

ADSORCIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DE ORIGEN VEGETAL Y BACTERIANO EN UN SUELO AGRÍCOLA

Adsorption of Plant and Bacterial Carboxylic Acids in Agricultural Soil

Lucia López-Reyes^{1,2,3‡}, Miguel Ángel Hernández-Espinosa⁴, Jesús Ruiz-Careaga^{1,5},
Moisés Graciano Carcaño-Montiel^{2,3}, Guadalupe Medina de la Rosa²,
Roberto Portillo-Reyes⁶ y Jesús Muñoz-Rojas³

RESUMEN

El suelo rizosférico se encuentra interactuando con compuestos de bajo peso molecular como los ácidos carboxílicos, entre otras sustancias, cuya dinámica de sorción a la superficie de las partículas minerales se desconoce. Se determinó por el método cromatográfico, la adsorción de agua y ácidos carboxílicos volátiles de origen vegetal y bacteriano (metanoico, etanoico, propanoico y butanoico) en un suelo agrícola de San Juan Atenco, Puebla, México. El suelo de estudio, se caracterizó en sus propiedades físicas, químicas, biológicas y de superficie. Se determinó la porosidad por el método de adsorción de N₂ a su temperatura de ebullición (76 K). Los valores de la superficie específica fueron determinados utilizando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), el volumen de poro fue obtenido aplicando el método de Gursvitch y la distribución de tamaño de poros fue estudiada por la aproximación de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). La adsorción de los adsorbatos ha sido determinada en el intervalo de temperaturas de 423-523 K, usando cromatografía de gases con detector de conductividad térmica y usando helio como gas portador. Los principios de las ecuaciones de Freundlich y Langmuir fueron aplicadas a todos los casos. Los resultados demuestran que la adsorción de agua y ácidos carboxílicos volátiles, derivados del metabolismo biológico en el suelo, está en función de la estructura diferencial de las moléculas, repercutiendo en el grado de interacción al sistema poroso del suelo.

¹ Posgrado en Ciencias Ambientales, ² Laboratorio de Microbiología de Suelos, ³ Centro de Investigaciones en Ciencias Microbiológicas, ⁴ Dpto. de Investigación en Zeolitas, ⁵ Dpto. de Ciencias Agrícolas, ⁶ Fac. de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104 Centro Histórico, 72000 Puebla de Zaragoza, Puebla, México.

‡ Autor responsable (lucia.lopez@correo.buap.mx)

Recibido: agosto de 2011. Aceptado: agosto de 2012.
Publicado en Terra Latinoamericana 30: 261-270.

Palabras clave: ácidos orgánicos, isoterms de sorción, Langmuir y Freundlich.

SUMMARY

The rhizospheric soil interacts with substances of low molecular weight such as carboxylic acids, among other substances, whose sorption dynamics of mineral particle surface is unknown. Adsorption of water and volatile carboxylic acids from plants and bacteria (methane, ethane, propane and butane) was determined by the chromatographic method in an agricultural soil in San Juan Atenco, Puebla, Mexico. The soil under study was characterized by their physical, chemical, biological and surface properties. Porosity was determined by the method of N₂ adsorption at its boiling point (76 K). Specific surface area values were determined using the method of Brunauer-Emmett-Teller (BET); pore volume was obtained using the Gursvitch rule and pore size distribution was studied by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) approach. The adsorption of the adsorbates was determined in the temperature range 423-523 K using gas chromatography with thermal conductivity detector and using helium as carrier gas. The Freundlich and Langmuir equations were applied to all cases. The results showed that the adsorption of water and volatile carboxylic acids, derived from biological metabolism in soil, is a function of the differential structure of molecules that impact the degree of interaction with the porous soil system.

Index words: organic acids, sorption isotherms, Langmuir and Freundlich.

INTRODUCCIÓN

Dentro de los aspectos físicos, la textura o composición elemental de una muestra de suelo está limitada por las proporciones relativas de arena, limo y arcilla

lo que le proporciona características distintivas (Soil Survey Staff 1995; Ingaramo *et al.*, 2007). Determinar la porción de los componentes sólidos suministra datos de las propiedades agrícolas de los suelos para el mantenimiento de los cultivos, por su interacción con nutrientes los cuales están relacionados con los espacios porosos del mismo (Vargas-Rodríguez *et al.*, 2008). Los sistemas porosos clasificados por la IUPAC contemplan su amplitud (w) y se dividen en: microporos ($w < 2\text{nm}$), mesoporos ($2\text{ nm} < w < 50\text{nm}$) y macroporos ($w > 50\text{ nm}$) (Sing *et al.*, 1985; Zdravkov *et al.*, 2007). La superficie específica resultado de la presencia de diferentes tamaños de poro, condiciona la adsorción de sustancias a los adsorbentes (Zhu *et al.*, 1996). La adsorción ideal de moléculas en sistemas porosos depende del carácter de sus poros con relación a su forma, tamaño y naturaleza química (Hernández *et al.*, 2005; Hernández *et al.*, 2009). Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar o adsorber, en su superficie, moléculas, átomos o iones que se encuentren cercanos a él. En el área de la interfase gas-sólido es ampliamente difundido el uso de isoterma y la determinación de variables que miden la capacidad de adsorción del sustrato (adsorbato) en el adsorbente (expresado en mg de sustrato g^{-1} del adsorbente). Los puntos experimentales obtenidos se tratan mediante las ecuaciones de Freundlich y Langmuir (Subramanyam y Das 2009), para conocer las interacciones físicas o químicas entre la superficie de las partículas sólidas del suelo y las sustancias que se liberan por las plantas y bacterias. La cantidad de material adsorbido en un sistema depende de la temperatura y la presión o la cantidad del adsorbato, y el grado de adherencia puede estudiarse como función de la presión, con lo que se generan isoterma de adsorción. Siendo el suelo un sistema poroso asociado a las plantas, es en la rizósfera donde se tiene la mayor influencia por la presencia de las raíces vivas donde se exudan compuestos orgánicos que estimulan o inhiben las poblaciones microbianas y sus actividades. El suelo de la superficie de la raíz o rizoplano también proporciona una base de nutrientes favorables para muchas especies de bacterias (Brimecombe, 2001). Es en esos sitios donde existen los efectos más estudiados, como lo es, la secreción de ácidos carboxílicos de la raíz, demostrados al colocar un medio con indicador de pH para detectar

