

Métodos de análisis de elementos en suelos: disponibilidad y fraccionamiento

Demetrio González, Patricia Almendros y José Manuel Álvarez

Resumen: En este trabajo se presenta una revisión de los métodos de análisis de elementos metálicos, principalmente de Cu y de Zn en suelos agrícolas, destacando los más utilizados. Algunos de los métodos descritos tienen un campo de aplicación mayor, empleándose también en análisis de sedimentos, lodos, residuos sólidos, suelos tratados con residuos, suelos contaminados, etc. Asimismo, se presentan algunas posibles líneas de desarrollo futuro de estos métodos.

Palabras clave: cobre, disponibilidad, extracción secuencial, extracción simple, cinc.

Abstract: This paper presents a review of methods for analysis of metallic elements, mainly for Cu and Zn, in agricultural soils, highlighting those most commonly used. Some of the methods described have a greater scope, and have been used in analysis of sediments, sludge, sewage sludge, sewage sludge amended soils, polluted soils, etc. It also outlines some possible lines of future development of these methods.

Keywords: Availability, copper, sequential extraction, single extraction, zinc.

Introducción

La determinación de metales como el Cu y el Zn en suelos es interesante tanto desde un punto de vista medioambiental como agrícola. El contenido total de estos metales es básico para estudiar los cambios producidos en el suelo por contaminación, lixiviación, captación por las plantas, prácticas agrícolas, etc. Sin embargo, dicho contenido no informa sobre su disponibilidad y, por tanto, tampoco sobre si un suelo es deficiente en alguno de ellos para un determinado cultivo. Se han de plantear análisis que respondan a la necesidad de conocer la disponibilidad de los metales para los cultivos agrícolas y, como consecuencia, su potencial deficiencia o toxicidad para los mismos, por la importancia de la entrada de estos elementos en la cadena alimentaria.

Los metales en el suelo pueden encontrarse bajo distintas formas: como ion libre o en forma complejada en la disolución del suelo, adsorbidos o en forma intercambiable en la fracción coloidal del suelo (arcilla, compuestos húmicos, hidróxidos de hierro, manganeso y aluminio) o bien formando parte de minerales secundarios, primarios y complejos insolubles en la fase sólida del suelo.^[1, 2]

La cantidad o concentración de un metal en cada una de estas asociaciones o fracciones se encuentra influida por distintos factores entre los que están la cantidad total de metal y de otros iones en el suelo, el tipo y número de lugares de adsorción en la fase sólida del suelo, el tipo y la concentración de los ligandos capaces de formar complejos con los metales presentes en el suelo, el pH, el potencial redox, la temperatura, el régimen de humedad, etc. El cambio en uno o varios de esos factores va a provocar una modificación en el equilibrio

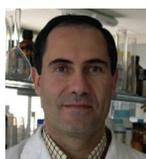
entre las distintas fracciones y, por tanto, una transferencia de metal de unas a otras. Esto produce una variación en la disponibilidad de un metal para los cultivos ya que esta depende principalmente de la cantidad de metal potencialmente móvil, esto es, soluble en agua o fácilmente solubilizable,^[3] así como de factores asociados a un cultivo concreto y a la actividad microbiana (micorrizas).^[4, 5] La biodisponibilidad de metales traza presenta una mayor correlación con la actividad iónica del metal libre que con su contenido total (o pseudo-total) en el suelo.^[6] Numerosos estudios consideran que el nivel de metales en la planta no está influido por la concentración total de Cu y Zn en el suelo.^[7]

Las cantidades de metales en formas disponibles pueden determinarse mediante la utilización de extracciones simples. Sin embargo un conocimiento de la distribución del contenido metálico en cada una de las fracciones proporciona una información que permite predecir la evolución de dicho metal con la variación de alguno de los factores que influyen en la distribución del metal. Para determinar el metal asociado a cada fracción se utilizan los procedimientos denominados de fraccionamiento secuencial, que consisten en someter a una muestra de suelo a extracciones sucesivas con reactivos cada vez más agresivos. Mediante este procedimiento se extraen fracciones particulares o distintas formas químicas de metales que posteriormente son cuantificadas. Las fracciones están definidas operacionalmente, lo cual significa que se corresponden con las cantidades extraídas con un reactivo concreto y bajo unas condiciones experimentales perfectamente definidas.^[8]

