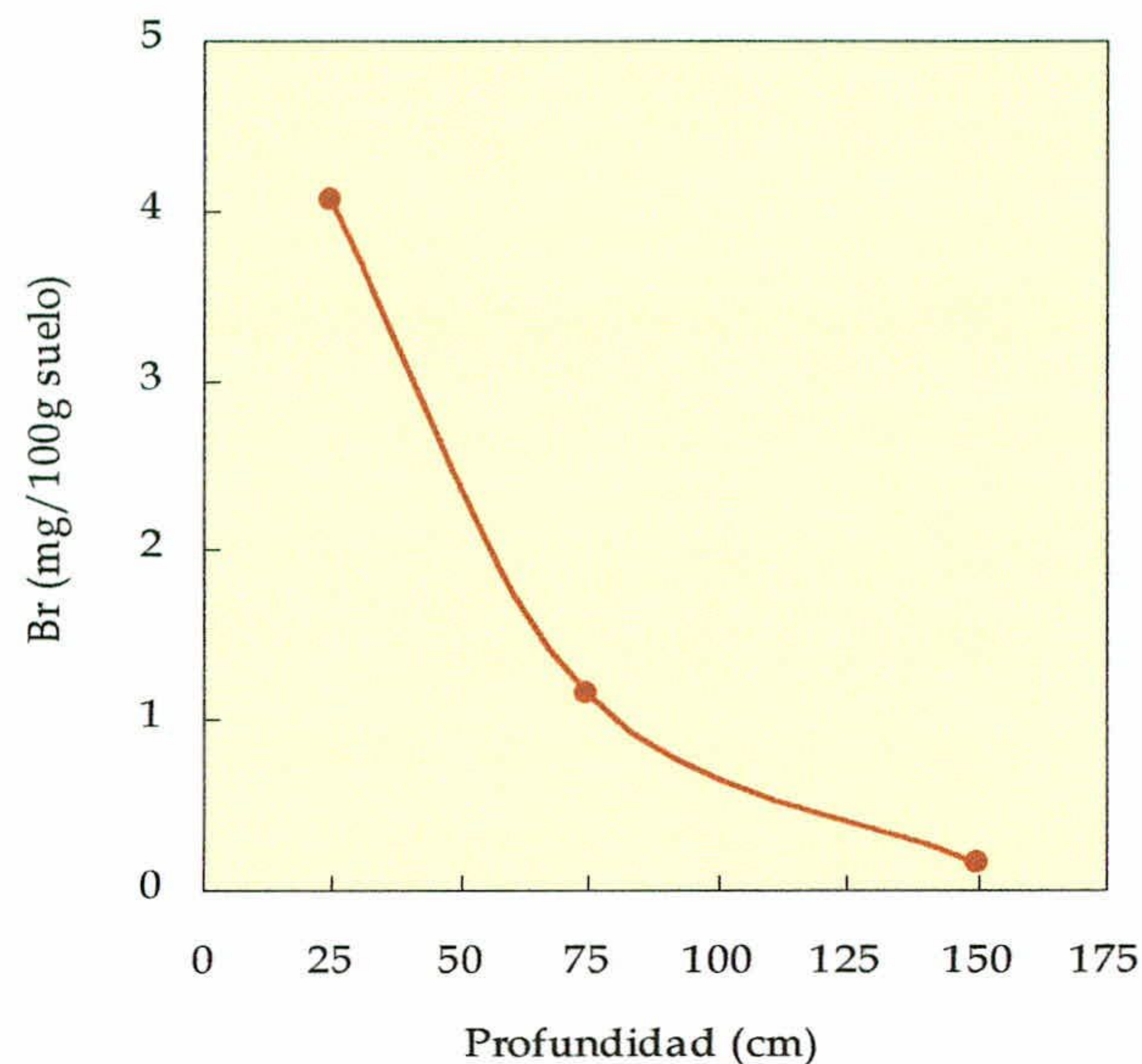


Figura 115.- Concentración de ion bromuro en muestras de suelo, a 25, 75 y 150 cm de profundidad, a los 19 días de la aplicación

4.3.2.3.- Conclusiones.

Los ensayos de recuperación de ion bromuro realizados en laboratorio con cápsulas cerámicas “industriales” de procedencia valenciana dieron resultados excelentes, incluso con muy diferentes concentraciones patrón. Sin embargo, la experiencia de trazado en campo no proporcionó resultados satisfactorios, sobre todo porque el número de muestras de agua intersticial obtenidas no fue representativo. Ello se debió, fundamentalmente, a una insuficiente rehumidificación del suelo con las dotaciones de riego aplicadas. Mejor y mayor información ofrecieron los análisis de ion bromuro en las muestras de suelo, que mostraron una curva exponencial decreciente con la profundidad, con ligerísimo avance del ion bromuro hasta 150 cm de profundidad, lo que confirma una mínima progresión del frente de infiltración. El bromuro contenido en el suelo hasta 150 cm de profundidad fue prácticamente equivalente al aplicado al principio de la experiencia de trazado.

Se detectaron flujos preferenciales en los tomamuestras instalados, posiblemente a través de grietas de desecación entre el “encofrado” arcilloso y el suelo, ya que éste estaba muy seco y no se humedeció antes del ensayo de trazado.

Mayor (más cómoda y rápida) información proporcionaron los perfiles y medidas de humedad del suelo, cuya evolución a 25, 75 y a 150 cm de profundidad, así como las medidas al inicio y final de la experiencia, indicaron un mínimo avance de la infiltración, con ausencia de recarga efectiva. La mayor parte del agua se evapotranspiró y sólo una mínima parte se infiltró, restituyendo la humedad hasta una profundidad próxima a los 150 cm de profundidad.

Los sensores de humedad, de tipo resistivo, marcaron de forma aceptable la curva de humedecimiento del suelo, pero no así la de secado, debido a la mayor inercia en la pérdida de humedad del material cerámico poroso de los sensores en comparación con la del suelo. La evolución de la temperatura del suelo a 20 y 34 cm de profundidad, también aportó información de interés, puesto que se detectó los dos frentes de infiltración provocados por los riegos a esas profundidades. La disponibilidad de sensores a profundidades más elevadas, y un mayor contraste entre la temperatura de las aguas de riego y la del suelo (de unos 8°C en el caso estudiado), hubiera aportado mayor información, complementaria a la suministrada por la evolución de humedad.

4.3.3.- Ensayo con trazador (invierno)

Habida cuenta que los resultados de la experiencia de trazador químico citada en el apartado anterior, realizada en verano de 99, fueron poco satisfactorios, debido, probablemente, a una insuficiente rehumidificación del suelo con las dotaciones de riego aplicadas y a la existencia de flujos preferenciales detectados en los tomamuestras instalados, se realizó una segunda experiencia de trazador durante aproximadamente un mes (25 de Enero hasta el 22 de febrero de 2000); la dosis de ion bromuro aplicada fue de 10 g/ m² y la dotación de riego (**figura 116**) fue de 470 mm, 190 de ellos recibidos en un periodo de 5 días (dos semanas antes del comienzo de ensayo (38 mm/día). El riego, por lo tanto, se limitó durante el muestreo a unos 20 mm diarios, aunque los primeros dos días el suelo recogió 40 mm/día.

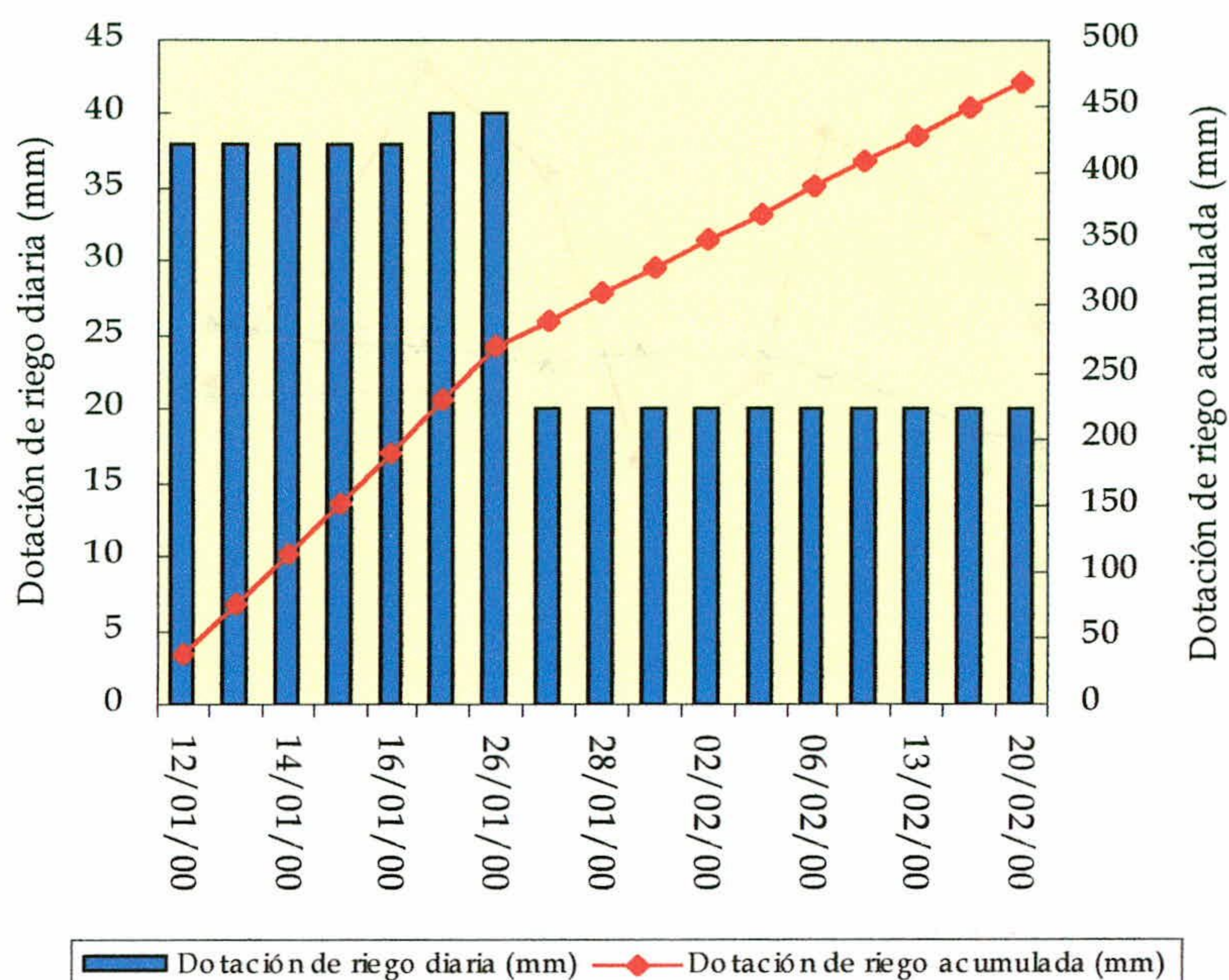


Figura 116.- Evolución de las dotaciones de riego durante el ensayo.

4.3.3.1- Evolución de los parámetros ambientales:

La evolución de la temperatura en superficie, a 20, 34 y a 47 cm de profundidad se ha representado en la **figura 117**. La medida en superficie depende totalmente de la temperatura ambiental (**figura 118**); sin embargo, las medidas a 20, 34 y a 47 cm son muy similares entre sí y no indican con claridad la llegada del frente de humectación.

En lo que se refiere a la evaporación diaria y acumulada (**figura 119**), se observa que, como era de esperar, la evaporación total es en este caso menor que en el verano (52 mm en 26 días), equivalente a una tasa de 2 mm/día. Durante ese periodo se han medido unos valores medios de 15°C de temperatura y de 51% de humedad (**figura 118**).

En la **figura 120** se muestra la evolución de la humedad (orientativa) de la zona no saturada a 25, 75 y 150 cm de profundidad, junto a las dotaciones de riego aplicadas

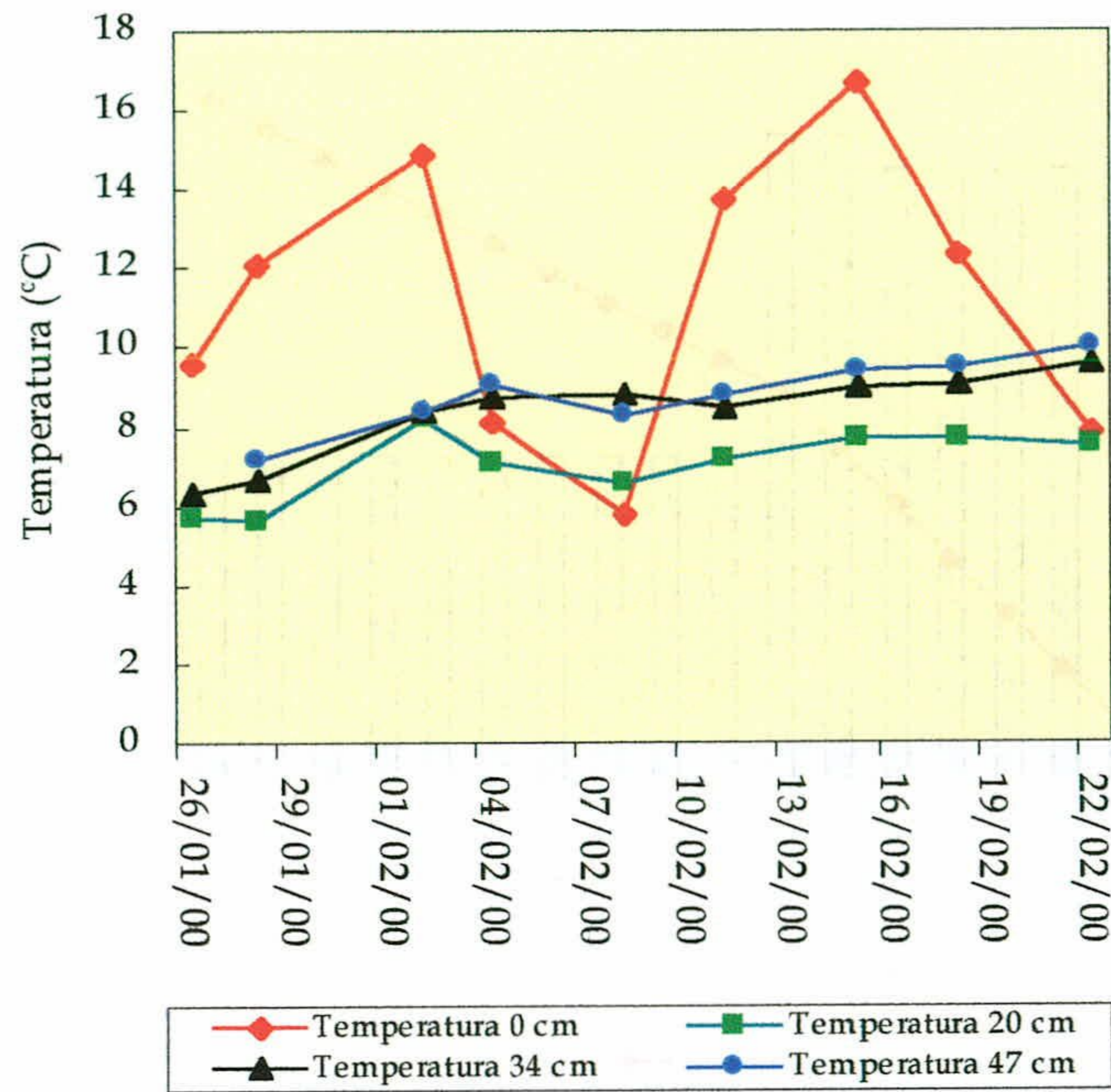


Figura 117.- Evolución de la temperatura de la ZNS en superficie, a 20, 34 y 47 cm de profundidad (medidas a la misma hora del día) y dosis de agua aplicadas