la acidificación mediante un cambio de coloración (Sullivan, 2004). Los ácidos carboxílicos (CHO_2) o sustancias orgánicas de bajo peso molecular se liberan al suelo por todo tipo de organismos (Jones, 1998), en el caso de las plantas representan una respuesta al estrés por nutrientes (Chaffai *et al.*, 2006). Los exudados orgánicos de las raíces de las plantas, proveen de alimento y energía a los microorganismos (Reyes y Valery, 2007). Algunos de esos ácidos son: cítrico, málico y succínico, entre otros (López-Bucio y Herrera-Estrella, 2000). La asimilación de fosfatos inorgánicos, se encuentra influenciada también por la presencia de bacterias de vida libre o asociativa que habitan la rizósfera y que pueden estimular el crecimiento de gramíneas como las que pertenecen a los géneros *Azospirillum*, *Azotobacter*, *Klebsiella*, *Beijerinckia*, *Pseudomonas* y *Bacillus* (Loredo-Osti *et al.*, 2004). Dentro de los microorganismos importantes en asociación con las plantas, se pueden encontrar diversos géneros bacterianos como *Pseudomonas*, *Enterobacter*, *Pantoea* y *Burkholderia*, entre otras, cuya actividad productora de enzimas fosfatasa se acompaña en muchos de los casos de la producción de ácidos orgánicos (Espinosa-Victoria *et al.*, 2009). Los ácidos orgánicos, pueden originarse de diferentes fuentes bióticas, como la descomposición de la materia orgánica, la exudación de las plantas, los hongos y diversas bacterias. Poco se conoce acerca de la interacción de ácidos carboxílicos generados como productos del metabolismo biológico de las plantas y bacterias en relación con el suelo agrícola. Por lo anterior, el objetivo del presente trabajo fue determinar la adsorción de los ácidos carboxílicos volátiles de origen vegetal y bacteriano al suelo agrícola de la rizósfera de *Zea mays* L.

MATERIALES Y MÉTODOS

La zona de estudio se encuentra en la región centro-oeste del estado de Puebla, en el municipio de San Juan Atenco, Puebla, México, cuya localización geográfica corresponde a los paralelos $19^\circ 04' 37''$ y $19^\circ 04' 47''$ N y los meridianos $97^\circ 31' 29''$ y $97^\circ 31' 41''$ O a una altitud de 2425 m. Se obtuvieron las muestras de suelo asociado al cultivo de maíz, al que se le realizaron análisis físicos, químicos, biológicos y de superficie: textura, pH en relación 1:10 (w/v)

suelo-agua; carbono orgánico y nitrógeno totales mediante el método semi-micro-Kjeldahl, fósforo disponible de acuerdo al método de Olsen (Soil Survey Staff, 1995).

Detección de Ácidos a Partir de Exudados Radicales de Maíz y Bacterias Asociadas

Para obtener exudados radicales de maíz, se propagaron plántulas a partir de semillas esterilizadas en la superficie, por medio de la inmersión en cloramina T al 1% durante cinco minutos y tres enjuagues con solución reguladora de fosfatos 0.025M pH 7 y agua destilada estéril. Después, las semillas fueron germinadas en cámara húmeda. Las plantas se regaron con solución nutritiva de Hoagland durante dos semanas. Se retiraron las plantas para obtener los exudados radicales que se ajustaron a pH 2.0 con HCl 0.1N y se llevaron a sequedad en estufa a 70 °C durante 24h. Los exudados radicales se concentraron en 1 mL con agua desionizada estéril (Altomare *et al.*, 1999). Se seleccionaron bacterias asociadas a maíz del género *Pseudomonas*, las cuales presentaron la capacidad de modificar el pH del medio de cultivo, de neutro a ácido, y se propagaron en caldo nutritivo. La suspensión bacteriana se centrifugó a 3000 rpm, durante 20 min, para eliminar las células bacterianas. Finalmente, se determinó la presencia de ácidos carboxílicos, tanto de exudados radicales de maíz así como de los extractos bacterianos mediante la técnica de cromatografía en capa fina de alta resolución (HPTLC High Performance Thin Layer Chromatography) en placas de celulosa F de Merck como fase estacionaria y separados con la mezcla de solventes éter, ácido fórmico y agua (75:15:10) como fase móvil y comparados con ácidos orgánicos de referencia (Chaffai *et al.*, 2006).

Caracterización de Propiedades de Superficie del Suelo

Porosidad del suelo. Se desgasificó a partículas de suelo de malla 60-80 a 623 K durante 20 h a una presión inferior a $1.3 \cdot 10^{-4}$ Pa, la cual fue proporcionada por una bomba turbo-molecular del instrumento Quantachrome AutoSorb-AS1. Se construyeron isothermas de adsorción de N_2 a la temperatura de 76 K (a las condiciones de altitud de

Puebla, México) en el intervalo de presiones relativas, $p/p^0 = [10^{-5}, 0.995]$; la presión de saturación p^0 se registró durante el curso de las medidas de adsorción (Hernández *et al.*, 2003; Hernández *et al.*, 2009), en el instrumento volumétrico automático de sorción.