Por otra parte, el grado de contaminación de un suelo respecto de un determinado metal puede ser estimado mediante la determinación de su concentración y comparación con los resultados de análisis previos (a la contaminación) o de análisis de suelos no contaminados. Sin embargo, suele ser más determinante estimar las fracciones de metal soluble, intercambiable, disponible para las plantas, etc., como indicador directo de los efectos tóxicos para el medioambiente.

Técnicas analíticas

Las técnicas espectroscópicas atómicas son las más ampliamente utilizadas en el análisis de metales en los extractos de los suelos. En concreto son empleadas la Espectroscopía de Absorción Atómica de Llama (FAAS), la Espectroscopía de Absorción Atómica Electrotérmica con Cámara de Grafito



D. González



P. Almendros



J. M. Álvarez

Departamento de Química y Análisis Agrícola,
E.T.S.I. Agrónomos, Universidad Politécnica de Madrid,
Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, España
C-e: josemanuel.alvarez@upm.es

Recibido: 03/04/2009. Aceptado: 29/06/2009.

(GFAAS) y el Plasma de Acoplamiento Inductivo con Detector Óptico (ICP-AES). Los límites de detección varían entre las partes por millón (mg/L) de FAAS y las partes por billón ($\mu\text{g/L}$) de GFAAS. Las dos primeras técnicas son unielementales, siendo la FAAS más rápida y barata que la GFAAS, mientras que el ICP-AES permite el análisis multielemental pero presenta un coste superior a las dos anteriores. Existen otras técnicas como el Plasma de Acoplamiento Inductivo con Detector de Masas (ICP-MS) que presenta el mejor límite de detección, pero es económicamente más costosa y la Fluorescencia de Rayos-X (XRFS) que permite el análisis de muestras sólidas sin necesidad de obtener un extracto del suelo.

Muestreo

Obtener una muestra representativa es un problema común a todos los procedimientos analíticos. La mayor parte de los procedimientos de muestreo se basan en tomar un número elevado de pequeñas muestras, mezclarlas, homogeneizarlas y tomar de la mezcla la muestra para el laboratorio. En el análisis de metales a nivel de trazas, la toma y preparación de muestra es fundamental. Las muestras se han de colocar en bolsas de polietileno con objeto de minimizar su contaminación. Los materiales de todos los utensilios que se utilicen, tanto en la toma de muestra como en su preparación y tratamiento, han de ser seleccionados para evitar la contaminación de la muestra, al menos con aquellos elementos que se vayan a determinar. En las herramientas de muestreo ha de evitarse el acero inoxidable, por ejemplo, sustituyéndolo por acero al carbono, aluminio, polipropileno o PTFE. El secado de las muestras ha de llevarse a cabo, por ejemplo, extendiendo las mismas sobre láminas de polietileno colocadas en bandejas de Al a 25 °C o a temperatura ambiente. Para moler las muestras se utilizará un mortero de ágata ya que no aporta metales pesados, aunque pueda contaminarlas con Ca y Mg. También se ha de tener precaución con la tinta de los rotuladores empleados para marcar las muestras, puesto que muchas de ellas contienen metales. Los reactivos que se utilicen en el análisis han de ser de una pureza elevada, con unos bajos contenidos en metales. Para el control de calidad de los análisis, además de la realización de blancos con los propios reactivos empleados, se han de utilizar materiales de referencia cuyos contenidos han sido establecidos por una variedad de métodos analíticos y de laboratorios independientes.

Determinación de elementos totales

La determinación de los contenidos totales de elementos metálicos de un suelo suele requerir (salvo en el caso de XRFS) la solubilización de dichos metales bien por disolución ácida o bien por fusión de la muestra. Sin embargo, algunos autores^[9] han demostrado que pueden determinarse muchos elementos en suelos y sedimentos mediante la metodología GFAAS-suspensiones, sin necesidad de su puesta en disolución.