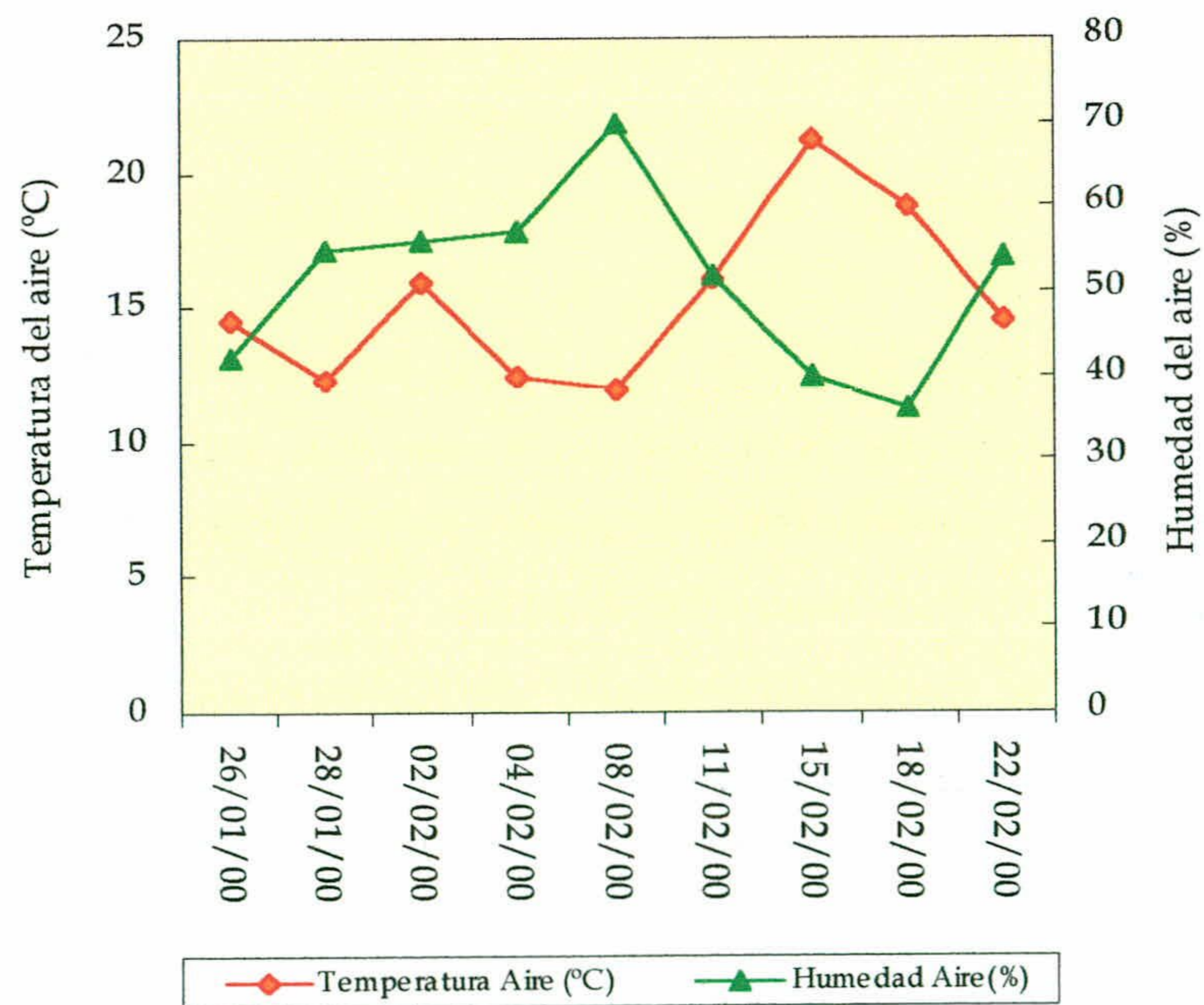


Figura 118.- Evolución de la temperatura y humedad del aire

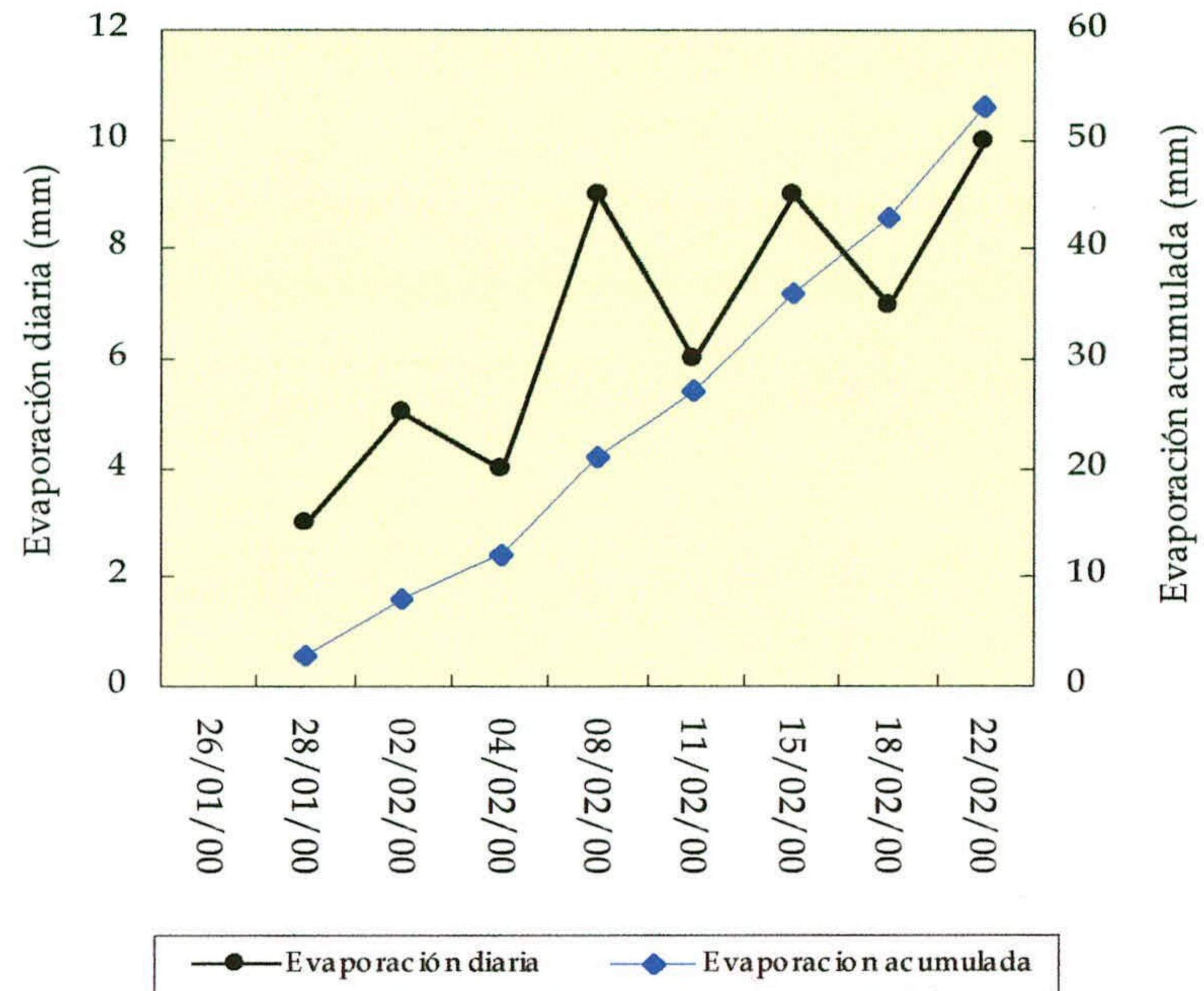


Figura 119.- Evolución de la evaporación diaria y acumulada, medida en tanque

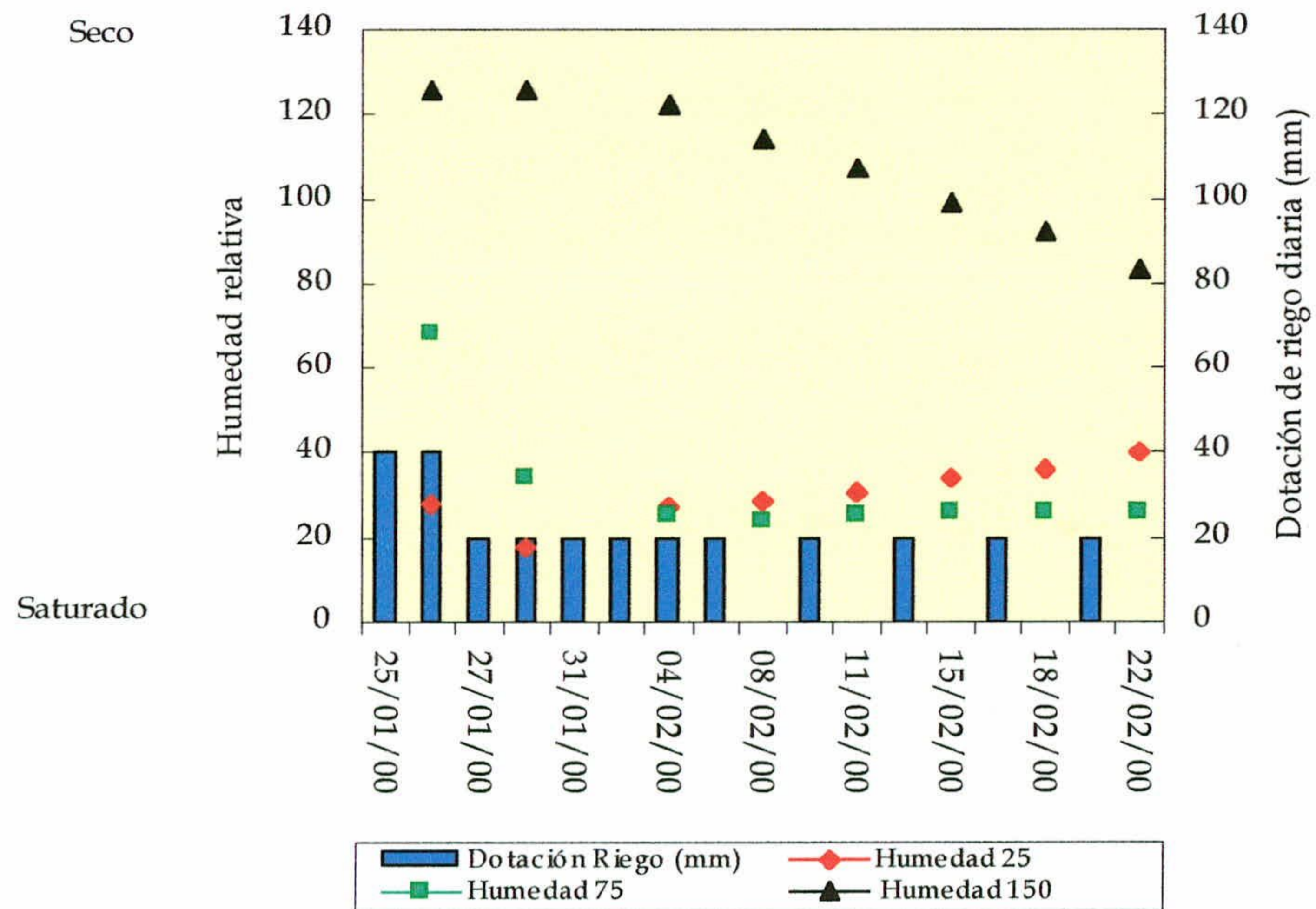


Figura 120.- Evolución de la humedad de la ZNS estudiada, a 25, 75 y 150 cm de profundidad, y dosis de agua aplicadas. Los sensores de humedad fueron de tipo resistivo, por lo que la escala de valores es sólo orientativa (200=seco, 80= casi seco, 0=saturado)

La evolución de la humedad a 75 cm y a 25 cm de profundidad durante la primera semana reflejó bien los riegos aplicados, sobre todo los de mayor dotación, que corresponden a los efectuados dos semanas antes del comienzo del ensayo; sin embargo, y como era de esperar, el frente de humectación se manifiesta a 150 cm de profundidad durante todo el periodo de duración del mismo, sin alcanzar un valor máximo, lo que podría ser debido a la duración insuficiente del ensayo.