Adsorción de ácidos carboxílicos en el suelo agrícola. Se determinaron las isothermas de adsorción de agua y los ácidos carboxílicos volátiles de uno a cuatro átomos de carbono (adsorbatos) en un suelo agrícola. En el intervalo de temperaturas superiores al punto de ebullición de los adsorbatos (398-523 K), con la técnica de cromatografía de gases, que aunque se encuentra por arriba de las temperaturas conocidas del suelo, son herramientas útiles para el estudio de procesos de sorción. Ácidos carboxílicos de alta pureza 99.99%, se usaron como adsorbatos: Ácido metanoico, ácido etanoico, ácido propanoico y ácido butanoico, los cuales se suministraron por SIGMA-ALDRICH. Los tiempos de retención se obtuvieron con ayuda de un cromatógrafo Shimadzu GC-14A, equipado con un detector de conductividad térmica. Los gases portadores fueron helio (He), aire e hidrogeno (H_2) de alta pureza 99.998% adquiridos de INFRA®, los cuales se pasaron a través de un tamiz molecular 3A. Las columnas para la cromatografía de gases fueron de acero inoxidable y se empacaron con los adsorbentes a estudiar. Antes de realizar las corridas experimentales, los adsorbentes introducidos en las columnas se deshidrataron *in situ* en un flujo regulado de gas portador a 573 K, durante 8 h. Se midieron los flujos del gas portador He, de distinta velocidad, a la salida de la columna con un flujómetro automático. Se introdujeron inyecciones de distinto volumen de los adsorbatos a la columna cromatográfica (d.i.= 5 mm y longitud 50 cm). Los volúmenes inyectados correspondieron al orden de 10^{-8} cm³. El volumen muerto de la columna se determinó inyectando CH_4 en forma simultánea con los adsorbatos. Los tiempos de retención del CH_4 fueron prácticamente imperceptibles y similares a los del aire y no existió variación respecto a los incrementos de temperatura que sufrió la columna. Todos los picos cromatográficos registrados, no mostraron evidencias de conversión química de los adsorbatos. Las isothermas de adsorción de los diferentes adsorbatos a las temperaturas establecidas, fueron obtenidas utilizando el suelo de San Juan Acatenco, Puebla, México, a distintas temperaturas.

Los calores isostéricos de adsorción se obtuvieron a través de los datos de las isothermas de adsorción a las temperaturas estudiadas.

Métodos de cálculo. Todos los datos de adsorción de los ácidos carboxílicos se trataron con la ecuación de adsorción de Freundlich, en su forma lineal. Para todos los ácidos carboxílicos (adsorbatos) los datos de adsorción no se ajustaron al modelo de adsorción de Langmuir, indicando heterogeneidad de los sitios de adsorción como se ha reportado (Asnin *et al.*, 2001). Esto es consistente con el hecho de que los datos de adsorción se ajustaron a la ecuación de adsorción de Freundlich. Aunque esta ecuación es empírica, es adecuada para tratar datos de adsorción en superficies heterogéneas con distribuciones de sitios de energía en bajas concentraciones de adsorbato. La Ecuación de adsorción de Freundlich (Choudhary y Mantri, 2000) es:

$$a = k p^{1/n} \quad (1)$$

donde: $n > 1$, a ($\mu\text{mol g}^{-1}$) es la cantidad de sustancia adsorbida, k es la constante de adsorción de Freundlich y $1/n$ es el exponente de la presión del adsorbato. La variación de k con la temperatura suministra los valores de la energía de adsorción estándar ΔU_0 vía una ecuación Van't Hoff (Ruthven y Kaul, 1998).

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{\Delta U_0}{RT^2} \quad (2)$$

El calor isostérico o entalpia isostérica de adsorción $-q_{st}$ (kJ mol^{-1}) del suelo como adsorbente a distintos grados de cobertura a se calculó a partir de los datos experimentales de las isothermas de adsorción, usando la Ecuación de Clausius-Clapeyron (Rudzinski y Everett, 1992)

$$\left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_a = \frac{q_{st}(a)}{RT^2} \quad (3)$$

donde: p y T son la presión de equilibrio y la temperatura en una zona específica de cobertura a y R es la constante universal de los gases, con el fin de conocer el grado de interacción de los compuestos producto del metabolismo de plantas y bacteriano con suelo agrícola.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de Suelo

El suelo agrícola de San Juan Atenco, Puebla, México, se clasificó tomando los criterios de Soil Survey Staff (1995) y presentó una textura franco-arcillo-arenosa, con un pH medianamente alcalino, muy bajo porcentaje de nitrógeno, medio en la cantidad de fósforo y muy bajo contenido de materia orgánica (Cuadro 1). Se determinó una actividad deshidrogenasa de 102.67 mg g^{-1} en el suelo y una población microbiana cultivable de 4.3×10^6 UFC (unidades formadoras de colonia) g^{-1} de suelo. El suelo de San Juan Atenco, Puebla, México, es pobre en nitrógeno, mediano a medianamente rico en potasio y con una concentración media de fósforo asimilable (Cuadro 1). La disponibilidad de nutrientes necesarios para las plantas está determinada por

Cuadro 1. Análisis físicos, químicos, biológicos y de superficie de un suelo agrícola procedente de San Juan Atenco, Puebla, México.

Variable	Valor
Análisis físico	
Textura	franco-arcillo-arenosa
Arena	56.00 %
Limo	20.00 %
Arcilla	24.00 %
Análisis químico	
pH	7.50
Materia orgánica	1.40 %
Nitrógeno total	0.08 %
Fósforo	9.10 mg kg^{-1}
Potasio	0.56 cmol kg^{-1}
Calcio	11.40 cmol kg^{-1}
Magnesio	3.20 cmol kg^{-1}
Sodio	0.56 cmol kg^{-1}
Capacidad de intercambio catiónico	18.90 cmol kg^{-1}
Conductividad eléctrica	0.89 dS m^{-1}
Densidad aparente	1.22 g cm^3
Análisis biológico	
Actividad deshidrogenasa	102.67 mg g^{-1}
Población microbiana	4.30 $\text{UFC } 10^6$
Análisis de superficie	
Superficie específica	10.85 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Volumen total de poro	0.023 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
Diámetro de poro	11.98 nm

factores físicos, químicos y biológicos del suelo, los cuales varían de acuerdo con el tipo de cultivo y las labores culturales (Schubert y Mengel, 1988).