Teniendo en cuenta que la matriz del suelo es compleja y puede presentar un alto contenido en sílice y silicatos, la disolución total del suelo precisa del uso de HF y de material de laboratorio de PTFE, polipropileno, polietileno o Pt, que no son atacados por dicho ácido.^[10-12] Los suelos suelen contener también materia orgánica y sulfuros, por ello junto con

el HF suelen utilizarse otros ácidos oxidantes como el HNO_3 y/o HClO_4 .^[13]

El desarrollo de los sistemas de digestión por microondas está desplazando a las técnicas convencionales, e incluso el National Institute of Standards y Technology (NIST) recomienda el uso de dichos sistemas para el análisis de contaminantes en muestras medioambientales.^[14] La diferencia principal con los sistemas convencionales es que el aporte de energía para llevar a cabo el proceso de digestión se realiza mediante radiación de microondas, resultando ser una forma más rápida y directa. La digestión por microondas en tubo cerrado presenta como ventajas su rapidez, la utilización de pequeñas cantidades de muestra y de reactivos, el evitar en gran medida la contaminación de la muestra y la pérdida de elementos volátiles, una mayor reproducibilidad de los procedimientos y, una mayor exactitud y precisión. Esto permite la estandarización del método.^[15] Como principales inconvenientes se pueden indicar que el equipamiento es caro y que debido a las pequeñas cantidades de muestra utilizadas, a veces las concentraciones de determinados elementos en la disolución resultante pueden ser muy bajas.

En algunas ocasiones, para algunos minerales, los procedimientos anteriormente indicados no consiguen la total disolución de la muestra y se han de emplear métodos de fusión alcalina. La técnica más usada utiliza como fundente el metaborato de litio y como disolvente posterior HNO_3 . Este método fue desarrollado por Ingamells^[16] y presenta las ventajas de ser más rápido que los anteriores, disolver la mayor parte de los minerales, no requerir vasos de presión especiales, proporcionar disoluciones limpias para su análisis y minimizar los efectos interferentes. Su principal inconveniente es que la disolución resultante tiene un alto contenido en sales, lo que empeora los límites de detección de las técnicas atómicas debido al aumento de la emisión de fondo.

A veces, más que el contenido total de un metal en el suelo, se determina lo que se denomina "pseudo-total" mediante la utilización de ácidos fuertes o agua regia en el proceso de digestión. Al no utilizar HF, este contenido pseudo-total normalmente no incluye el metal fuertemente asociado a los silicatos y representa el contenido máximo de metal potencialmente soluble y móvil, por tanto, el máximo potencial contaminante de un metal en un suelo determinado.

El método más ampliamente adoptado para la determinación del contenido pseudo-total es el indicado por el Community Bureau of Reference (BCR, ahora el Standards, Measurements and Testing Programme) de la Comisión Europea.^[17] El procedimiento consiste en utilizar 3 g de suelo secado al aire y tamizado a 150 μm , añadir 2-3 mL de agua destilada, 22,5 mL de HCl 6 M y 7,5 mL de HNO_3 conc. El recipiente se deja tapado una noche a temperatura ambiente. Posteriormente se somete a reflujo durante 2 h, se lava el refrigerante de 40 cm con 30 mL de agua destilada, se filtra a través de un filtro de celulosa resistente a los ácidos (sin cenizas, de 0,4–1,1 μm de tamaño de poro) previamente lavado con HNO_3 , se lava el filtro con el residuo utilizando una pequeña cantidad de HNO_3 y se enrasa el filtrado a 100 mL en un matraz aforado. Se considera que mediante este procedimiento se extrae entre el 70 y el 90% del contenido total de metales como Cu y Zn, entre otros.^[18] Existe también una norma ISO sobre la extracción de elementos traza con agua regia.^[19]

Métodos de análisis de elementos en suelos: disponibilidad y fraccionamiento.