Las medidas de humedad en el laboratorio confirman los resultados obtenidos a partir de los sensores instalados en el campo (**figura 121**)

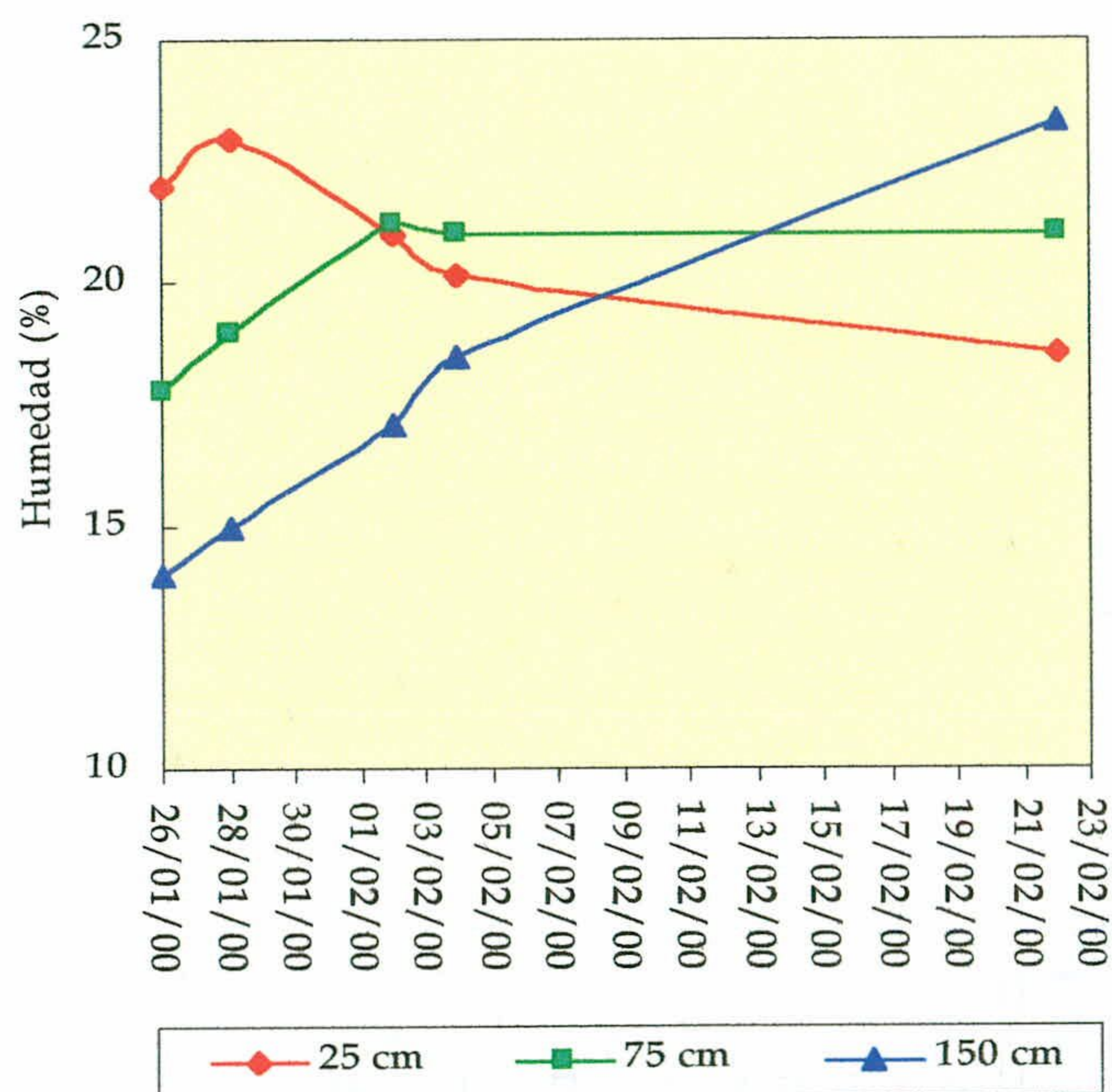


Figura 121.- Evolución de la humedad del suelo, medida en el laboratorio a 25, 75 y 150 cm de profundidad

4.3.3.2.- Experiencia con trazador químico.

Antes de efectuar este ensayo se determinó el contenido en bromuros, tanto en el agua intersticial obtenida en las muestras de suelo como en las muestras de agua recogidas por medio de las cápsulas de succión, y se comprobó que su concentración estaba por debajo del límite de detección del método analítico utilizado.

Al contrario de lo que ocurrió en la experiencia de trazador realizada en verano, en esta ocasión los tomamuestras mostraron un mejor funcionamiento, lo que parece indicar ausencia de flujos preferenciales.

En la **figura 122** se presenta la variación en el contenido de bromuros en las muestras de agua intersticial recogidas en las cápsulas, a lo largo del perfil de la zona no saturada estudiada.

Los valores obtenidos en la cápsula instalada a 25 cm de profundidad permiten apreciar que la concentración máxima registrada fue de 55 mg/l y se detectó al día siguiente de la aplicación del trazador; a partir de esta fecha el contenido de bromuro disminuyó progresivamente y se observó un segundo máximo, de menor cuantía que el anterior, pasados 13 días.

En la siguiente cápsula, a una profundidad de 75 cm, se observó una evolución del contenido en bromuro similar al anterior. El valor máximo registrado (45 mg/l) es menor que el alcanzado en la cápsula de 25 cm y se detectó a tres días del comienzo del ensayo. En los dos casos se ha observado la presencia del ion bromuro a las dos profundidades de 25 y 75 cm, con concentraciones de 16 y 9 mg/l, respectivamente.

Sin embargo, en la cápsula instalada a 150 cm no se han detectado concentraciones del ion bromuro en ningún momento a lo largo de los días de duración del ensayo.

La duración del periodo de control (un mes) no ha permitido establecer la evolución en el tramo final del periodo húmedo estudiado.

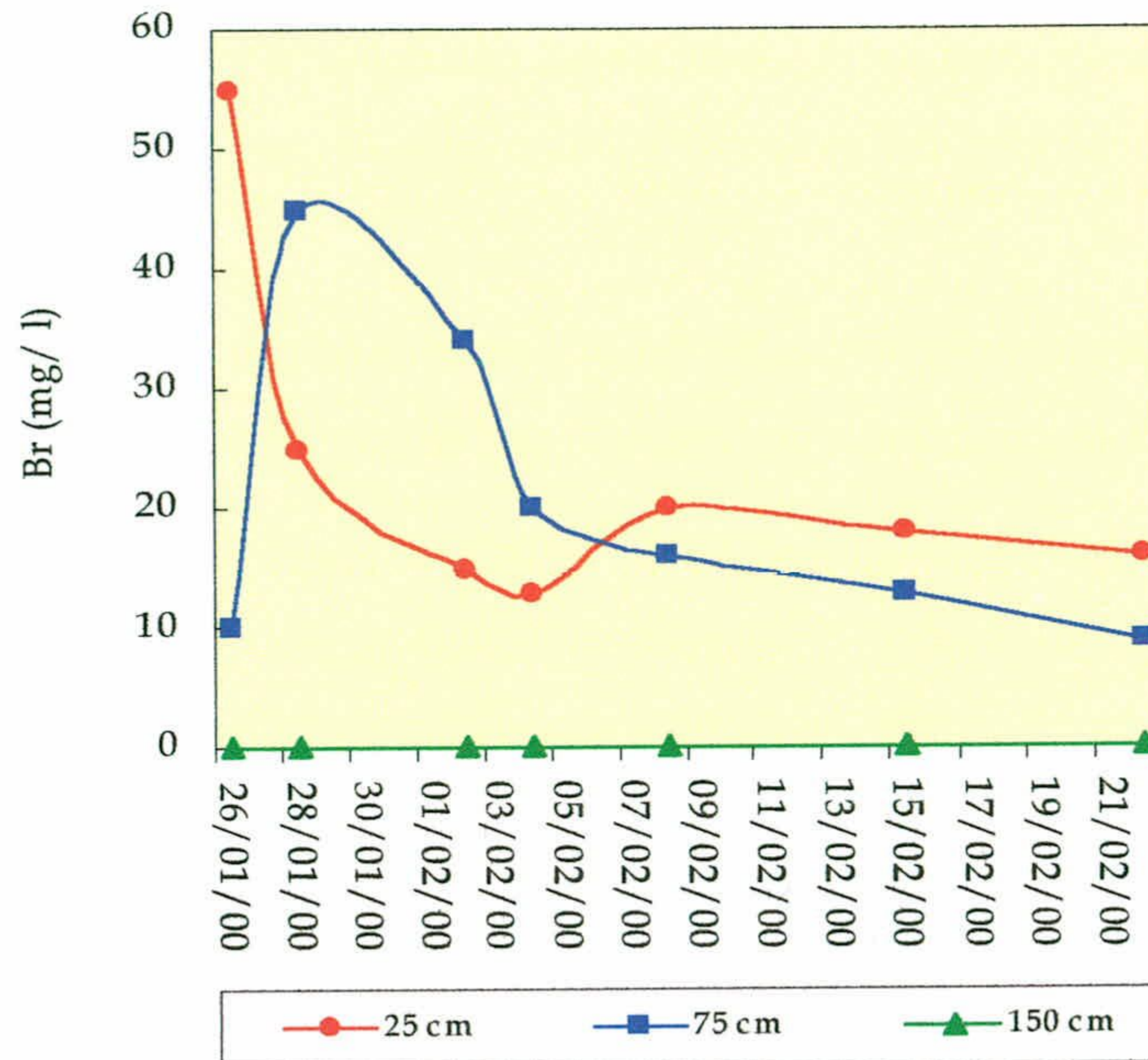


Figura 122.- Evolución del bromuro en las muestras de agua intersticial a diferentes profundidades

En la **figura 123** se presenta la variación en el contenido de bromuros en las muestras de suelo tomadas a las mismas profundidades que las de las cápsulas. Se confirma el avance del ion bromuro.

En las muestras tomadas a 25 cm de profundidad se detectó también un máximo de trazador al día siguiente de la aplicación; pasados unos 21 días, se detectó un segundo máximo, pero con una concentración menor.

En las muestras de suelo tomadas a 75 cm de profundidad, el valor máximo, de la concentración se detectó al tercer día de la aplicación del trazador, lo mismo que en las muestras intersticiales.

Las concentraciones determinadas en las muestras de suelo confirman que el comportamiento del trazador se corresponde con los resultados obtenidos de las muestras de agua intersticial.

Nueve días después de la aplicación del trazador, aparecieron concentraciones bajas de bromuro (aproximadamente 0.2 mg/l), sin que se detecte un máximo a 150 cm de profundidad, lo que podría ser debido, igual que en el caso de la humedad del suelo, al corto tiempo de duración del ensayo.

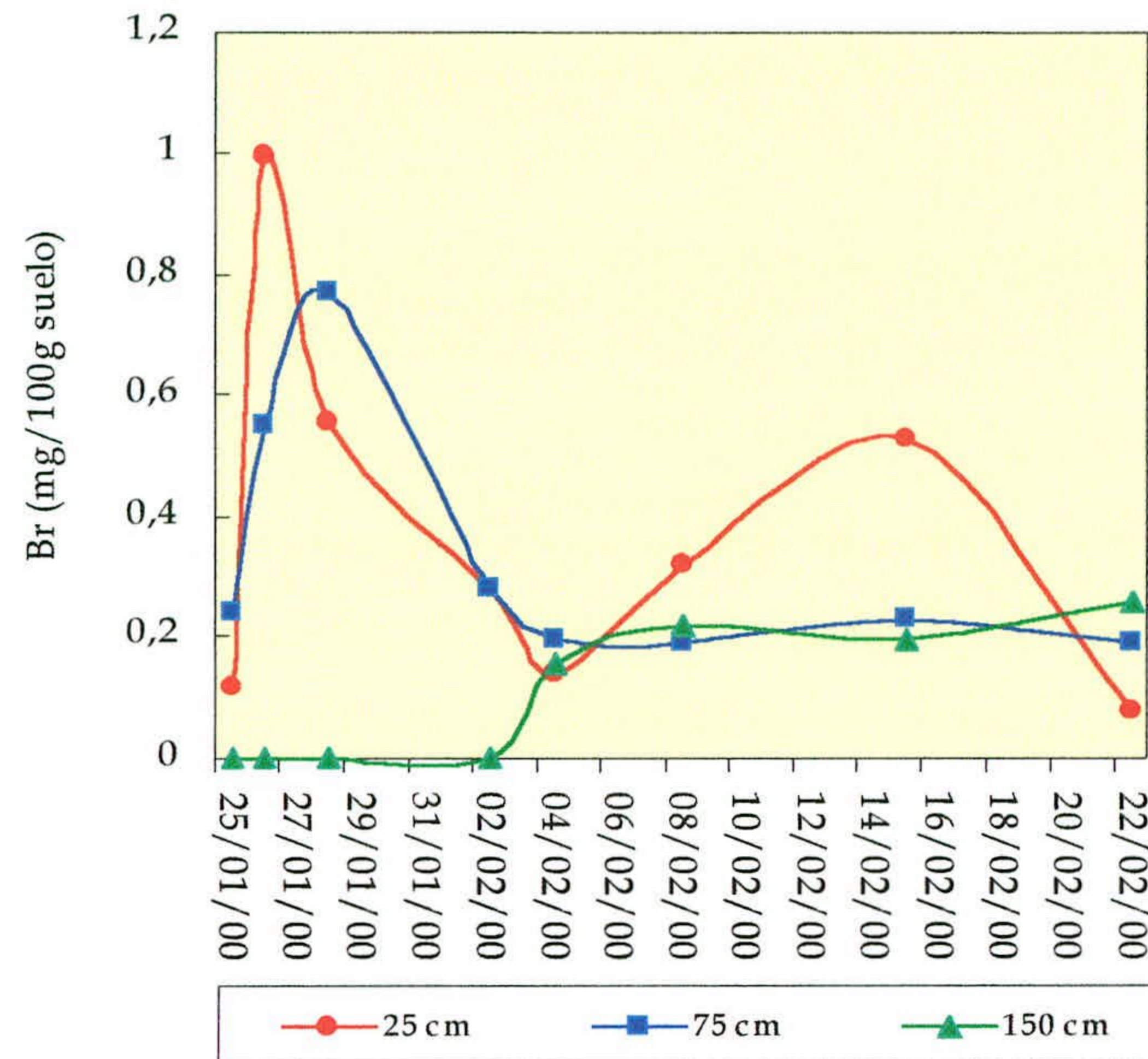


Figura 123.- Evolución del bromuro en las muestras de suelo a diferentes profundidades

A partir de estos datos, se ha calculado la velocidad de infiltración, cuyo valor es de 25 cm/día entre 0 y 75 cm de profundidad y de 12 cm/día entre 75 y 150 cm de profundidad. Estos valores obtenidos no coinciden con el de la permeabilidad medida en el laboratorio (3.8 cm/día), aunque hay que señalar que no se dispone del valor correspondiente a la concentración del bromuro en las muestras de agua intersticial tomadas en la cápsula instalada a 150 cm de profundidad, debido a que la duración del periodo de control del trazador (un mes) ha sido insuficiente para completar el ensayo.

4.3.3.3.- Conclusiones.

El ensayo de trazador realizado durante el invierno ha proporcionado más información que el que se había realizado durante el verano. En este segundo ensayo han tenido una importancia mucho menor los flujos preferenciales, lo que se evidenció con la obtención de un número representativo de muestras de agua intersticial.