Caracterización de la Capacidad de Sorción-Desorción de un Suelo Agrícola Usando como Modelo N_2

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 76 K sobre el suelo estudiado se muestran en la Figura 1. Estos gráficos corresponden a las de Tipo II-IV de la clasificación de la IUPAC (Sing *et al.*, 1985). Las propiedades texturales más relevantes de las muestras de suelo, calculadas a partir de las isotermas, (presión relativa, p/p^0) contra volumen adsorbido ($cm^3 g^{-1}$ de suelo), en condiciones estándar de temperatura y presión (STP por sus siglas en inglés) de N_2 , se pueden ver en el Cuadro 1. Es evidente la estructura porosa del suelo, ya que la función de distribución de tamaño de poros (FDTP) de las muestras de suelo, obtenida por medio del método Barrett-Joyner-Hallenda (Sing *et al.*, 1985), muestra que el suelo de estudio produce una distribución de tamaño de poro multimodal con predominio de tres grupos con valores de 2.3, 3.7 y 17.5 nm. Las isotermas de adsorción del suelo estudiado exhiben una forma rectilínea Tipo II, producto de una fuerte interacción entre la superficie

del suelo y el gas (Hernández *et al.*, 2010), por lo que debe existir competencia de los fluidos que invaden el suelo por los espacios porosos en diferente intensidad y su grado de interacción estará en función de la cantidad, tamaño y naturaleza de los poros.

Detección de Ácidos a Partir de Exudados Radicales de Maíz y Bacterias Asociadas

Se identificó la presencia de ácidos mono y di carboxílicos, mediante cromatografía en capa fina en la rizósfera de maíz en asociación con las bacterias estudiadas, los cuales fueron: ácido cítrico, ácido láctico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido glucónico, ácido glutámico, ácido butanoico, ácido etanoico y ácido propanoico. Por ello se decidió usar ácidos carboxílicos volátiles de uno a cuatro carbonos como modelo de estudio en interacción con el suelo agrícola. La presencia de los ácidos carboxílicos, detectados en maíz coincide con lo reportado por Jones (1998), quien detectó ácidos orgánicos en maíz y lo comparó con ácidos orgánicos detectados en otras plantas. La Figura 2 muestra las diferencias estructurales mediante modelos moleculares elaborados en el programa Arguslab 4.0.1 para agua y ácidos orgánicos carboxílicos volátiles usados como adsorbatos en los ensayos de cromatografía de gases en el suelo agrícola estudiado. Se puede observar que

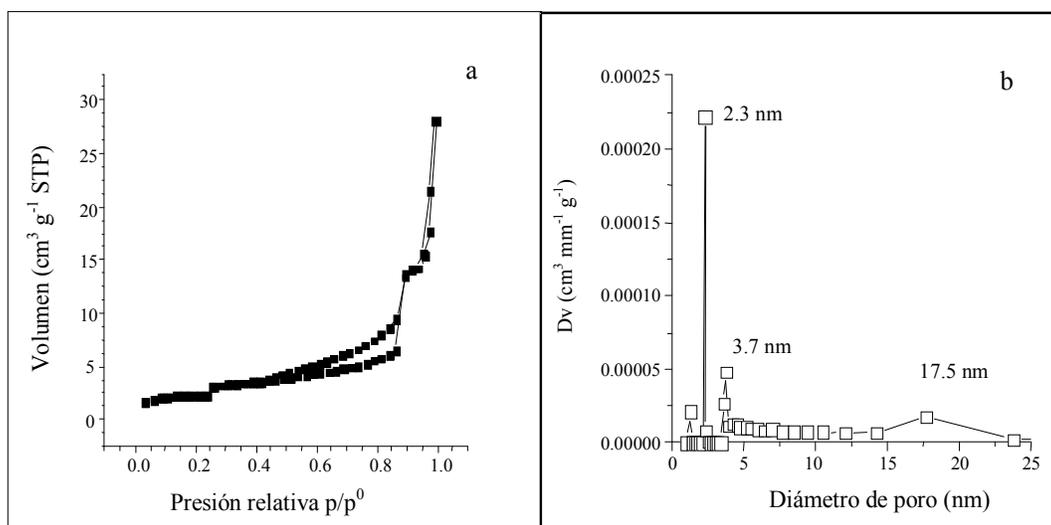


Figura 1. a) Isotherma de adsorción-desorción de N_2 y b) distribución de tamaño de poro en el suelo procedente de San Juan Atenco, Puebla, México. STP = condiciones estándar de temperatura y presión; Dv = diferencial de volumen.

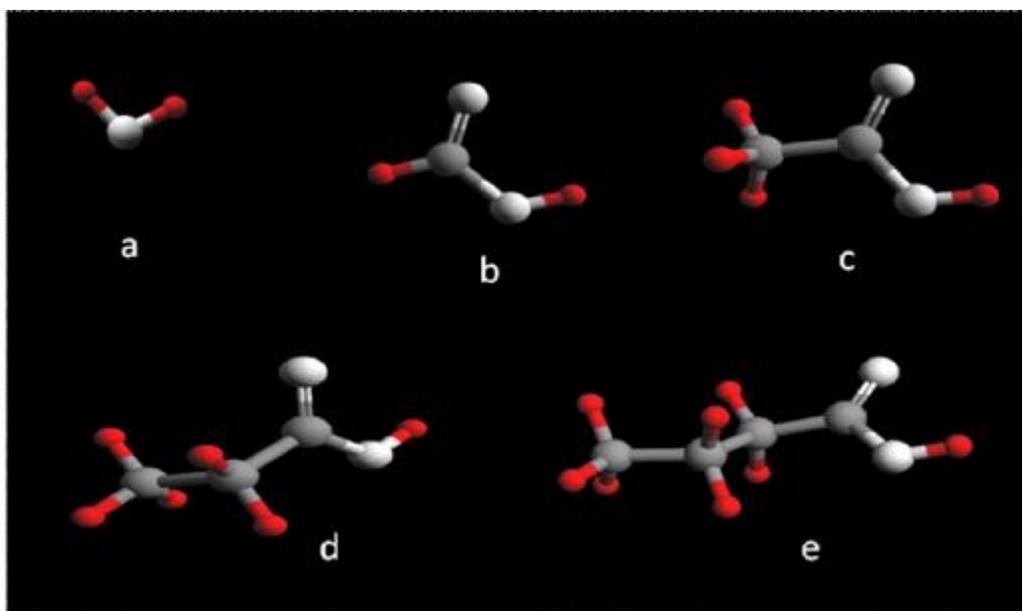


Figura 2. Modelos moleculares de agua y ácidos carboxílicos usados en los ensayos: a) agua, b) ácido metanoico, c) ácido etanoico, d) ácido propanoico, e) ácido butanoico, color rojo) hidrógeno, color blanco) oxígeno y color gris) carbono. Modelos realizados en ArgusLab 4.0.1.