Determinación de elementos disponibles

Las cantidades disponibles de microelementos como Cu y Zn en un suelo constituyen una parte de su contenido total. La fracción realmente soluble generalmente se considera biodisponible y diversos reactivos químicos se utilizan para su extracción. La elección de los reactivos a menudo se ha basado tanto en consideraciones empíricas como teóricas, y el valor de un método es juzgado en función del mayor o menor grado de correlación entre las cantidades extraídas de micronutriente y las concentraciones de las plantas o, en algunas ocasiones, también el rendimiento del cultivo o las cantidades tomadas por el mismo.^[5] Además, los resultados de la extracción están influidos por numerosos factores entre los que podemos citar: ratio suelo/disolución, tiempo de extracción, velocidad y tipo de agitación, y propiedades del suelo. De ahí la necesidad de seguir escrupulosamente las condiciones experimentales indicadas en los métodos de extracción del Cu y Zn disponibles ya que, además, en algunos métodos la extracción se llevan a cabo sin que se alcance el equilibrio entre el extractante y el suelo.^[17, 20]

Teniendo en cuenta estas consideraciones, y buscando que el método empleado sea rápido y reproducible, numerosas disoluciones extractantes han sido propuestas a lo largo de los años. Algunos de estos extractantes son: disoluciones de sales (NaNO_3 0,1 M; NH_4NO_3 1 M y CaCl_2 0,01 M), ácidos diluidos (HCl 0,1 M y HNO_3 0,5 M) y agentes quelantes con sales y/o ácidos diluidos [DTPA-trietanolamina (DTPA-TEA); DTPA-bicarbonato de amonio (DTPA-AB); Mehlich-3 y NH_4OAc 0,5 M + EDTA 0,02 M pH 4,65], cada uno de los cuales presenta una capacidad de extracción diferente, como puede apreciarse en la Figura 1.

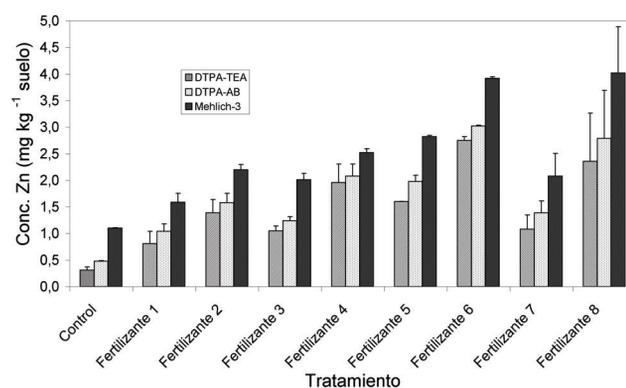


Figura 1. Concentración de Zn extraíble con DTPA-TEA, DTPA-AB y Mehlich-3 en un suelo calizo tratado con diferentes fertilizantes de Zn.^[21]

La utilización de algunos de ellos está bastante generalizada en el mundo, siendo el DTPA-TEA el más universal.^[22] Según diversos autores,^[23] el test ideal para evaluar la captación de microelementos por las plantas es aquel que trata de reproducir las condiciones de la planta en la rizosfera; por ello, se ha propuesto la utilización de extractantes formados por mezclas de ácidos orgánicos débiles de baja masa molecular.^[24]

A continuación se van a exponer algunos de los principales métodos de extracción.

Método del cloruro de calcio

La extracción de metales pesados de un suelo con una disolución de CaCl_2 0,01 M no tamponada es un método que se utiliza tanto para estimar la contaminación de un suelo como la

disponibilidad para las plantas de metales traza. Este método ha sido recomendado en algunos países europeos^[25] y combina una capacidad de extracción adecuada con una baja concentración salina en el extracto, lo cual facilita la determinación de los metales debido a que la matriz en que se encuentran es menos compleja.^[26]

La extracción se lleva a cabo mediante la agitación de 10 g de muestra de suelo con 100 mL de CaCl_2 0,01 M, en un agitador de vaivén durante 2 h a 30 rpm y temperatura ambiente. El extracto se separa por centrifugación durante 10 min. a $3000 \times g$ seguido de decantación.