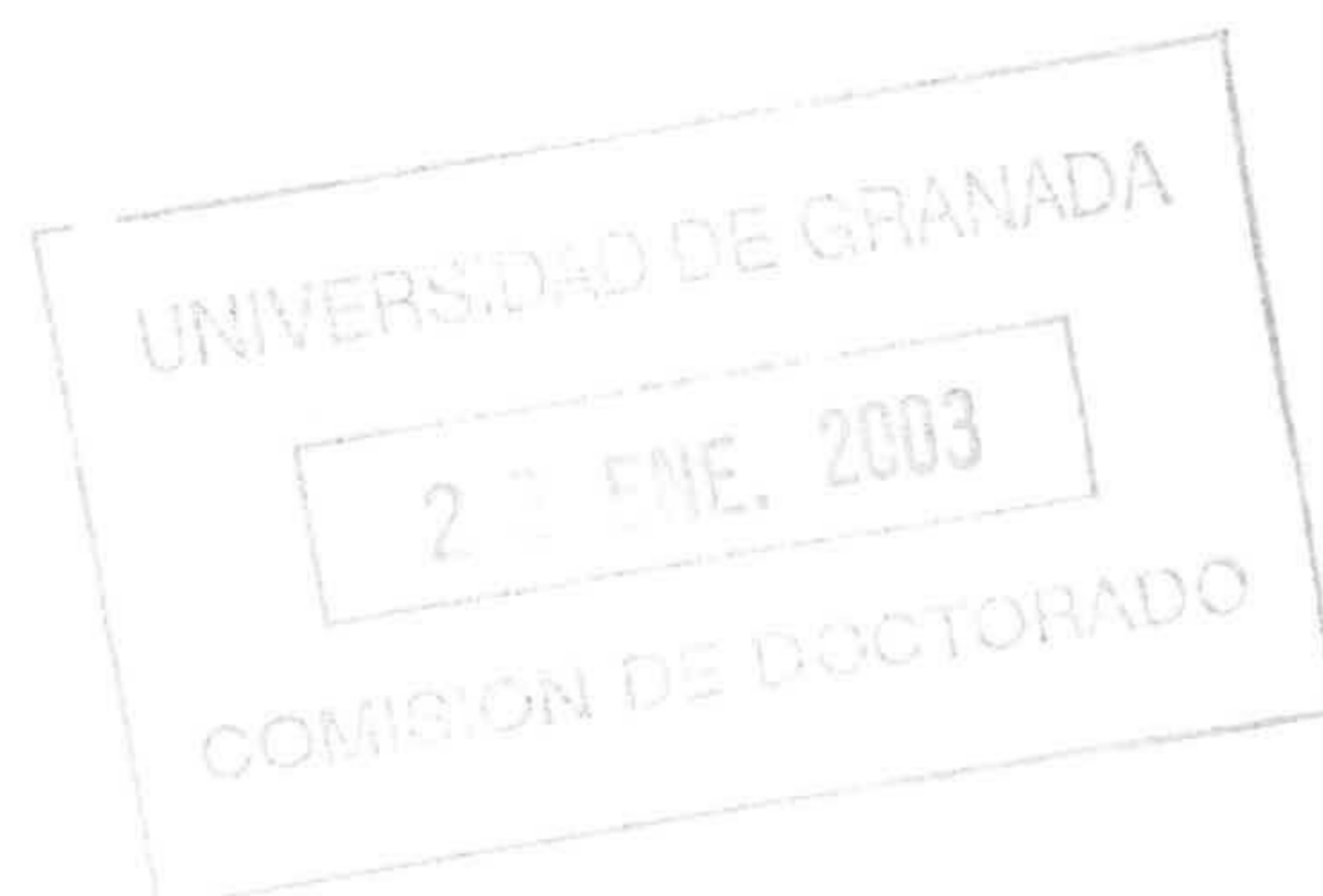
Los contenidos en bromuro en las muestras de agua intersticial tomadas en las cápsulas a diferentes profundidades, y los obtenidos del análisis del suelo, sugieren un avance rápido del ion

del ion bromuro, en comparación con el estimado a partir de la permeabilidad del suelo medida en el laboratorio.

En todo caso, hay que concluir también que la duración del ensayo (un mes) ha sido demasiado corta, puesto que ha resultado insuficiente para que se alcanzaran máximos de la humedad y del contenido en bromuros del agua intersticial.

La limitación del tiempo de duración del ensayo estuvo condicionada por factores ajenos, entre los que el principal fue la necesidad de evitar interferencias con otros ensayos programados en el marco de trabajo en curso de otros investigadores. Aunque sería necesario completar la labor realizada con nuevos datos experimentales al respecto, de forma provisional habría que admitir que los ensayos de campo han constituido una aportación relativamente modesta a los objetivos de esta investigación.

5.- RESUMEN Y CONCLUSIONES



5.1.- La reutilización de las aguas residuales depuradas para fines agrícolas constituye una práctica útil pero que entraña ciertos riesgos. Por una parte, la reutilización implica un indudable ahorro de agua, lo que es especialmente importante en áreas en las que son escasos los recursos hídricos, como ocurre en particular en el ámbito del clima mediterráneo. Pero, al mismo tiempo, esta reutilización puede llevar aparejado un riesgo sanitario para la salud pública, que incluye, además del peligro de la eventual contaminación por microorganismos, el derivado de la presencia de diversos compuestos químicos que pueden afectar negativamente, a largo plazo, a la salud humana y al sistema agua-suelo-cultivo.

En esta Memoria se pretende aportar información en esta última línea. Por ello, en este trabajo de investigación, se ha estudiado la dinámica de los iones amonio, potasio, fosfato, nitrato y sulfato, en un suelo de la Vega de Granada, mediante experiencias de laboratorio y de campo.

La selección de los iones estudiados se ha basado principalmente en la información disponible, aportada en trabajos de investigación previos de varios autores, que han puesto de manifiesto la existencia de diversos tipos de contaminación de las aguas subterráneas del acuífero de la Vega de Granada, atribuida en tales trabajos sobre todo al uso excesivo de fertilizantes y al riego con aguas residuales depuradas.

5.2.- Los estudios en el laboratorio se han estructurado de la siguiente manera:

En primer lugar se ha procedido a caracterizar el suelo estudiado, habida cuenta la influencia de las propiedades del suelo en los procesos de adsorción y de transporte. Para ello, se han determinado las características químicas del suelo (pH, materia orgánica, capacidad de cambio catiónico y contenido en aniones y cationes solubles y en nitrógeno total), y sus propiedades físicas (textura, porosidad, humedad y conductividad hidráulica).

En segundo lugar se ha abordado el estudio de la cinética de adsorción, con objeto de determinar los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio entre los diferentes solutos estudiados y el suelo de la Vega.

Por otra parte, para caracterizar el proceso de adsorción de los solutos en el suelo estudiado, se ha investigado el equilibrio de adsorción correspondiente a cada uno de ellos, lo que ha

permitido obtener las isothermas de los diferentes solutos, que se han ajustado a los modelos de Langmuir, Freundlich y lineal. Tanto en el estudio de cinética como en el de equilibrio de adsorción, se ha utilizado la técnica experimental denominada “batch” (o en tanque discontinuo).

Finalmente, se han estudiado también el transporte y la adsorción de los solutos mediante experiencias en columna (flujo continuo). Para ello, se ha utilizado un equipo de recogida de fracciones y se han ensayado diferentes condiciones operativas (lecho saturado y no saturado). Se ha estudiado la adsorción y desorción de cada soluto por separado, para concluir con un ensayo con agua residual que contiene todos los solutos estudiados. Las curvas de rotura obtenidas se han ajustado a un modelo de dos regiones.

5.3.- A la vista de los resultados obtenidos en el laboratorio, se ha estudiado el efecto de riego con agua residual sobre el suelo en el campo, para lo que se han realizado varios ensayos en una parcela experimental situada en la Vega de Granada. Las muestras de agua intersticial se han obtenido utilizando tres tipos de cápsulas (teflón, cerámica denominada “industrial” y cerámica denominada “científica”). Como paso previo a su instalación en las parcelas, se caracterizaron dichas cápsulas, con el fin de establecer su idoneidad en un gran número de determinaciones analíticas.

Se ha realizado un ensayo de trazador en verano y, vistos los resultados no satisfactorios alcanzados, debidos a flujos preferenciales, se ha repetido el ensayo en invierno con el fin de trabajar en diferentes condiciones de humedad del suelo. Finalmente, se ha realizado un ensayo de riego con agua residual.

5.4.- La metodología utilizada demostró una gran concordancia entre los resultados obtenidos en las experiencias en discontinuo (“batch”), los ensayos en flujo continuo (“columna”) y los valores del ajuste del modelo bizonal.

Los datos obtenidos de las experiencias en “batch”, en el caso de fenómenos de adsorción lineal, permiten una descripción precisa del fenómeno, por lo que, en esos casos, se puede prescindir de las experiencias en columnas, que son más laboriosas.

Los datos generados de las experiencias en columna en las diferentes condiciones ensayadas son muy repetitivos, a pesar de que el sistema utilizado no ha sido el de detección continua, sino el de recogida de fracciones.

La utilización de columnas de pequeñas dimensiones no parece disminuir la fiabilidad de los resultados, ya que son muy similares los obtenidos en ensayos en continuo y en discontinuo.

Los resultados obtenidos del estudio del fenómeno de adsorción en condiciones saturadas han sido muy similares, en todos los casos, a los obtenidos en condiciones insaturadas. Por esta razón se pueden evitar las complicaciones derivadas de la necesidad de un equipamiento más complejo para trabajar en condiciones insaturadas y de la frecuente aparición de flujos preferenciales en tales condiciones.

En general, en el proceso de adsorción-desorción se observa un fenómeno de cola, que es debido probablemente a fenómenos de histéresis.

5.5.- El estudio en el suelo de la Vega de Granada de la adsorción y transporte del amonio en ausencia de otros cationes, mediante ensayos cinéticos, ensayos en tanque, experiencias en columna y modelo bizonal, ha puesto de manifiesto:

- La instantaneidad de la reacción del amonio con el suelo estudiado.
- La linealidad del proceso de adsorción del amonio en el suelo de la Vega.
- La elevada capacidad del suelo estudiado para fijar el amonio (el coeficiente de retención es de $R= 15$), lo que está relacionado con las características del suelo estudiado, principalmente con el porcentaje y tipo de arcillas, y, en segundo lugar, con las cargas negativas que adquieren, al pH del suelo, los compuestos minerales y orgánicos del mismo.

De ello se deduce que, en principio, si se producen aportes de amonio al suelo, una buena parte de tales aportes se quedaría fijada en el mismo. Sin embargo, los estudios de desorción con agua destilada revelan que el proceso es reversible, por lo que un elevado porcentaje (88%) del amonio previamente fijado es fácilmente arrastrado por lixiviación.

5.6.- El estudio de adsorción del potasio en el suelo de la Vega ha puesto de manifiesto:

- La no-instantaneidad del proceso.
- La alta afinidad del suelo estudiado por el potasio (el valor de retención, $R=47$, es mucho más elevado que el del amonio), lo que se relaciona con el tipo de arcillas secundarias predominantes y con la capacidad de intercambio catiónico.

Por esta razón, en el caso de que existan aportes de potasio al suelo, su concentración en la zona no saturada disminuirá progresivamente en profundidad, debido a la adsorción del mismo. Sin embargo, el estudio de desorción con agua destilada pone de manifiesto que el 67% del potasio fijado en el suelo es fácilmente lixiviado y se hace según dos tasas de desorción diferentes: una primera rápida, que corresponde a la liberación del potasio previamente adsorbido en los sitios planares y de borde, y una segunda más lenta, que corresponde a la liberación del mismo de los sitios de adsorción interlaminares de las arcillas secundarias dominantes en el suelo de la Vega.

5.7.- El estudio de adsorción de los solutos del agua residual en el suelo de la Vega ha demostrado que, en primer lugar, la fijación del amonio y el potasio es más selectiva que la de los otros cationes (sodio, calcio y magnesio), lo que es debido al tipo de arcillas (2:1) dominantes en el suelo estudiado. Y, en segundo lugar, se ha puesto de manifiesto la importancia de la competencia entre el potasio y el amonio para fijarse sobre los centros activos de adsorción del lecho. Se ha observado que la fijación del primero se ve inhibida por la presencia del segundo, a pesar de que el coeficiente de adsorción del potasio es más elevado que el del amonio.

Este comportamiento del amonio y del potasio puede ser debido a factores termodinámicos (de los que el principal es la semejanza entre las dos moléculas), a factores cinéticos (la reacción del amonio con el suelo estudiado es instantánea a diferencia de lo que ocurre en el caso del potasio) y, por último, a la disponibilidad del amonio, que en aguas residuales aparece generalmente en concentraciones más elevadas que el potasio.

Se evidencia así un problema de lixiviación del potasio en presencia de amonio, lo que constituye una amenaza en lo que se refiere a la contaminación de las aguas subterráneas.

El estudio de la desorción con agua de lluvia ha revelado que esta última presenta una elevada capacidad de lixiviación en comparación con el agua destilada; de hecho, la liberación del amonio fijado previamente se hace más completa, lo que añade al problema de lixiviación del potasio durante el riego con agua residual el de la liberación del amonio con el agua de lluvia, puesto que esta última contiene potasio, que es capaz de movilizar incluso el amonio interlaminar.

5.8.- En lo que se refiere a la fijación del fosfato en el suelo de la Vega de Granada, se ha evidenciado con esta investigación:

- La rapidez del proceso.

- La no-linealidad del mismo, de lo que se deduce que la dinámica del fosfato en el suelo engloba dos procesos. El primero de estos procesos corresponde a un fenómeno reversible de adsorción-desorción, donde el suelo estudiado presenta una elevada capacidad de adsorción del fosfato (el valor medio de $R = 44$), que es debida principalmente a su contenido en óxidos e hidróxidos de Fe y Al y a la textura fina del suelo estudiado. El segundo proceso consiste en un fenómeno irreversible de precipitación con el calcio, formando compuestos poco solubles (fosfato di-cálcico y fosfato octa-cálcico), lo que hace que el 27% del fosfato fijado se quede en el suelo, incluso después de un intenso lavado con agua destilada.

5.9.- En cuanto a la dinámica del nitrato en el suelo (en ausencia del resto de los iones), se ha podido concluir que está controlada por procesos biológicos de desnitrificación y por lixiviación. De hecho, el 91% del nitrógeno aplicado a la columna (en forma de nitrógeno) ha sido recuperado por lixiviación; el 9% restante se ha perdido por desnitrificación.

5.10.- Los resultados obtenidos permiten afirmar que el sulfato no se adsorbe en el suelo de la Vega de Granada.

5.11.- El estudio de adsorción del agua residual en el suelo de la Vega ha demostrado que, a diferencia de lo que ocurre en el caso de los cationes, no se observan fenómenos de competencia y domina la adsorción del fosfato.