uno de los hidrógenos de la molécula de agua está sustituido por radicales CHO_2 , donde el R tiende a incrementar de uno a cuatro carbonos, por lo que se relacionó la estructura molecular de cada adsorbato y sus propiedades fisicoquímicas (Cuadro 2), con la adsorción de un suelo agrícola.

Isotermas de Adsorción de Ácidos Carboxílicos de un Suelo Agrícola

Se graficaron isotermas de adsorción de ácidos carboxílicos a diferentes temperaturas en muestras de suelo como adsorbente. Para todos los ácidos carboxílicos se generaron tres cromatogramas por temperatura ensayada (Figura 3), los datos se

procesaron para obtener las isotermas de adsorción, mediante la integración de los cromatogramas para determinar la cantidad de sustancia adsorbida (a) en función de la presión en el equilibrio. Se construyó el gráfico a contra p , $1/a$ contra $1/p$ y se estableció que el gráfico $\log a$ contra $\log p$ es lineal, como un indicador aceptable del cumplimiento de las ecuaciones evaluadas (Rudzinski y Everett, 1992). A medida que se incrementó la temperatura, la retención de adsorbatos por el suelo fue menor, lo cual coincide para sustancias orgánicas como tolueno y naftaleno, en muestras de suelo (Sleep y McClure, 2001).

La Figura 3 muestra los resultados de la adsorción del ácido etanoico por medio de los cromatogramas obtenidos del suelo agrícola a temperaturas de 150 °C

Cuadro 2. Propiedades de los ácidos carboxílicos usados como modelo en interacción con el suelo agrícola (Reid *et al.*, 1977).

Nombre	Fórmula	Masa	Densidad	Polarizabilidad	Entalpia de vaporización
		g	g mL^{-1}	D	kcal mol^{-1}
Agua	HOH	18.01	1.000	1.8	9.72
Ácido metanoico	HCOOH	46.03	1.220	1.5	5.24
Ácido etanoico	CH_3COOH	60.05	1.049	1.3	5.66
Ácido propanoico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	74.08	0.993	1.5	7.70
Ácido butanoico	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	88.11	0.964	1.1	10.04

D = debyes.

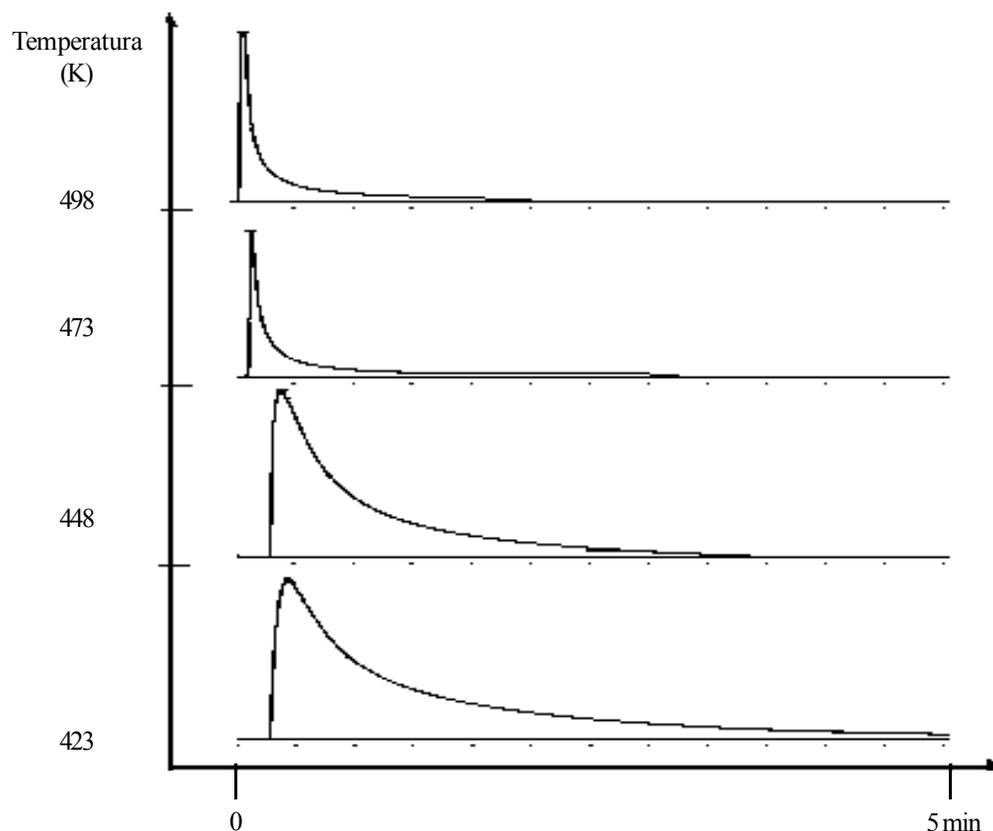


Figura 3. Cromatogramas del ácido etanoico a diferentes temperaturas ensayado con suelo agrícola de San Juan Atenco, Puebla, México.