El uso de este extractante es relativamente reciente, aún son pocos los trabajos que lo han utilizado y, por tanto, es necesario un mayor número de ellos para confirmar los buenos resultados obtenidos hasta ahora. Lock y Jansen^[27] obtuvieron una buena correlación entre la concentración de Cu extraída con este método y la concentración del mismo elemento presente en la solución del suelo. Además, la utilización de esta extracción ha proporcionado buenos resultados en algunos estudios en lo que respecta a la predicción de la captación de Cu por la planta^[28–30] sin embargo, según Pedersen y col.,^[31] estos resultados no pueden generalizarse a otros sistemas suelo-planta. Distintos autores^[32–33] indicaron que este extractante puede ser adecuado también para otros microelementos como Zn, Cd y Ni.

Método DTPA-TEA

El método más usado para la extracción de los micronutrientes Fe, Mn, Cu y Zn utiliza el ácido dietilentriaminopentacético (DTPA) como agente quelante. Este agente presenta la combinación más favorable de constantes de estabilidad de los complejos metálicos con los cationes mencionados anteriormente. El método fue publicado por Lindsay y Norvell en 1978,^[34] y se desarrolló para la extracción de micronutrientes en suelos calizos y/o cercanos a la neutralidad. La extracción se realiza a un pH tamponado con trietanolamina, porque el pH tiene una gran influencia sobre su capacidad de extracción. La adición de CaCl_2 al extractante tiene por objeto minimizar la excesiva disolución de los carbonatos en los suelos calizos, lo cual liberaría el Cu y el Zn ocluidos que son de escasa disponibilidad para las plantas.

La disolución extractante del método DTPA-TEA consta de: DTPA 0,005 M, CaCl_2 0,01 M, y TEA [$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$] 0,1 M a un pH de 7,30 ajustado con HCl. El procedimiento de extracción consiste en colocar en un matraz erlenmeyer de 125 mL, 10 g de suelo secado al aire y tamizado a 2 mm. Se añaden 20 mL de disolución extractante, se tapa el matraz y se agita en un agitador horizontal con brazo de 8 cm (2 horas a 120 rpm). Posteriormente se filtra la suspensión por gravedad a través de un filtro de papel Whatman nº 42. Si el filtrado es turbio, se ha de volver a filtrar. Una vez obtenido el filtrado, puede llevarse a cabo la medida de la concentración de micronutrientes, mediante cualquiera de los métodos indicados anteriormente (FAAS, GF-AAS, ICP-AES, etc.).

El método del DTPA es económicamente barato, reproducible y fácilmente adaptable a las operaciones de rutina. Este método extrae metales de las fracciones más lábiles del suelo, y ha sido ampliamente utilizado para determinar la biodisponibilidad de muchos metales, obteniendo en numerosos casos buenas correlaciones entre las concentraciones de

metales (Cu y Zn entre otros) extraídos con él y las cantidades tomadas por la planta.^[21,34-38]

En cuanto a los niveles de Cu en suelos, Lindsay y Norvell^[34] indicaron que el rango de deficiencia se encuentra entre 0,26 y 2,6 mg kg⁻¹, dependiendo del pH del suelo. Jones^[39] considera crítico el intervalo 0,1 – 0,25 mg kg⁻¹, y Solberg y col.^[40] considera que existe deficiencia para concentraciones de Cu inferiores a 0,4 mg kg⁻¹, e indican que también ha de ser considerada la textura del suelo. Para el Zn, Lindsay and Norvell^[34] indican que la zona de riesgo elevado de deficiencia está situada por debajo de la zona que va de 0,3 mg kg⁻¹ a pH 4 a 0,7 mg kg⁻¹ a pH 8, y la zona de contenidos satisfactorios se coloca por encima de un nivel que va de 0,5 mg kg⁻¹ a pH 4 a 1,8 mg kg⁻¹ a pH 8. Solberg y col.^[40] consideran que la zona de deficiencia estaría por debajo de 0,25 mg kg⁻¹ para cereales y semillas oleaginosas, y por debajo de 0,5 mg kg⁻¹ para maíz y judías.