El sulfato no se adsorbe; se observa que hay un enriquecimiento del mismo, que podría ser debido a procesos de intercambio iónico, así como a disolución de sales.

El nitrato no se adsorbe; sin embargo, su desnitrificación se ve favorecida por la presencia de los aniones y cationes, que constituyen un medio de cultivo para las bacterias desnitrificantes.

De acuerdo con todo ello, se puede suponer, que después de un riego con agua residual, o de haberse procedido a la fertilización o de producirse vertidos, la evolución de los aniones en el perfil de la zona no saturada puede estar controlada por varios factores. Así, una parte del fosfato se puede quedar fijada en el suelo, dependiendo del pH del agua de riego. El nitrato, sin embargo, tiene tendencia a ser arrastrado en profundidad por lixiviación; otra parte se puede perder por desnitrificación, que probablemente se encuentre limitada por la presencia de aire en los poros entre las partículas del suelo en la zona no saturada, salvo que el mismo experimente condiciones anaerobias, temporal o espacialmente, como puede ser el caso de un suelo que permanezca saturado de agua durante periodos de riegos, sobre todo por inundación, o de lluvias intensas. Por su parte, el sulfato puede experimentar un enriquecimiento en profundidad a lo largo del perfil.

5.12.- A partir de los ensayos previos con las cápsulas en el laboratorio se ha constatado que:

- Es necesario comprobar la idoneidad de las diferentes cápsulas de succión para obtener agua intersticial, antes de su empleo experimental en campo.
- Las cápsulas, tanto de cerámica como las de teflón, tienen una utilidad limitada en los estudios microbiológicos.
- La utilización de las cápsulas de cerámica, sobre todo las que se han denominado en este trabajo de tipo "industrial", de procedencia valenciana, presenta ciertos inconvenientes,

debido a que liberan y retienen ciertos elementos mayoritarios y tienen tendencia a colmatarse.

5.13.- El ensayo de trazador realizado durante el verano no proporcionó resultados satisfactorios, debido, por una parte, a un riego insuficiente y, por otra parte, a posibles flujos preferenciales formados alrededor de los tomamuestras instalados en la parcela.

Durante el ensayo realizado en invierno, se han minimizado los flujos preferenciales; sin embargo, la corta duración del ensayo ha impedido obtener resultados satisfactorios.

6.- BIBLIOGRAFÍA

- Abekoe, M. K. & Sahrawat, K. L.** (2001). "Phosphate retention and extractability in soils of the humid zone in West Africa". *Geoderma*, 102, pp. 175-187.
- Adin, A. & Asano, T.** (1998). "The role of physical- chemical treatment in wastewater reclamation and reuse". *Water Science and Technology*, 37 (10), pp. 79-90.
- Agbenin, J. O. & Tiessen, H.** (1994). "The effect of soil properties on the differential phosphate sorption by semiarid soils from Northeast Brazil". *Soil Science*, 157, pp. 36-45.
- Alberto, V. J. M.** (1998). "*Movilidad y degradación del aldicarb en la zona no saturada en condiciones mediterráneas*". Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 239 p.
- Alberts, E. E.; Burwell, R. E. & Schuman, G. E.** (1977). "Soil Nitrate nitrogen determined by coring and solution extraction techniques". *Soil Science Society American Journal*, 41, pp. 90-92.
- Al-Ibrahim, A. A.** (1990). "Water use in Saudi Arabia: problems and policy implications". *Journal of Water Resources Planning and Management*, 116 (3), pp. 375-388.
- Allen, H. E.; Chen, Y. T.; Li, Y. & Huang, C. P.** (1995). "Soil partition coefficients for Cd by column desorption and comparison to batch adsorption measurements". *Environmental Science and Technology*, 29, pp. 1887-1891.
- Allison, G. B.** (1987). "A review of some of the physical, chemical and isotopic techniques available for estimating groundwater recharge". *Workshop Estimating National Recharge of Groundwater. Turkey*, pp. 43-66.
- Álvarez, B. J.; Cartón, A. & Bolado, S.** (1999). "Sorption of pesticides by soils: a review of modeling approaches". *Recent Research Developments in Agricultural & Food Chemistry*, 3, pp. 259-276.
- Álvarez, B. J.; Cartón, A. & Fernández, J. C.** (1999). "Sorption of tribenuron-methyl, chlorsulfuron, and imazamethabenz-methyl by soils". *Journal Agricultural Food Chemistry*, 6, pp. 2840-2844.
- Appelo, C. A. J. & Postma, D.** (1993). "*Geochemistry, groundwater and pollution*". Ed. A. A. Balkema. Rotterdam, 536 p.
- Araguás, L. & López Vera, F.** (1995). "Estudio de transferencia de humedad en la ZNS mediante isótopos estables. Primeros resultados en el acuífero detrítico de Madrid". *Avances en la investigación en ZNS*. Ed. Servicio de Publicaciones del Gobierno Vasco. Vitoria, pp. 181-191.
- Asano, T.** (1996). "La recuperación de las aguas residuales municipales como nuevo recurso hídrico". *Actas Jornadas Internacionales: Agua Horizonte 2005. Murcia*.

Asano, T. & Levine, A. D. (1996). "Wastewater reclamation, recycling and reuse: past, present, and future". *Water Science and Technology*, 33 (10-11), pp. 1-14.

Bahri, A. (1999). "Agricultural reuse of wastewater and global water management". *Water Science and Technology*, 40 (4-5), pp. 339-346.

Bahri, A.; Basset, C. & Fantar, J. A. (2000). "Agronomic and health aspects of storage ponds located on a golf course irrigated with reclaimed wastewater in Tunisia". *Water Science and Technology*, 42 (10-11), pp. 399-406.

Bahri, A.; Basset, C.; Oueslati, F. & Brissaud, F. (2001). "Reuse of reclaimed wastewater for golf irrigation in Tunisia". *Water Science and Technology*, 43 (10), pp. 117-124.

Bahri, A. & Brissaud, F. (1996). "Wastewater reuse in Tunisia: Assessing a national policy". *Water Science and Technology*, 33 (10-11), pp. 87-94.

Bajwa, M. I. (1982). "Soil clay mineralogies in relation to fertility management: effect of clay mineral types on ammonium fixation under conditions of wetland rice culture". *Agronomy Journal*, 74, pp. 143-144.

Barbee, G. C. & Brown, K. W. (1986). "Comparison between section and free- drainage soil solution samplers". *Soil Science*, 141 (2), pp. 149-154.

Barragán, J. (1981). "Resumen de la mesa redonda sobre contaminación de las aguas subterráneas por actividades agrícolas. Problemas de reciclaje en riegos". *Actas Jorn. Anal. Evol. Cont. Aguas subterráneas en España*, Barcelona, 1, pp. 175-189.

Barrow, N. J. (1978). "The description of phosphate adsorption curves". *Journal of Soil Science*, 29, pp. 447-462.

Barrow, N. J.; Ozanne, P. G. & Shaw, T. C. (1965). "Nutrient potential and capacity. The concepts of nutrient potential and capacity and their application to soil potassium and phosphorus". *Australian Journal of Agriculture Research*, 16, pp. 61-76.

Barrow, N. J. & Shaw, T. C. (1979). "Effects of solution:soil ratio and vigour of shaking on the rate of phosphate adsorption by soil". *Journal of Soil Science*, 30, pp. 67-76.

Beier, C. & Hansen, K. (1992). "Evaluation of porous cup soil-water samplers under controlled field conditions. Comparison of ceramic and PTFE cups". *Journal of Soil Science*, 43, pp. 261-271.

Beier, C.; Hansen, K.; Gundersen, P. & Andersen, B. R. (1992). "Long- term field comparison of ceramic and poly (tetrafluoroethene) porous cup soil water samplers". *Environmental Science and Technology*, 26, pp. 2005-2011.

- Beltrán, A. J.** (1994). “*Análisis de residuos de plaguicidas seleccionados en suelos y aguas. Estudios de movilidad en la zona no saturada*”. Tesis Doctoral, Universidad Jaume I de Castellón.
- Benazon, N.; Lafrance, P.; Simmard, R. R. & Villeneuve, J. P.** (1995). “The effect of residual kerosene on the transport of ammonium and nitrate ions in sandy soil”. *Journal of Contaminant Hydrology*, 20, pp. 111-126.
- Berend, J. E.** (1967). “An analytical approach to the clogging effect of suspended matter”. *Bulletin International Association of Hydrology*, 12, pp. 42-55.
- Bigham, J. M.; Golden, D. C.; Buol, S. W.; Weed, S. B. & Bowen, L. H.** (1978). “Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols, II. Influence on color, surface area, and phosphate retention”. *Soil Science Society of America Journal*, 42, 825-830.
- Bishop, J. L.; Banin, A.; Mancinelli, R. L. & Klovstad, M. R.** (2002). “Detection of soluble and fixed NH_4^+ in clay minerals by DTA and IR reflectance spectroscopy: a potential tool for planetary surface exploration”. *Planetary and Space Science*, 50, pp. 11-19.
- Blaszczyk, M.** (1992). “Comparison of denitrification by *Paracoccus denitrificans*, *Pseudomonas stutzeri* and *Pseudomonas aeruginosa*”. *Acta Microbiologica Polonica*, 41, (3-4), pp. 203-210.
- B.O.C.A.I.B.** (1987). “Decreto33/1987, de 21 de mayo, por el que se declaran de utilidad pública en Baleares las actuaciones encaminadas a reordenar la agricultura con la utilización de aguas residuales una vez depuradas” Boletín Oficial de la comunidad Autónoma de la Islas Baleares, N° 69, de 02 de junio de 1987.
- B.O.C.A.I.B.** (1992). “Decreto13/1992, de 13 de Febrero, por el que se regula la evacuación de vertidos líquidos procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas”. Boletín Oficial de la comunidad Autónoma de la Islas Baleares, N° 29, de 07 de marzo de 1992.
- B.O.E.** (1985). “Ley 29/1985, de 2 de agosto, de aguas”. B.O.E. N° 189, 8 de agosto de 1985.
- B.O.E.** (1986). “Real Decreto 849/1986 de 11 de abril, por el que se aprueba el reglamento de dominio público hidráulico que desarrolla los títulos preliminares, I, IV, V, VI y VII de la ley 29/1985, de 2 de agosto de 1985, de aguas”. B.O.E. N° 103, 30 de abril de 1986.
- Bohn, H.; Mcneal, B. & O'Connor, G.** (1985). “*Soil chemistry*”. Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York
- Bolan, N. S.; Scotter, D. R.; Syers, J. K. & Tillman, R. W.** (1986). “The effect of adsorption on sulfate leaching”. *Soil Science Society of America Journal*, 50, pp. 1419-1424.

- Bolt, G. H.; Sumner, M. E. & Kamphorst, A.** (1963). "A study of equilibria between three categories of potassium in an illitic soil". *Soil Science Society of America Proceedings*, 27, pp. 294-299.
- Bonemisza, E. & Llanos, R.** (1967). "Sulfate movement adsorption and desorption in three Costa Rican". *Soil Science Society of America Proceedings*, 31, pp. 356-360.
- Borggaard, O. K.** (1983). "The influence of iron oxides on phosphate adsorption by soil". *Journal of Soil Science*, 34, pp. 333-341.
- Bosche, V. H.; Audic, J. M.; Huyard, A.; Gascuel-Oudou, Trolard, F. & Bourrié, G.** (2000). "Phosphorus losses from sewage sludge disposed on a field: evidence from storm event simulations". *Water Science and Technology*, 42 (9), pp. 179-186.
- Bottcher, A. B.; Miller, L. W. & Campbell, K. L.** (1984). "Phosphorus adsorption in various soil water extraction cup materials: effect of acid wash". *Soil Science*, 137, pp. 239-244.
- Bouat, A. & Couzet, H.** (1965). "Notes techniques sur un appareil semi-automatique de dosage de l'azote (et de certains composés volatils)". *Annals of Agriculture*, 16.
- Bouwer, H. & Chaney, R. L.** (1974). "Land treatment of wastewater". *Advances in Agronomy*, 26, pp. 133-176.
- Brusseau, M. L.; Larsen, T. & Christensen, T. H.** (1991). "Rate- limited sorption and nonequilibrium transport of organic chemicals in low organic carbon aquifer materials". *Water Resources Research*, 27 (6), pp. 1137-1145.
- Buckley, C. A.; Brouckaert, C. J. & Rencken, G. E.** (2000). "Waste water reuse, the South African experience". *Water Science and Technology*, 41 (10-11), pp. 157-163.
- Calvet, R.; Terce, M. & Arvieu, J. C.** (1980). "Mise au point bibliographique adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. II. Les facteurs de l'adsorption". *Annals of Agriculture*, 31 (2), pp. 125-162.
- Cameron, D. R. & Klute, A.** (1977). "Convective- dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model". *Water Resources Research*, 13 (1), pp. 183-188.
- Carlson, C. A. & Ingraham, J. L.** (1983). "Comparison of denitrification by *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas aeruginosa* y *Paracoccus denitrificans*". *Applied and Environmental Microbiology*, 45 (4), pp. 1247-1253.
- Carski, T. H. & Sparks, D. L.** (1985). "A modified miscible displacement technique for investigating adsorption-desorption kinetics in soils". *Soil Science Society of America Journal*, 49, pp. 114-116.

- Castillo Martín, A.; Cabrera Jordán, J.; Fernández Artigas, M.; García-Villanova Ruiz, B.; Hernández Ruiz, J.; Laguna Sorinas, J.; Nogales Vargas-Machuca, R. & Picazo Muñoz, J.** (1994). "Reutilización aguas residuales: Criterios para la evaluación sanitaria de proyectos de reutilización directa de aguas residuales urbanas depuradas". Ed. Castillo Martín, A., 255 p.
- Ceazan, M. L.; Thurman, E. M. & Smith, R. L.** (1989). "Retardation of ammonium and potassium through a contaminated sand and gravel aquifer: the role of cation exchange". *Environmental Science and Technology*, 23, pp. 1402-1408.
- Cernik, M.; Barmettler, K.; Grolimund, D.; Rohr, W.; Borkovec, M. & Sticher, H.** (1994). "Cation transport in natural porous media on laboratory scale: multicomponent effects". *Journal of Contaminant Hydrology*, 16, pp. 319-337.
- Chang, A. C.; Page, A. L.; Asano, T. & Hespanhol, I.** (1996). "Developing human health-related chemical guidelines for reclaimed wastewater irrigation". *Water Science and Technology*, 33 (10-11), pp. 463-472.
- Chao, T. T.; Harward, M. E. & Fang, S. C.** (1962). "Adsorption and desorption of sulfate ion in soils". *Soil Science Society of America Proceedings*, 26, pp. 234-237.
- Chaw, T. L.** (1977). "A porous cup soil- water sampler with volume control". *Soil Science*, 124 (3), pp. 173-176.
- Chen, C. C; Turner, F. T. & Dixon, J. B.** (1989). "Ammonium fixation by high-charge smectite in selected Texas Gulf Coast soils". *Soil Science Society of America Journal*, 53, pp. 1035-1040.
- Chen, C. R.; Condon, L. M.; Davis, M. R. & Sherlock, R. R.** (2000). "Effects of a forestation on phosphorus dynamics and biological properties in a New Zealand grassland soil". *Plant and Soil*, 220, pp. 151-163.
- Cheung, K. C. & Venkitachalam, T. H.** (2000). "Improving phosphate removal of sand infiltration system using alkaline flyash". *Chemosphere*, 41, pp. 243-249.
- Cheung, K. C.; Venkitachalam, T. H. & Scott, D.** (1994). "Selecting soil amendment materials for removal of phosphorus". *Water Science and Technology*, 30 (6), pp. 247-256.
- Coats, K. H. & Smith. B. D.** (1964). "Dead-end pore volume and dispersion in porous media". *Society of Petroleum Engineers Journal*, 4, pp. 73-84.
- Cole, C. V.; Olsen, S. R. & Scott, C. O.** (1953). "The nature of phosphate sorption by calcium carbonate". *Soil Science Society of America Proceedings*, 17, pp. 305-316.
- Consejería de Medio Ambiente.** (2001). "Informe Medioambiental en Andalucía". IMA. 2001.