(423 K), 175 °C (448 K), 200 °C (473 K) y 225 °C (498 K). Donde es notable el comportamiento de los ácidos carboxílicos al interactuar con el suelo agrícola sometido a temperaturas superiores a su punto de ebullición. La interpretación clásica usada en otros sistemas porosos menciona que a medida que se incrementa la temperatura disminuye de manera genérica la cantidad de sustancia adsorbida y se incrementa la presión (Gregg and Sing, 1982). Por otro lado, al comparar el comportamiento de las diferentes sustancias a una misma temperatura, al aumentar la masa molecular de la sustancia ácida, se incrementa la presión pero se disminuye la sustancia adsorbida. Los diferentes cromatogramas obtenidos se usaron en la interpretación de la cantidad de sustancia adsorbida contra la presión ejercida por el suelo y se aplicó el método gravimétrico, para construir las isothermas de adsorción para agua y los ácidos estudiados. Todos los ácidos (adsorbatos) se ensayaron a diferentes temperaturas (Figuras 4-5) y fueron tratados mediante los modelos de Freundlich, Langmuir y Henry. En estos estudios se nota una

interacción favorable de los ácidos carboxílicos y el suelo agrícola. Los valores de las constantes de Freundlich, Langmuir y Henry se pueden observar en el Cuadro 3.

Al determinar el coeficiente de correlación lineal de las ecuaciones evaluadas, se observó que para el caso del agua, no existen diferencias considerables en los ensayos con temperaturas disímiles (423-498 K), ya que tanto en la ecuación de Freundlich ($\log a$ contra $\log p$) como en la de Langmuir ($1/a$ contra $1/p$), se tuvieron coeficientes de correlación (R) entre 0.997 y 0.999, lo cual no se repitió en las muestras de ácidos. Con los ácidos metanoico, etanoico, propanoico y butanoico, se obtuvieron mayores coeficientes de correlación con el tratamiento de Freundlich. Una particularidad de este comportamiento se presentó con el ácido acético, el cual tuvo mejor correlación con Langmuir a 498 K lo que podría estar relacionado con la interacción de los ácidos carboxílicos con la superficie del suelo, ya que la ecuación de Langmuir considera la interacción de las uniones unimoleculares y la de Freundlich es una ecuación empírica de interacción de la sustancia

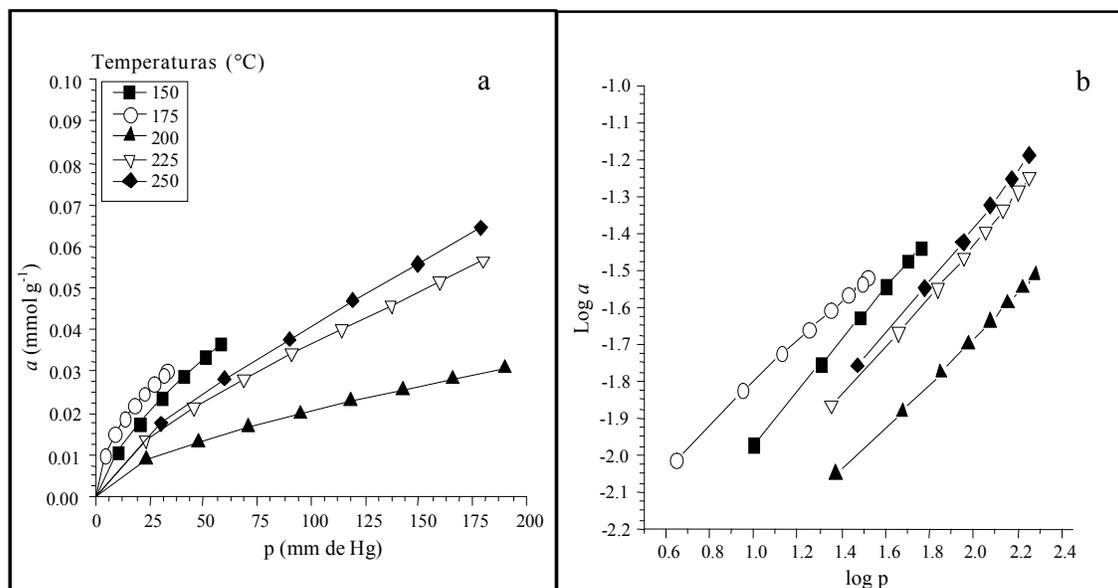


Figura 4. a) Isotermas de adsorción de ácido etanoico con suelo agrícola a diferentes temperaturas (°C) y b) forma lineal de la ecuación Freundlich.

adsorbida con el adsorbente (suelo), lo que puede estar relacionado con la disposición de elementos en el suelo, como se ha demostrado previamente para fósforo y mercurio (Khan *et al.*, 2009; Jinga *et al.*, 2007), indicando que la presencia de ácidos genera la disponibilidad de esos elementos (Ferreira y Ferraciú, 2007).

CONCLUSIONES

La estructura porosa del suelo agrícola se estimó por la adsorción de N₂ a su temperatura de ebullición. Los valores obtenidos tanto de la superficie específica como del tamaño de poros, sugieren adsorciones preferenciales de los compuestos orgánicos volátiles. Se