Método DTPA-AB

El método del ácido dietilentriaminopentaacético - bicarbonato de amonio (DTPA-AB) fue desarrollado por Soltanpour y Schab^[41] para la extracción simultánea de NO₃⁻, P, K, Zn, Fe, y Cu de suelos neutros y calizos. Soltanpour y Workman en 1979^[42] lo modificaron eliminando la utilización del carbón activado ya que éste adsorbía complejos metal-DTPA. Posteriormente, este método se ha utilizado para la extracción de otros elementos potencialmente tóxicos del suelo, incluyendo Pb, Cd, Ni, Se, As, B, Mo y S.

El extractante DTPA-AB es una combinación de DTPA 0,005 M y NH₄HCO₃ 1,0 M (pH inicial de 7,60). En el proceso de extracción se colocan 10 g de suelo secado al aire y tamizado a 2 mm en un matraz erlenmeyer de 250 mL, se añaden 20 mL de disolución extractante y se agita durante 15 min. a 180 rpm en un agitador horizontal de vaivén (los matraces deben estar destapados). Posteriormente se filtra la suspensión a través de filtros de papel Whatman n° 42.

La excesiva disolución del CaCO₃ (que liberaría el Cu y el Zn ocluidos y no disponibles para ser absorbidos por las raíces de las plantas) es evitada por la inclusión del HCO₃⁻ soluble como (NH₄)₂CO₃ en el extractante. Durante el proceso de agitación se produce un desprendimiento de CO₂ lo que aumenta el pH hasta aproximadamente 8,50. A este pH parte del ion HCO₃⁻ se transforma en ion CO₃²⁻ precipitando el Ca y a veces el Mg, por tanto, estos dos elementos no pueden ser determinados por este método. El NH₄⁺ reemplaza a los cationes intercambiables Na, K, Ca y Mg así como a los microelementos del complejo de cambio del suelo y, por tanto, nos da una medida de ellos en las fracciones soluble e intercambiable. Las moléculas de DTPA forman complejos de Cu y Zn solubles en agua y, por lo tanto, disminuye la actividad de Cu²⁺ y Zn²⁺ en la solución del suelo. Como respuesta, el Cu y el Zn se desorben de la superficie del suelo para reponer el Cu²⁺ y Zn²⁺ en la solución del suelo. Por ello, nos informa de la disponibilidad o toxicidad de dichos elementos para las plantas.

Soltanpour y Workman^[42] compararon las cantidades extraíbles, tanto de Cu como de Zn, mediante los métodos DTPA-TEA y DTPA-AB en 400 suelos agrícolas de Colorado, cercanos a la neutralidad y calizos. Concentraciones de Cu extraíble con DTPA-TEA de 0,2 mg kg⁻¹ se corres-

ponden con aproximadamente 0,6 mg kg⁻¹ extraíble con DTPA-AB, mientras que para el Zn las concentraciones son 0,8 mg kg⁻¹ y 1,2 mg kg⁻¹ para los mismos extractantes, respectivamente. Otros autores^[21,43] han obtenido, en diversos estudios de invernadero, correlaciones altamente significativas entre las cantidades de Zn extraídas por los métodos DTPA-TEA y DTPA-AB, siendo siempre mayores las cantidades extraídas por este último método (ver Figura 1). Soltanpour^[44] propuso guías para la interpretación de los niveles de Cu y Zn extraíbles con DTPA-AB para la producción de los cultivos considerando para el Cu los siguientes niveles: ≤ 0,2 mg kg⁻¹, bajo; de 0,3 a 0,5 mg kg⁻¹, medio y > 0,5 mg kg⁻¹, alto. Valores similares han sido indicados por Jones en 2001.^[39] Para el Zn los niveles indicados son: ≤ 0,9 mg kg⁻¹, bajo; de 1,0 a 1,5 mg kg⁻¹, medio; > 1,5 mg kg⁻¹, alto.