Consejería de Obras Públicas y Transporte de la Junta de Andalucía. (1996). Plan Director de Infraestructuras 1997-2007.

C.S.H.P.F. (1991). "Recommandations sanitaires concernant l'utilisation, après épuration, des eaux résiduaires urbaines pour l'irrigation des cultures et des espaces verts". Circulaires DGS/SD1. D/91/N° 51, Paris, Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France.

Dance, J. T. & Reardon, E. J. (1983). "Migration of contaminants in groundwater at a landfill. A case study.5 cation migration in the dispersion test". *Journal of Hydrology*, 63, pp. 109-130.

Datta, P. S.; Deb, D. L. & Tyagi, S. K. (1997). "Assessment of groundwater contamination from fertilizers in the Delhi area based on ^{18}O NO_3^- and K^+ composition". *Journal of Contaminant Hydrology*, 27, pp. 249-262.

David, M. B.; Vance, G. F. & Fasth, W. J. (1991). "Forest soil response to acid and salt additions of sulfate: II aluminum and base cations". *Soil Science*, 151 (3), pp. 208-218.

Davidson, E. A. & Swank, W. T. (1986). "Environmental parameters regulating gaseous nitrogen losses from a forested ecosystem via nitrification and denitrification". *Applied and Environmental Microbiology*. 52, pp. 1287-1292.

De Vries, J. (1972). "Soil infiltration of wastewater effluent and the mechanisms of pore clogging". *Journal of Water Pollution Control Federation*. 44, pp. 565-573.

Deans, H. H. (1963). "A mathematical model for dispersion in the direction of flow in porous media". *Society of Petroleum Engineers Journal*, 3, pp. 49-52.

Desimone, L. A.; Howes, B. L. & Barlow, P. M. (1997). "Mass-balance analysis of reactive transport and cation exchange in a plume of wastewater-contaminated groundwater". *Journal of Hydrology*, 203, pp. 228-249.

Dils, R. M. & Heathwaite, A. L. (1999). "The controversial role of tile drainage in phosphorus export from agricultural land". *Water Science and Technology*, 39 (12), pp. 55-61.

D.O.C.E. (1991). Directiva del Consejo de 21 de mayo de 1991, sobre tratamiento de las aguas residuales urbanas (91/271).

D.O.G.C. (1982). "Decreto de 252/1982, de 30 de julio, sobre aprovechamiento para riegos de aguas residuales depuradas". Diario Oficial del Gobierno de Cataluña (D.O.G.C.) N° 253, de 25 de agosto de 1982.

Eckenfelder, W. W. & Musterman, J. L. (1995). "Activated sludge treatment of industrial wastewater". Ed. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania, 281 p.

- Ellis, S.; Dendooven, L. & Goulding, K. W.T.** (1996). "Quantitative assessment of soil nitrate disappearance and N_2O evolution during denitrification". *Soil Biology and Biochemistry*, 28, pp. 589-595.
- Elmaci, Ö. L.; Seçer, M.; Erdemir, O. & Iqbal, N.** (2002). "Ammonium fixation properties of some arable soils from the Aegean region of Turkey". *European Journal of Agronomy. Article In Press*.
- Escrig, T. I.** (1995). "Origen y comportamiento de metales pesados en la Plana de Castellón". Tesis Doctoral, Universidad Jaume I de Castellón. 292 p.
- Estado de California.** (1978). "Wastewater reclamation criteria". An excerpt from the California code of regulations, Title 22, Division 4, Environmental Health. Dept of Health Services, Sacramento, California.
- Estavillo, J. M.; Rodríguez, M.; Domingo, M.; Muñoz-Rueda, A. & González-Murua, C.** (1994). "Denitrification losses from a natural grassland in the Basque country under organic and inorganic and inorganic fertilization". *Plant and Soil*, 162, pp. 19-29.
- Esteller, A. MV.** (1994). "Consideraciones sobre el aprovechamiento de los recursos hídricos en la Plana de Castellón: Utilización de aguas residuales para riego". Tesis Doctoral, Universidad de Jaume I de Castellón. 446 p.
- Fetter, C. W.** (1993). "Contaminant hydrogeology". Ed. Prentice Hall. Inc., 458 p.
- Fordham, A. W.** (1963). "The measurement of chemical potential of phosphate in soil suspensions". *Australian Journal of Soil Research*, 1, pp. 144-156.
- Fox, R. L. Y. & Kamprath, E. J.** (1970). "Phosphate sorption isotherms in evaluating the phosphate requirements of soil". *Soil Science Society of America Proceedings*, 34, pp. 902-907.
- Frapporti, G.; Vriend, S. P. & Van Gaans, P. F. M.** (1993). "Hydrogeo-chemistry of the shallow Dutch groundwater quality monitoring network". *Water Resource Research*, 29, pp. 2993-3004.
- Fried, M. & Shapiro, R. E.** (1956). "Phosphate supply pattern of various soils". *Soil Science Society of America Proceedings*, 20, pp. 471-475.
- Fumoto, T.; Iwama, H. & Banzai, K.** (1996). "Natively retained sulfate and its effect on the acid buffering capacity of Andosols". *Applied Geochemistry*, 11, pp. 145-148.
- Gerritse, R. G.** (1993 a). "Mobility of phosphate from wastewater in calcareous sands of Rottenest Island (W. A)". *Australian Journal of Soil Research*, 31, pp. 235- 244.
- Gerritse, R. G.** (1993 b). "Prediction of travel times of phosphate in soil at a disposal site for wastewater". *Water Research*, 27 (2), pp. 263-267.

- Gerritse, R. G.** (1995). "Effect of reaction rate on leaching of phosphate through sandy soils of western Australia". *Australian Journal of Soil Research*, 33, pp. 211-219.
- Gerritse, R. G.** (1996). "Column and catchment scale transport of cadmium. Effect of dissolved organic matter". *Journal of contaminant Hydrology*, 22, pp. 145-163.
- Giles, C. H.; Macevan, T. H.; Naklwa, S. N. & Smith, D.** (1960). "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanism and measurements of specific surface area of solids". *Journal of Chemical Society*, pp. 3973- 3993.
- Giráldez, J. V. & Laguna, A.** (1995). "Un modelo analítico para el estudio del flujo de agua en suelos subsaturados". *Avances en la investigación en ZNS. Vitoria*, pp. 237-244.
- González, J. M. & Ukrainczyk, L.** (1996). "Adsorption and desorption of nicosulfuron in soils". *Journal of Environmental Quality*, 25, pp. 1186-1192.
- Greenway, M. & Simpson, J. S.** (1996). "Artificial wetlands for treatment, water reuse and wildlife in Queensland, Australia". *Water Science and Technology*, 33 (10-11), pp. 2221-229.
- Griffioen, J.** (2001). "Potassium adsorption ratios as an indicator for the fate of agricultural potassium in groundwater". *Journal of Hydrology*, 254, pp. 244-254.
- Griffioen, J.; Appelo, C. A.J. & Van Veldhuizen, M.** (1992). "Practice of chromatography. Deriving isotherms from elution curves". *Soil Science Society of America Journal*, 56, pp. 1429-1437.
- Grossmann, J. & Udluft, P.** (1991). "The extraction of soil water by the suction- cup method: a review". *Journal of Soil Science*, 42, pp. 83-93.
- Grover, B. L. & Lamborn, R. E.** (1970). "Preparation of porous cups to be used for extraction of soil water having low solute concentrations". *Soil Science Society of America Journal*, 34, pp. 706-708.
- Halliwell, D. J.; Barlow, K. M. & Nash, D. M.** (2001). "A review of the effects of wastewater sodium on soil physical properties and their implications for irrigation systems". *Australian Journal of Soil Research*, 39, pp. 1259-1267.
- Hansen, E. A. & Harris, A. R.** (1975). "Validity of soil samples collected with porous ceramic cups". *Soil Science Society of America Proceedings*, 39, pp. 528-536.
- Harrison, A. F.** (1982). "³²P- method to compare rates of mineralization of labile organic phosphorus in Woodland soils". *Soil Biology and Biochemistry*, 14, pp. 337-341.
- Harter, R. D.** (1969). "Phosphorus adsorption sites in soils". *Soil Science Society of America Proceedings*, 33, pp. 630-631.

- Harter, R. D. & Baker, D. E.** (1977). "Applications and misapplications of the Langmuir equation to soil adsorption phenomena". *Soil Science Society of America Journal*, 41, pp. 1077-1080.
- Hatzikioseyan, A.; Tsezos, M. & Mavituna, F.** (2001). "Application of simplified rapid breakthrough curves from fixed bed biosorption reactors". *Hydrometallurgy*, 59, pp. 395-406.
- Hauck, R. D.** (1981). "Nitrogen fertilizer effects on nitrogen cycle processes". In Clark, F. E. & Rosswall, T. *Terrestrial nitrogen: cycle, processes, ecosystem strategies and management impacts*. Ed. Swedish Natural Science Research Council.
- Haynes, R. J.** (1986). *Mineral nitrogen in the plant-soil system*. Ed. Academic Press. Orlando, 483 p.
- Hermanowicz, S. W.; Sánchez, D. E. & Coe, J.** (2001). "Prospects, problems and pitfalls of urban water reuse. A case study". *Water Science and Technology*, 43 (10), pp. 9-16.
- Ho, G. E. & Notodarmojo, S.** (1995). "Phosphorus movement through soils and groundwater: application of a time-dependent sorption model". *Water Science and Technology*, 31 (9), pp. 83-90.
- Hodges, S. C & Johnson, G. C.** (1987). "Kinetics of sulfate adsorption and desorption by Cecil soil using miscible displacement". *Soil Science Society of America Journal*, 51, pp. 323-331.
- Holford, I. C. R. & Mattingly, G. E. G.** (1975). "The high- and low energy phosphate adsorbing surfaces in calcareous soils". *Journal of Soil Science*, 26, pp. 407-417.
- Hooda, P. S.; Truesdale, V. W.; Edwards, A. C.; Withers, P. J. A.; Aitken, M. N.; Miller, A. & Rendell, A. R.** (2001). "Manuring and fertilization effects on phosphorus accumulation in soils and potential environmental implications". *Advances in Environmental Research*, 5, pp. 13-21.
- Hope, G. D. & Syers, J. K.** (1976). "Effect of solution: soil ratio on phosphate sorption by soils". *Journal of Soil Science*, 27, pp. 301-306.
- Hue, N. V.; Adams, F. & Evans, C. E.** (1984). "Plant available sulfur as measured by soil-solution sulfate and phosphate-extractable sulfate in a Ultisol". *Agronomy Journal*, 76, pp. 726-730.
- Huertas, F. J.; Cuadros, J. & Linares, J.** (1995). "Modelling of potassium exchange in a natural, polyionic montmorillonite under hydrothermal conditions". *Applied Geochemistry*, 10, pp. 347-355.
- Hundal, L. S. & Pasricha, N. S.** (1998). "Adsorption-desorption kinetics of potassium as influenced by temperature and background anions", *Geoderma*, 83, pp. 215-225.

- Ibrahim, H. S. & Pratt, P. F.** (1982). "Effect of rate of application and time on phosphorus sorption by soils". *Soil Science Society of America Journal*, 46, pp. 926-928.
- Iqbal, H. M.** (1979). "Fixed Ammonium in Libyan soils and its availability to barley seedlings". *Plant and Soil*, 53, pp. 1-9.
- Isla, O. T.** (1999). "*Caracterización y modelización de la adsorción y transporte de tres herbicidas en suelos*". Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid. 257 p.
- Johansson, L.** (1999). "Blast furnace slag as phosphorus sorbents-column studies". *The Science of the Total Environment*, 229, pp. 89-97.
- Johnson, J. A. & Farmer, W. J.** (1993). "Batch versus column method for determining distribution of organics between soil and water phases". *Soil Science*. 155, pp. 92-99.
- Juanico, M. & Friedler, E.**, 1999. "Wastewater reuse for river recovery in semi-arid Israel". *Water Science and Technology*, 40 (4-5), pp. 43-50.
- Juo, A. S. R. & Fox, R. L.** (1977). "Phosphate sorption capacity of some bench-mark soils in West Africa". *Soil Science*, 124, pp. 370-376.
- Kamra, S. K.; Lennartz, B.; Van Genuchten, M. Th. & Widmoser, P.** (2001). "Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns". *Journal of Contaminant Hydrology*, 48, pp. 189-212.
- Keeney, D. R.; Fillery, I. R. P. & Marx, G. P.** (1979). "Effect of temperature on gaseous nitrogen products of denitrification in a silt-loam soil". *Soil Science Society of America Journal*, 43, pp. 1124-1128.
- Kelly, W. R.; Hornberger, G. M.; Herman, J. S. & Mills, A. L.** (1996). "Kinetics of B TX biodegradation and mineralization in batch and column systems". *Journal of Contaminant Hydrology*, 23, pp. 113-132.
- Kibe, K.; Takahashi, M.; Kameya, T. & Urano, K.** (2000). "Adsorption equilibrium of principal herbicides on paddy soils in Japan". *The Science of the Total Environment*, 263, pp. 115-125.
- Kookana, R. S.** (1989). "*Equilibrium and kinetic aspects of sorption desorption and mobility of pesticides in soils*". Tesis Doctoral, Universidad de Western Australia, 161 p.
- Koskinen, W. C. & Chen, H. H.** (1983). "Effects of experimental variable on 2, 4, 5- T adsorption desorption in soil". *Journal of Environmental Quality*, 12 (3), pp. 325-330.
- Kuo, S. & Lotse, E. G.** (1972). "Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca- Kaolinite". *Soil Science Society of America Proceedings*, 36, pp. 725-729.