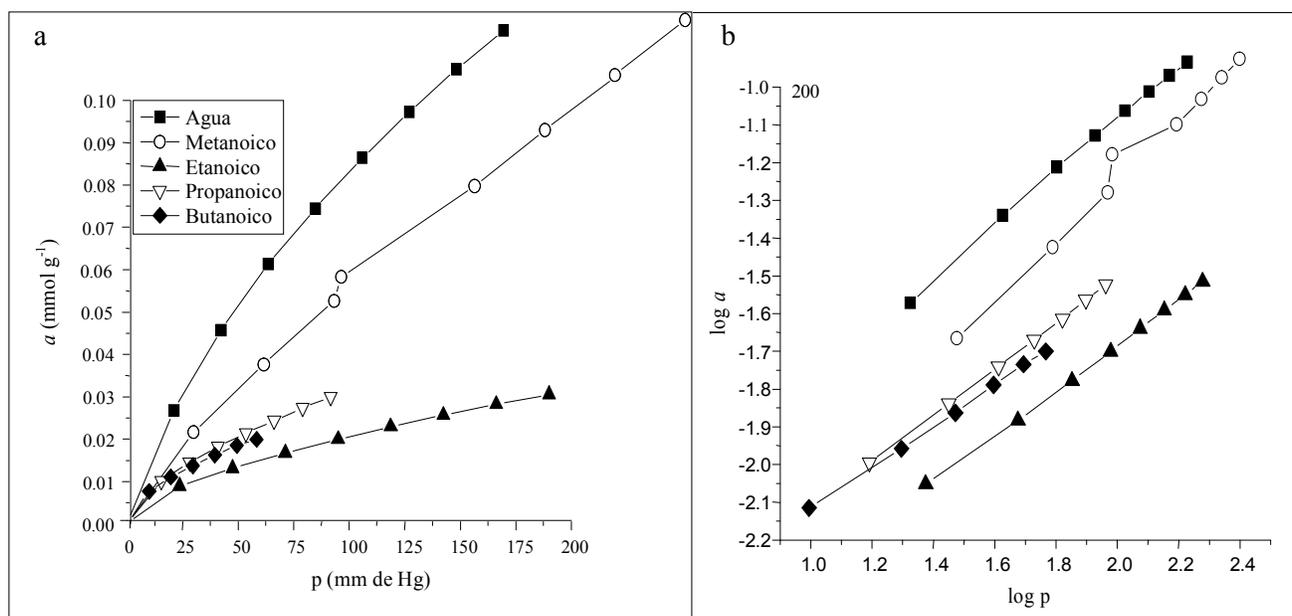


Figura 5. a) Isotermas de adsorción de ácidos carboxílicos y agua con suelo agrícola a 473 K y b) forma lineal de la ecuación Freundlich.

Cuadro 3. Constantes de Freundlich, Langmuir y Henry para agua y ácidos carboxílicos en suelo agrícola de San Juan Atenco, Puebla, México.

Freundlich	Langmuir			Henry	Energía estándar de adsorción			
Temperatura	$K_{F,10}^3$	n	R	$K_{L,10}^3$	a_m	R	$K_{H,10}^3$	$-\Delta U$
K	$\text{mmol g}^{-1} \text{mmHg}^{-1}$			$\text{mmol g}^{-1} \text{mmHg}^{-1}$	mmol g^{-1}		$\text{mmol g}^{-1} \text{mmHg}^{-1}$	kJmol^{-1}
Agua								
423	1.925	1.252	0.999	0.692	0.850	0.998	0.588	14.39
448	0.847	1.187	0.997	0.437	0.681	0.999	0.297	
473	4.856	2.091	0.997	0.289	0.201	0.998	0.058	
498	0.298	1.059	0.990	0.121	0.244	0.988	0.029	
Ácido metanoico								
423	0.255	1.301	0.999	0.048	0.180	0.991	0.008	67.50
448	0.006	1.116	0.993	0.150	0.072	0.991	0.011	
473	0.217	1.221	0.999	0.202	0.261	0.989	0.051	
498	0.125	1.197	0.999	0.059	0.199	0.999	0.012	
523	0.452	1.221	0.999	0.325	0.555	0.997	0.180	
Acido etanoico								
423	2.082	1.411	0.999	0.084	0.068	0.996	0.005	-41.85
448	9.627	3.573	0.990	0.114	0.041	0.992	0.004	
473	7.312	2.913	0.980	0.018	0.039	0.978	0.001	
498	10.876	2.529	0.974	0.057	0.083	0.986	0.005	
523	3.109	1.353	0.997	0.077	0.114	0.990	0.009	
Ácido propanoico								
423	1.769	1.488	0.999	0.046	0.046	0.995	0.002	41.53
448	1.303	1.382	0.999	0.022	0.038	0.980	0.001	
473	1.050	1.252	0.998	0.035	0.043	0.988	0.001	
498	1.097	1.364	0.998	0.020	0.031	0.971	0.001	
523	0.392	0.803	0.997	0.135	0.215	0.997	0.020	
Acido butanoico								
423	0.955	1.379	0.999	0.027	0.054	0.993	0.001	-7.18
448	0.095	0.893	0.988	0.017	0.030	0.987	0.000	
473	0.174	1.016	0.987	0.028	0.026	0.981	0.000	
498	0.099	0.847	0.989	0.024	0.041	0.988	0.001	
523	0.346	1.149	0.992	0.027	0.033	0.986	0.001	

K_F = constante de Freundlich; K_L = constante de Langmuir; K_H = constante de Henry; n y a_m = constantes empíricas; R = coeficiente de correlación. $-\Delta U$ = energía interna de adsorción.

han determinado las isotermas de adsorción de los ácidos carboxílicos en suelo agrícola de San Juan Atenco mediante el método cromatográfico. Las ecuaciones de Langmuir y Freundlich fueron aplicadas con éxito, encontrándose que los mayores valores corresponden al agua seguida de los valores de los ácidos carboxílicos de menor a mayor masa molecular. La combinación de los métodos de adsorción de N_2 y cromatografía de gases, son herramientas muy poderosas para estudiar y evaluar el grado de adsorción/interacción entre distintos adsorbatos y el suelo.

AGRADECIMIENTOS

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, por el financiamiento del proyecto: Influencia del ambiente rizosférico en la diversidad de las bacterias asociadas a maíz del cual forma parte la presente investigación. Al proyecto institucional Biofosfobuap por el aporte económico y técnico a la presente investigación.