En un cultivo de maíz, Rohman y Cox^[45] encontraron una alta correlación entre los valores de Zn extraído mediante el método DTPA-AB y el Zn tomado por las plantas. Otros autores^[46,38] también obtuvieron altos grados de correlación entre los mismos parámetros en un cultivo de judía.

Método Mehlich-3

El método denominado Mehlich-3 fue desarrollado para evaluar los niveles de macro- y micro-nutrientes (extracción multielemental) en suelos del sureste de USA.^[47] La solución de extracción se compone de HOAc 0,2 M, NH₄NO₃ 0,25 M, NH₄F 0,015 M, HNO₃ 0,013 M y EDTA 0,001 M. Básicamente, los micronutrientes Cu, Zn, Mn y Fe son extraídos por la acción del ion NH₄⁺ y del ácido etilendiamino-tetraacético (EDTA) que actúa como agente quelante. El fósforo es extraído por reacción con HOAc y el ion F⁻. Los cationes intercambiables como K, Ca, Mg y Na son extraídos por la acción del NH₄NO₃ y del HNO₃. El EDTA es incluido en lugar del DTPA como complejante de metales debido a que este último produce interferencias en la determinación colorimétrica del P, que también se puede determinar por este método.

El procedimiento de extracción es el siguiente: se pesan 3 g del suelo (tamizado a < 2 mm) en un matraz erlenmeyer de 125 mL, se añaden 30 mL de la solución de extracción Mehlich-3, y agitan inmediatamente en un agitador rotativo con un brazo de 4 cm a 200 rpm. Después de un tiempo de agitación de 5 minutos, se filtran las suspensiones a través de papel de filtro Whatman n° 42, y se determina lo antes posible la cantidad de Cu y Zn extraíble en el filtrado (normalmente mediante FAAS o ICP-AES).

Numerosos autores han indicado que las cantidades de Cu y Zn (entre otros elementos metálicos) extraíbles mediante el método Mehlich-3 presentan una buena correlación con las cantidades extraídas por otros métodos como DTPA-TEA y DTPA-AB^[21, 35, 43, 47, 48] (Figuras 1 y 2). Los niveles críticos propuestos por Lindsay y Norvell^[34] para el Zn extraíble en suelos con DTPA-TEA que varían entre 0,6 y 1,0 mg kg⁻¹ se corresponden aproximadamente con 1,2 y 1,8 mg kg⁻¹ extraído con el método Mehlich-3. Para el Cu extraíble en suelos con DTPA-TEA el nivel de 0,4 mg kg⁻¹ se corresponde con 0,79 mg kg⁻¹ extraído con el método Mehlich-3.^[49] Para el Zn, se considera que el rango de deficiencia está entre 1,0 y 1,8 mg Zn kg⁻¹.^[50]

Según diversos autores,^[51-53] agentes quelantes como el

Métodos de análisis de elementos en suelos: disponibilidad y fraccionamiento.

DTPA y el EDTA sólo proporcionan una buena correlación con la captación de metal por la planta cuando los estudios se refieren a uno o dos suelos y una mala correlación cuando en los estudios consideran un elevado número de suelos.

Métodos que emplean mezclas de ácidos orgánicos débiles

Son métodos novedosos para la determinación del Cu y Zn disponibles que simulan las condiciones de la rizosfera. Una de las disoluciones extractantes más empleadas consiste en una mezcla de los ácidos acético, láctico, cítrico, málico y fórmico en proporción 4:2:1:1:1, respectivamente, cuya concentración total es 10 mM. La extracción consiste en mezclar 2 g de suelo húmedo procedente de la rizosfera con 20 mL de disolución extractante, agitar durante 16 h en agitador de vaivén y centrifugar a $3000 \times g$ durante 10 min. Una alícuota de 5 mL del sobrenadante se diluye a 10 mL con HNO_3 al 2%, y se determina la concentración de metales. Feng y col.^[24] indicaron que este método es mucho más robusto que otros como DTPA, EDTA, NaNO_3 y CaCl_2 para la predicción de la bio-disponibilidad de metales en suelos para cultivos de cereales, ya que es adecuado para suelos ácidos, neutros y cercanos a la alcalinidad, mientras que los otros solamente son adecuados para determinados tipos de suelos. Este método es el que extrae menores cantidades de Cu en comparación con los métodos DTPA-TEA, DTPA-AB y Mehlich-3 (Figura 2).^[54]