- Langmuir, D.** (1997). *"Aqueous environmental geochemistry"*. Ed. Prentice Hall, Coop. New Jersey, 600 p.
- Langmuir, I.** (1918). "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Larsen, S.** (1967). "Soil phosphorus". *Advances in Agronomy*, 19, pp. 151-210.
- Lazarova, V.; Cirelli, G.; Jeffrey, P.; Salgot, M.; Ickson, N. & Brissaud, F.** (2000). "Enhancement of integrated water management and water reuse in Europe and the Middle East". *Water Science and Technology*, 42 (1-2), pp. 193-202.
- Lazarova, V.; Levine, B.; Sack, J.; Girelli, G.; Jeffrey, P.; Muntau, H.; Salgot, M. & Brissaud, F.** (2001). "Role of water reuse for enhancing integrated water management in Europe and Mediterranean countries". *Water Science and Technology*, 43 (10), pp. 25-33.
- Lee, S. H.; Vigneswaran, S. & Bajracharya, K.** (1996). "The phosphorus transport in saturated slag columns: experiments and mathematical models". *Water Science and Technology*, 34, (1-2), pp. 153-160.
- Levin, M. J. & Jackson, D. R.** (1977). "A comparison of in situ extractors for sampling soil water". *Soil Science Society of America Journal*, 41, pp. 535-536.
- Li, Z. & Shuman, L. M.** (1997). "Estimation of retardation factor of dissolved organic carbon in sandy soils using batch experiments". *Geoderma*, 78, pp. 197-206.
- Lieffering, R. E. & Maclay, C. D. A.** (1996). "The effects of strong hydroxide solutions on the stability of aggregates and hydraulic conductivity of soil". *European Journal of Soil Science*, 47, pp. 43-50.
- Lindsay, W. L. & Moreno, E. C.** (1960). "Phosphate phase equilibria in soils". *Soil Science Society of America Proceedings*, 24, pp. 77-182.
- Litaor, M. I.** (1988). "Review of soil solution samplers". *Water Resources Research*, 24 (5), pp. 727-733.
- Long, L. F.** (1978). "Glass filter soil solution sampler". *Soil Science Society of America Journal*, 4, pp. 834-835.
- López, J. J. & Giráldez, J. V.** (1995). "Estudio de la evolución del contenido de humedad del suelo en áreas cultivadas. Aplicación a dos zonas climáticas diferentes de Navarra". *Avances en la investigación en ZNS*. Ed. Servicio de Publicaciones del Gobierno Vasco. Vitoria, pp. 165-180.
- López, S. C.; Bárbaro, N. O. & De Tramontini, S. R.** (1990). "Effect of previous fertilization on phosphorus adsorption. Measurement of surface phosphorus by isotopic exchange". *Soil Science*, 150 (3), pp. 594-601.

- Lumbanraja, J. & Evangelou, V. P.** (1994). "Adsorption- Desorption of potassium and ammonium at low cation concentrations in three Kentucky subsoils". *Soil Science*, 157, pp. 269-278.
- Mahmood, T.; Malik, K. A.; Shamsi, S. R. A. & Sajjad, M. I.** (1998). "Denitrification and total N losses from an irrigated sandy- clay loam under maize- wheat cropping system". *Plant and Soil* 199, pp. 239-250.
- Malcolm, R.L. & Kennedy, V. C.** (1969). "Rate of cation exchange on clay mineral as determined by specific-ion electrode techniques". *Soil Science Society of America Proceedings*, 33, pp. 247-253.
- Marecos do Monte, M. H.; Angelakis, A. M. & Asano, T.** (1996). "Necessity and basis for establishment of European guidelines for reclaimed wastewater in the Mediterranean region". *Water Science and Technology*, 33 (10-11), pp. 303-316. 1996.
- Martínez Fernández, J.** (1990). "Estudio de las características hidrodinámicas de los suelos: el método del recipiente de tensión hídrica". *I Reunión Nacional de Geomorfología. Teruel*, pp. 699-708.
- Mcdowell, R.; Sharpley, A. & Withers, P.** (2002). "Indicator to predict the movement of phosphorus from soil to subsurface flow". *Environmental Science and Technology*, 35 (7), pp. 1505-1509.
- Mead, J. A.** (1981). "A comparison of the Langmuir, Freundlich and Tempkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils". *Australian Journal of Soil Research*, 19, pp. 333-342.
- Mehadi, A. A. & Taylor, R. W.** (1988). "Phosphate adsorption by two highly weathered soils". *Soil Science Society of America Journal*, 52, pp. 627-632.
- Mendoza, R. E. & Barrow, N. J.,** 1987. "Characterizing the rate of reaction of some Argentinean soils with phosphate". *Soil Science*, 143, pp. 105-112.
- Menneer, J. C.; Mclay, C. D. A. & Lee, R.** (2001). "Effects of sodium-contaminated wastewater on soil permeability of two New Zealand soils". *Australian Journal of Soil Research*, 39, pp. 877-891.
- Miller, D. M.; Sumner, M. E. & Miller, P.** (1989). "A comparison of batch and flow generated anion adsorption isotherms". *Soil Science Society of America Journal*, 53, pp. 373-380.
- Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.** (1986). "*Métodos oficiales de análisis de suelos y aguas*". Ed. Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, Madrid, 182 p.
- Ministerio del Medio Ambiente.** (1998). "*El libro blanco del agua en España*". Ed. Ministerio del Medio Ambiente. Madrid. 855 p.

- Mizota, C.; Carrasco, M. A. & Wada, K.** (1982). "Clay mineralogy and some chemical properties of Ap horizons and Ando soils used for paddy rice in Japan". *Geoderma*, 27, pp. 225-237.
- Morell, I. & Sánchez Pérez, J. M.** (1998). "Evaluación de tomamuestras de cápsulas porosas bajo condiciones de laboratorio: Comparación entre cápsulas de cerámica y PETF". In González, A., Orihuela, D., Romero, E. & Garrido, R. Univ. Huelva (Ed.), *Progresos en la investigación en zona no saturada*. pp.89-108.
- Mosier, A. R.; Guenzi, W. D. & Scheweizer, E. E.** (1986). "Soil losses of dinitrogen and nitrous oxide from irrigated crops in North-eastern Colorado". *Soil Science Society of America Journal*, 50, pp. 344-348.
- Mozaffari, M. & Sims, J. T.** (1994). "Phosphorus availability and sorption in an atlantic coastal plain watershed dominated by animal-based". *Soil Science*, 175 (2), pp. 97-107.
- Mujeriego, R.** (1990). "Riego con agua residual municipal regenerada. Manual práctico". Ed: Generalitat de Catalunya y Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona. España, 481 p.
- Mujeriego, R. & Asano, T.** (1999). "The role of advanced treatment in wastewater reclamation and reuse". *Water Science and Technology*, 40 (4-5), pp. 1-9.
- Mujeriego, R.; Sala, L.; Carbó, M. & Turet, J.** (1996). "Agronomic and public health assessment of reclaimed water quality for landscape irrigation". *Water Science and Technology*, 33 (10-11), pp. 335-344.
- Murphy, Y. & Riley, J. P.** (1962). "A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters". *Analytica Chimica Acta*, 27, pp. 31-36.
- Myrold, D. D.** (1988). "Denitrification in ryegrass and winter wheat cropping systems of Western Oregon". *Soil Science Society of America Journal*, 52, pp. 412-416.
- Nagpal, N. K.** (1982). "Comparison among and evaluation of ceramic porous cup soil water samplers for nutrient transport studies". *Canadian Journal of Soil Science*, 62, pp. 685-694.
- Nair, P. S.; Logan, T. J.; Sharpley, A. N.; Sommers, L. E.; Tabatabai, M. A. & Yuan, T. L.** (1984). "Interlaboratory comparison of a standardized phosphorus adsorption procedure". *Journal of Environmental Quality*, 13 (4), pp. 591-595.
- Nelson, S. D. & Terry, R. E.** (1996). "The effects of soil physical properties and irrigation method on denitrification". *Soil Science*, 161, pp. 242-249.
- Nevo, Z. & Mitchell, K.** (1967). "Factors affecting biological clogging of sand associated with groundwater recharge". *Water Research*, 1, pp. 231-236.

Nkedi-Kizza, P.; Biggar, J. W.; Selim, H. M.; Van Genuchten, M. Th.; Wierenga, P. J.; Davidson, J. M. & Nielsen, D. R. (1984). "On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated Oxisol". *Water Resources Research*, 20, pp. 1123-1130.

Ogoshi, M.; Suzuki, Y. & Asano, T. (2001). "Water Reuse in Japan". *Water Science and Technology*, 43 (10), pp. 17-23.

Olsen, S. R. & Watanabe, F. S. (1957). "A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm". *Soil Science Society of America Proceedings*, 21, pp. 144-149.

Opuwaribo, E. & Odu, C. T.I. (1978). "Ammonium fixation in Nigerian soils: 4. The effects of time, potassium and wet and dry cycles on ammonium fixation". *Soil Science*, 125, pp. 137-145.

Pant, H. K.; Reddy, K. R. & Lemon, E. (2001). "Phosphorus retention capacity of root bed media of sub-surface flow constructed wetlands". *Ecological Engineering*, 17, pp. 345-355.

Papini, M. P.; Kahie, Y. D.; Troia, B. & Majone, M. (1999). "Adsorption of lead at variable pH onto a natural porous medium: modeling of batch and column experiments". *Environmental Science and Technology*, 33, pp. 4457-4464.

Papini, M. P. & Majone, M. (1997). "Experimental investigation of transport of strongly retained species by soil columns". *Water Air and Soil Pollution*, 95, pp. 337-351.

Pardo, P.; López Sánchez, J. F.; Rauret, G.; Ruban, V.; Muntau, H. & Quevauviller, P. H. (1999). "Study of the stability of extractable phosphate content in a candidate reference material using a modified Williams extraction procedure". *The Analyst*, 124, pp. 407-411.

Parfitt, R. L. (1978). "Anion adsorption by soils and soil materials". *Advances in Agronomy*, 30, pp. 1-50.

Parfitt, R. L. & Smart, R. S. C. (1978). "The mechanism of sulfate adsorption on iron oxide". *Soil Science Society of America Journal*, 42, pp. 48-50.

Paul, E. A. & Clark, F. E. (1996). "*Soil microbiology and biochemistry*". Ed. San Diego Academic Press, 340 p.

Payne, W. J. (1981). "*Denitrification*". Ed. John Wiley & Sons, New York, 213 p.

Pebesma, E. J. & De Kwaadsteniet, J. W. (1997). "Mapping groundwater quality in the Netherlands". *Journal of Hydrology*, 200, pp. 364-386.

Peña, F. & Torrent, J. (1984). "Relationships between phosphate sorption and iron oxides in Alfisols from a river terrace sequence of Mediterranean Spain". *Geoderma*, 33, pp. 283-296.

- Pérez, P. J. & Valverdú, A. A.** (1998). "Depuración y reutilización de aguas residuales". *Encuentro medioambiental almeriense: en busca de soluciones. Almería*.
- Pescod, M. B.** (1992). "Wastewater treatment and use in agriculture". FAO Irrigation and drainage paper 47. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Roma, 125 p.
- Plassard, F.; Winiarski, T. & Ramel, M.** (2000). "Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies". *Journal of Contaminant Hydrology*, 42, 99-111.
- Polyzopoulos, N. A.; Keramidas, V. A. & Kiosse, H.** (1985). "Phosphate adsorption by some Alfisols of Greece as described by commonly used isotherms". *Soil Science Society of America Journal*, 49, pp. 81-84.
- Porter, S. P. & Sánchez, C. A.** (1992). "The effects of soil properties on phosphorus sorption by Everglades Histosols". *Soil Science*, 154, pp. 387-398.
- Pradas, G. E.; Sánchez, V. M.; Pérez, F. M.; Viciano, S. M. & Amate, D. M.** (1998). "Sorption and leaching of diuron on natural and peat amended calcareous soil from Spain". *Water Research*, 32 (9), pp. 2814-2820.
- Pu, G.; Saffigna, P. G. & Strong, W. M.** (1999). "Potential for denitrification in cereal soils of northern Australia after legume or grass-legume pastures". *Soil Biology and Biochemistry*, 31, pp. 667-675
- Rajan, S. S. S. & Watkinson, J. H.** (1976). "Adsorption of selenite and phosphorus on an allophane clay". *Soil Science Society of America Journal*, 40, pp. 51-54.
- Rajan, S. S. S.** (1978). "Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge". *Soil Science Society of America Proceedings*, 43, pp. 39-44.
- Rasmussen, K. R.** (1989). "Aluminum contamination and other changes of acid soil solution isolated by means of porcelain suction-cups". *Journal of Soil Science*, 40, pp. 95-101.
- Ratkowsky, D. S.** (1986). "A statistical study of seven curves for describing the adsorption of phosphate by soil". *Journal of Soil Science*, 37, pp. 183-189.
- Rennie, D. A. & McKercher, R. B.** (1959). "Adsorption of phosphorus by four Saskatchewan soils". *Canadian Journal of Soil Science*, 39, pp. 64-75.
- Rice, R. C.** (1974). "Soil clogging during infiltration of secondary effluent". *Journal of Water Pollution Control Federation*, 46, pp. 708-716.
- Rich, C. I. & Black, W. R.** (1964). "Potassium exchange as affected by cation size, pH and mineral structure". *Soil Science*, 97, pp. 384-390.