LITERATURA CITADA

- Altomare, C., W. A. Norvell, T. Björkman, and G. E. Harman. 1999. Solubilization of phosphates and micronutrients by the plant-growth promoting and biocontrol fungus *Trichoderma harzianum* Rifai 1295-22. *Appl. Environ. Microbiol.* 65: 2926-2933.
- Asnin, L. D., A. A. Fedorov, Y. S. Chekryshkin, and R. M. Yakushev. 2001. Adsorption of chlorobenzene on $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$, Catalyst. *Russ. J. Appl. Chem.* 74: 1458-1460.
- Brimecombe, M. J., F. A. De Leij, and J. M. Lynch. 2001. The rhizosphere. The effect of root exudates on rhizosphere microbial populations. pp. 95-140. *In*: R. Pinton, Z. Varanini, and P. Nannipieri (eds.). *Biochemistry and organic substances at the Soil-Plant Interface*. Marcel Dekker. New York, NY, USA.
- Chaffai R., A. Tekitek, and E. E. Ferjani. 2006. Thin layer chromatography analysis of organic acids in maize (*Zea mays* L.) plants under Al and Zn toxicity. *Am. J. Plant Physiol.* 1: 65-75.
- Choudhary, V. R. and K. Mantri. 2000. Adsorption of aromatic hydrocarbons on highly siliceous MCM-41. *Langmuir* 16: 7031-7037.
- Espinosa-Victoria, D., L. López-Reyes, and A. de la Cruz-Benítez. 2009. Use of 16S rRNA gene for characterization of phosphate-solubilizing bacteria associated with corn. *Rev. Fitotec. Mex.* 32: 31-37.
- Ferreira F., M. P. y L. R. Ferracciú A. 2007. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. *Sci. Agric.* 63: 589-608.
- Gregg S. J. and K. S. W. Sing. 1982. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press. New York, NY, USA.
- Hernández, M. A., A. I. González, L. Corona, F. Hernández, F. Rojas, M. Asomoza, S. Solís, R. Portillo, and M. A. Salgado. 2009. Chlorobenzene, chloroform, and carbon tetrachloride adsorption on undoped and metal-doped sol-gel substrates SiO_2 , Ag/SiO_2 , Cu/SiO_2 and Fe/SiO_2 . *J. Hazard. Mater.* 162: 254-263.
- Hernández, M. A., A. I. González, F. Rojas, M. Asomoza, S. Solís, V. H. Lara, M. A. Salgado, R. Portillo y V. Petranovskii. 2005. Adsorción de hidrocarburos clorados en sustratos con microporos: Clinoptilolitas desaluminizadas y SiO_2 . *Rev. Int. Contam. Ambient.* 21: 183-191.
- Hernández, M. A., J. A. Velasco, F. Rojas, V. H. Lara, M. A. Salgado y V. Tamariz. 2003. Evaluación de mesoporos y caracterización de arcillas del estado de Puebla, México. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 19: 183-190.
- Hernández, M. A., R. Portillo, M. A. Salgado, F. Rojas, V. Petranovskii, G. Pérez y R. Salas. 2010. Comparación de la capacidad de adsorción de CO_2 en clinoptilolitas naturales y tratadas químicamente. *Superficies Vacío* 23: 67-72.
- Ingaramo, O. E., J. P. Ferreira, J. M. Avalos y V. E. Vázquez. 2007. Caracterización de las propiedades generales en una parcela experimental con distintos sistemas de labores. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe.* 32: 127-137.
- Jinga, Y. D., Z. L. He, and X. E. Yang. 2007. Effects of pH, organic acids, and competitive cations on mercury desorption in soils. *Chemosphere* 69: 1662-1669.
- Jones, D. L. 1998. Organic acids in the rhizosphere. A critical review. *Plant Soil.* 205: 25-44.
- Khan, A. A., G. Jilani, M. S. Akhtar, S. M. S. Naqvi, and M. Rasheed. 2009. Phosphorus solubilizing bacteria: Occurrence, mechanisms and their role in crop production. *J. Agric. Biol. Sci.* 1: 48-58.
- López-Bucio, J., M. F. Nieto-Jacobo, V. Ramírez-Rodríguez, and L. Herrera-Estrella. 2000. Organic acid metabolism in plants: from adaptive physiology to transgenic varieties for cultivation in extreme soils. *Plant Sci.* 160: 1-13.
- Loredo-Osti, C., L. López-Reyes y D. Espinosa-Victoria. 2004. Bacterias promotoras del crecimiento vegetal asociadas con gramíneas: Una revisión. *Terra Latinoamericana.* 22: 225-239.
- Reyes, I. y A. Valery. 2007. Efecto de la fertilidad del suelo sobre la microbiota y la promoción del crecimiento del maíz (*Zea mays* L.) con *Azotobacter* spp. *Bioagro* 19: 117-126.
- Rudzinski, W. and D. H. Everett. 1992. Adsorption of gases on heterogeneous surfaces. London Academic Press. UK.
- Ruthven, D. M. and B. K. Kaul. 1998. Compensation theory of adsorption: Correlation and prediction of Henry constants for linear paraffins on zeolite Adsorbents. *Adsorption* 4: 269-273.
- Schubert, S. and K. Mengel. 1989. Important factors in nutrient availability: Root morphology and physiology. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 152: 169-174.
- Sing, K. S. W., D. H. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, and T. Siemieniewska. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid system. *Pure Appl. Chem.* 57: 603-619.
- Sleep, B. E. and P. D. McClure. 2001. The effect of temperature on adsorption of organic compounds to soil. *Can. Geotech. J.* 38: 46-52.
- Soil Survey Staff. 1995. Claves para la taxonomía de suelos. USDA-Natural Resources Conservation Service. Washington, DC, USA.
- Subramanyam, B. and A. Das. 2009. Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 6: 633-640.
- Sullivan T. 2004. Interactions between soil microbial communities and plant roots: A mini review. *Soil and Crop Sciences*. Colorado State University. Fort Collins, CL, USA.
- Vargas-Rodríguez, Y. M., V. Gómez-Vidales, E. Vázquez-Labastida, A. García-Bórquez, G. Aguilar-Sahagún, H. Murrieta-Sánchez y M. Salmón. 2008. Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 25: 135-144.
- Zdravkov, B. D., J. J. Cermák, M. Sefara, and J. Janku. 2007. Pore classification in the characterization of porous materials. A perspective. *C. Eur. J. Chem.* 5: 385-395.
- Zhu, H. Y., X. S. Zhao, G. Q. Lu., and D. D. Do. 1996. Improved comparison plot method for pore structure characterization of MCM-41. *Langmuir* 12: 6513-6517.