- Richards, L. A.** (1945). "Pressure membrane apparatus: construction and use". *Agr. Eng.*, 28, 451-454.
- Robinson, G.W.** (1922). "A new method for mechanical analysis of soil and other dispersion". *J. Agr. Ac.*, 12, pp. 306-321.
- Robinson, J. S. & Sharpley, A. N.** (1996). "Reaction in soil of phosphorus released from Poultry litter". *Soil Science Society of America Journal*, 60 (5), pp. 1583-1588.
- Rodier, J.** (1981). "*Análisis de las aguas*". Ed. Omega. Barcelona, 1057 p.
- Romero, T. E.** (1990). "*Adsorción de cianazina, carbendazina y etirimo por suelo y sus constituyentes: nueva metodología analítica para el estudio de estos procesos*". Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- Ronzano, E. & Dapena, J. L.** (1995). "*Tratamiento biológico de las aguas residuales*". Ed. Díaz de Santos. Madrid, 511 p.
- Ruthven, D. M.** (1984). "*Principles of adsorption and desorption processes*". Ed. John Wiley & Sons, New York, 433 p.
- Ryden, J. C.; Mclaughlin, J. R. & Syers, J. K.** (1977). "Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel". *Journal of Soil Science*, 28, pp. 72-92.
- Ryden, J. C. & Pratt, P. F.** (1980). "Phosphorus removal from wastewater applied to land". *Hilgardia*, 48, pp. 1-36.
- Ryden, J. C.; Skinner, J. H. & Nixon, D. J.** (1987). "Soil core incubation system for the field measurement of denitrification using acetylene-inhibition". *Soil Biology and Biochemistry*, 19, pp. 753-757.
- Ryden, J. C.; Syers, J. K. & Harris, F. R.** (1973). "Phosphorus in runoff and streams". *Advances in Agronomy*, 25, pp. 1-45.
- Sakadevan K. & Bavor, H. J.** (1998). "Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems". *Water Research*, 32 (2), pp. 393-399.
- Sala, L. & Mujeriego, R.** (2001). "Cultural eutrophization control through water reuse". *Water Science and Technology*, 43 (10), pp. 109-116.
- Salgot, M. & Pascual, A.** (1996). "Existing guidelines and regulations in Spain on Wastewater reclamation and reuse" *Water Science and Technology*, 34 (11), pp. 261-267.
- Salgot, M.; Cortés, A.; Gomá, P. & Pascual, A.** (1994). "Prevenió del risc sanitari derivat de la reutilització d'aigües residuals depurades com a aigües de reg". Ed. Generalitat de Catalunya, Direcció General de Salut Publica, Barcelona, 1994.

- Sánchez, L.; Díez, J. A.; Vallejo, A. & Cartagena, M. C.** (2001). "Denitrification losses from irrigated crops in central Spain". *Soil Biology & Biochemistry*, 33, pp. 1201-1209.
- Sánchez- Martín, M. J.; Lorenzo, L. R.; Crisanto, T.; Arienzo, M. & Sánchez-Manzano M.** (1995). "Influence of soil properties on the adsorption and mobility of metamitron". *Commun Soil Science and Plant Analysis*, 26 (19-20), pp. 3243-3259.
- Sánchez Pérez, J. M.** (1994). "Metodología de muestreo de agua y suelo en medio no saturado". In Morell, I. Universidad Jaume I. (Ed.), *Investigación en zona no saturada*, pp. 1-7.
- Sanyal, S. K.; De Datta, S. K. & Chan, P. Y.** (1993). "Phosphate sorption - desorption behavior of some acidic soils of south and southeast Asia". *Soil Science Society of America Journal*, 57, pp. 937-945.
- Sawhney, B. L.** (1972). "Selective sorption and fixation of cations by clay minerals a review". *Clays and Clay Minerals*, 20, pp. 93-100.
- Scherer, H. W. & Ahrens, G.** (1996). "Depletion of non-exchangeable $\text{NH}_4\text{-N}$ in the soil root interface in relation to clay mineral composition and plant species". *European Journal of Agronomy*, 5 (1-2), pp. 1-7.
- Scherer, H. W. & Werner, W.** (1991). "The significance of the non-exchangeable $\text{NH}_4\text{-N}$ in the nitrogen dynamics of the soil and for the nitrogen nutrition of the plants". *Rostlinna Vyroba*, 37 (5), pp. 435-440.
- Selim, H. M.; Mansell, R. S. & Zelazny, L. W.** (1976). "Modeling reactions and transport of potassium in soils". *Soil Science*, 122, pp. 77-84.
- Sharpley, A. N.** (1987). "The kinetics of soil potassium desorption", *Soil Science Society of America Journal*, 51, pp. 912-917.
- Sharpley, A. N.** (1990). "Kinetics of sulfate desorption from soil". *Soil Science Society of America Journal*, 54, pp. 1571-1575.
- Sharpley, A. N.** (1995). "Soil phosphorus dynamics: agronomic and environmental impacts". *Ecological Engineering*, 5, pp. 261-279.
- Sharpley, A. N.; Smith, S. J.; Jones, O. R.; Berg, W. A. & Coleman, G. A.** (1991). "Transport and prediction of sulfate in agricultural runoff". *Journal of Environmental Quality*, 20, pp. 415-420.
- Sidle, R. C.; Kardos, L. T. & Van Genuchten, M. Th.** (1977). "Heavy metals transport model in a sludge- treated soil". *Journal of Environmental Quality*, 6, pp. 438-443.

Siegrist, R. L. (1987). "Soil clogging during subsurface wastewater infiltration as affected by effluent composition and loading rate". *Journal of Environmental Quality*, 16, pp. 181-187.

Singh, B. R. (1984). "Sulfate sorption by acid forest soils: 3. Desorption of sulfate from adsorbed surfaces as a function of time, desorbing ion, pH, and amount of adsorption". *Soil Science*, 138, pp. 346-353.

Singh, B. & Gilkes, R. J. (1991). "Phosphorus sorption in relation to soil properties for the major soil properties types of SouthWestern Australia". *Australian Journal of Soil Research*, 29, pp. 603-618.

Skiba, U.; Smith, K. A. & Fowler, D. (1993). "Nitrification and denitrification as sources of nitric oxide and nitrous oxide in a loam soil". *Soil Biology and Biochemistry*, 25, pp. 1527-1556.

Sparks, D. L. (1980). "Chemistry of soil potassium in Atlantic coastal plain soils: a review". *Soil Science and Plant Analysis*, 11 (5), pp. 435-449.

Sparks, D. L. (1999). "Bioavailability of soil Potassium. In: *Handbook of soil science*". Ed. CCRC Press, Boca Raton, F. L., Sumner, M. E., pp. 38- 53.

Sparks, D. L. & Jardine, P. M. (1981). "Thermodynamics of potassium exchange in soil using a kinetics approach". *Soil Science Society of America Journal*, 45, pp. 1094- 1099.

Sparks, D. L. & Jardine, P. M. (1984). "Comparison of kinetic equation to describe K-Ca exchange in pure and mixed systems. *Soil Science*, 138, pp. 115-122.

Sparks, D. L. & Rechcigl, J. E. (1982). "Comparison of batch and miscible displacement techniques to describe potassium kinetics in Delaware soils". *Soil Science Society of America Journal*, 46, pp. 875-877.

Sparks, D. L.; Zelazny, L. W. & Martens, D. C. (1980). "Kinetics of potassium exchange in a Paleudult from the Coastal Plain of Virginia". *Soil Science Society of America Journal*, 44, pp. 37-40.

Srivastava, S. C. & Singh, J. S. (1988). "Carbon and phosphorus in the soil biomass of some tropical soils of India". *Soil Biol. Biochem.*, 20, 743-747.

Starr, M. R. (1985). "Variation in the quality of tension lysimeter soil water samples from a Finnish forest soil". *Soil Science*, 140, pp. 453-461.

Steffens, D. & Sparks, D. L. (1997). "Kinetics of nonexchangeable ammonium release from soils". *Soil Science Society of America Journal*, 61, pp. 455-462.

- Steffens, D. & Sparks, D. L.** (1999). "Effect of residence time on the kinetics of nonexchangeable ammonium release from illite and vermiculite". *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 162, pp. 599-605.
- Stephens, D. B.** (1996). "*Vadoze zone hydrology*". Ed. Lewis Publishers. USA.
- Street, J. J.; Lindsay, W. L. & Sabey, B. R.** (1977). "Solubility and plant uptake of cadmium in soils amended with cadmium and sewage sludge". *Journal of Environmental Quality*, 6, pp. 72-77.
- Stucki, J. W.; Golden, D C. & Roth, C. B.** (1984). "Effects of reduction and reoxidation of structural iron on the surface charge and dissolution of dioctahedral smectites". *Clays and Clay Minerals*, 32, pp. 350-356.
- Syers, J. K.; Browman, G. M.; Smillie, G. W. & Corey, R. B.** (1973). "Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation". *Soil Science Society of America Proceedings*, 37, pp. 358-363.
- Terry, R. E.; Jellen, E. N. & Breakwell, D. P.** (1986). "Effect of irrigation methods and acetylene exposure on field denitrification measurements". *Soil Science Society of America Journal*, 50, pp. 115-120.
- Topp, G. C. & Davis, J. L.** (1982). "Measurement of soil water content using time domain reflectometry". *Canadian Hydrology Symposium. Ottawa*, pp. 269-287.
- Torrent, J.** (1987). "Rapid and slow phosphate sorption by Mediterranean soils: effect of iron oxides". *Soil Science Society of America Journal*, 51, pp. 78-82.
- Torrent, J. & Delgado, A.** (2001). "Using Phosphorus concentration in the soil solution to predict phosphorus desorption to water". *Journal of Environmental Quality*, 30, pp. 1829-1835.
- Tyurin, I. V.** (1951). "Analytical procedure for a comparative study of soil humus". *Trudy Pochr. Inst. Dokuchaev*.
- Uhlen, A.** (1989). "Nutrient leaching and surface runoff in field lysimeters on a cultivated soil". Nutrient balances. 1974-1981. *Norw. J. Agric. Sci.*, 3, pp. 33-46.
- United States Environmental Protection Agency & United States Agency for International Development**, (1992). "*Guidelines for water reuse*". EPA/625/R-92/004, September, Washington, D. C.
- Valocchi, A. J.** (1985). "Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils". *Water Resources. Research*, 21, pp. 808-820.

- Valocchi, A. J.; Roberts, P. V.; Parks, G. A. & Steel, R. L.** (1981). "Simulation of the transport of ion-exchanging solutes using laboratory-determined chemical parameter values". *Ground Water*, 19, pp. 600-607.
- Van Der Zee, S. E. A. T. M. & Van Riemsduk, W. H.**, 1986. Sorption kinetics and transport of phosphate in sandy soil. *Geoderma*, 38, pp. 293-309.
- Van Genuchten, M. Th. & Wagenet, R. J.** (1989). "Two site/Two Region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions". *Soil Science Society of America Journal*, 53 (5), pp. 1303-1310.
- Van Genuchten, M. Th. & Wierenga, P. J.** (1976). "Mass transfer studies in porous media: I. Analytical solutions". *Soil Science Society of America Proceedings*, 40, pp. 473-480.
- Vandevivere, P. & Baveye, P.** (1992). "Saturated hydraulic conductivity reduction caused by aerobic bacteria in sand columns". *Soil Science Society of America Journal*, 56, pp. 1-13.
- Vereda, A. C.** (1998). "*Descontaminación de suelos por extracción de vapores a vacío*". Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, 210 p.
- Vijayachandran, P. K. & Harter, R. D.** (1975). "Evaluation of phosphorus adsorption by a cross section of soil types". *Soil Science*, 119 (2), pp. 119-126.
- Voegelin, A.; Vulava, V. M.; Kuhnen, F. & Kretzschmar, R.** (2000). "Multicomponent transport of major cations predicted from binary adsorption experiments". *Journal of Contaminant Hydrology*, 46, pp. 319-38.
- Vogeler, I.; Scotter, D. R.; Clothier, B. E. & Tillman, R. W.** (1998). "Anion transport through intact soil columns during intermittent unsaturated flow". *Soil & Tillage Research*, 45, pp. 147-160.
- Walbridge, M. R.** (1991). "Phosphorus availability in acid organic soils of the lower North Carolina Coastal Plain". *Ecology*, 72, pp. 2083-2100.
- Watson, S. W.; Bock, E.; Harms, H.; Koops, H. & Hooper, A. B.** (1989). "*Nitrifying bacteria. Bergey's manual of systematic bacteriology*". 9th Edition. Ed. William & Wilkins. Baltimore.
- Webster, C. P.; Shepherd, M. A.; Goulding, K. W. T. & Lord, E.** (1993). "Comparisons of methods for measuring the leaching of mineral nitrogen from arable land". *Journal of Soil Science*, 44, pp. 49-62.
- Weir, C. C. & Soper, R. J.** (1962). "Adsorption and exchange studies of phosphorus in some Manitoba soils". *Canadian Journal of Soil Science*, 42, pp. 31-42.
- White, R. E.** (1966). "Studies on the phosphate potentials of soils. IV. The mechanism of the soil/solution ratio effect". *Australian Journal of Soil Research*, 4, pp. 77-85.

- Wild, A.** (1995). *“Soils and the environment: an introduction”*. Ed. Cambridge University Press.
- Willems, H. P. L.; Rotelli, M.D.; Berry, D. F.; Smith, E. P.; Reneau, R. B. & Mostaghimi, S.** (1997). “Nitrate removal in riparian wetland soils: effects of flow rate, temperature, nitrate concentration and soil depth”. *Water Research*, 31, pp. 841-849.
- Willett, I. R. & Higgins, M. L.** (1978). “Phosphate sorption by reduced and reoxidized rice soils”. *Australian Journal of Soil Research*, 16, 319-326.
- Wood, W.** (1973). “A technique using porous cups for water sampling at any depth in the unsaturated zone”. *Water Resour. Res.*, 9, pp. 486-488.
- World Health Organization.** (1989). *“Health guidelines for the use of wastewater in agriculture and aquaculture”*. Tech. Bull. Ser. 77, WHO, Geneva, Switzerland.
- Xu, C.; Shaffer, M. J. & Al-kaisi, M.** (1998). “Simulating the impact of management practices on nitrous oxide emissions”. *Soil Science Society of America Journal*, 62, pp. 736-742.
- Xu, F.; Liang, X. M.; Su, F.; Zhang, Q.; Lin, B. C.; Wu, W. Z.; Yediler, A. & Kettrup, A.** (1999). “A column method for determination of soil organic partition coefficients of eight pesticides”. *Chemosphere*, 39 (5), pp. 787-794.
- Yagües, F. J. L.** (1994). *“El suelo y los fertilizantes”*. 4ª Edición. Ed. Mundi- Prensa. Madrid. 327 p.
- Yin, Y.; Impellitteri, C. A.; You, S. J. & Allen, H. E.** (2002). “The importance of organic distribution and extract soil: solution ratio on the desorption of heavy metals from soils”. *The Science of the Total Environment*, 287, pp. 107-119.
- Zimmerman, C.F.; Price, M. T. & Montgemery, J. R.** (1978). “A comparison of ceramic and teflon in situ samplers for nutrient pore water determinations”. *Estuarine Coastal Marine Science*, 7, pp. 93-97.
- Zuyi, T.; Xiangke, W.; Xiongxin, D. & Jinzhou, D.** (2000). “Adsorption characteristics of 47 elements on a calcareous soil, a red earth and alumina: a multitracer study”. *Applied Radiation and Isotopes*, 52, pp. 821-829.