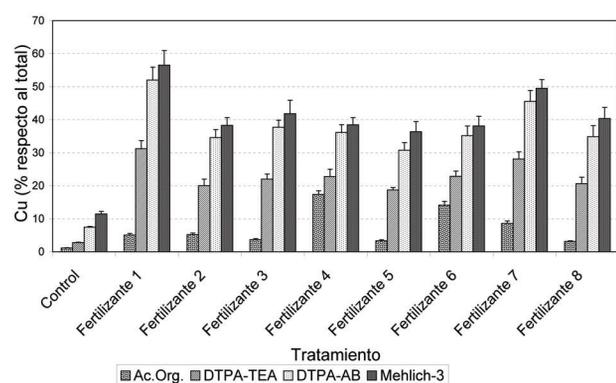


Figura 2. Porcentaje de Cu extraíble mediante los métodos: Ácidos Orgánicos, DTPA-TEA, DTPA-AB y Mehlich-3 en un suelo calizo tratado con diferentes fertilizantes de Cu.

Fraccionamiento de elementos en suelos

Numerosos procedimientos de extracción secuencial han sido desarrollados en los últimos 30 años para determinar fracciones de la fase sólida del suelo. Generalmente se han utilizado de forma sucesiva extractantes con un progresivo incremento de la capacidad de extracción.^[55] La selectividad de la mayoría de los extractantes no es bien conocida y por ello ha sido criticada, razón por la cual las fracciones obtenidas se consideran operacionalmente definidas. Las técnicas de disolución parcial utilizan reactivos (extractantes simples) que son sensibles solamente a uno o varios componentes en la retención de metales traza. La principal ventaja de los procedimientos de extracción secuencial respecto del uso de extractantes simples es que se consigue una mejora en la selectividad por una unión específica,^[56] selectividad que está influenciada por factores como: las propiedades químicas de los extractantes, los parámetros experimentales, la secuen-

cia de etapas individuales, el tipo de suelo o matriz que influye en los fenómenos de readsorción y la heterogeneidad de las muestras.

Habitualmente los procedimientos de extracción incluyen las siguientes fracciones:^[8]

- Soluble en agua e intercambiable. Para la extracción de esta fracción se utilizan: agua o sales muy diluidas, disoluciones de sales neutras sin capacidad reguladora de pH (CaCl_2 y NaNO_3), disoluciones de sales con capacidad reguladora de pH (NH_4OAc , pH = 7), o agentes complejantes (DTPA, EDTA). La mayoría de los protocolos buscan la extracción de la porción intercambiable de metales utilizando disoluciones de MgCl_2 o NH_4OAc (pH = 7).

- Asociada a carbonatos. La destrucción de los carbonatos se suele llevar a cabo con HOAc sin regular o regulado con NaOAc (pH = 5) aunque, en ocasiones, también se proponen agentes complejantes similares a la sal disódica del EDTA a pHs más bajos.

- Fácilmente reducible, habitualmente se trata de la fracción asociada a los óxidos de Mn. Generalmente los metales asociados a esta fracción se extraen utilizando agentes reductores como el clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) a pH = 2 o la hidroquinona [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$], puros o mezclados con NH_4OAc , HOAc o HNO_3 diluido.

- Asociada a óxidos de hierro y aluminio. La extracción se puede llevar a cabo en una sola etapa o en dos, diferenciando entre óxidos amorfos y cristalinos. Para separar los amorfos se utilizan $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,113-0,2 M / $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,087-0,2 M o $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,25 M + HCl 0,25 M. Y para los óxidos cristalinos o los óxidos totales, si se realiza una única extracción, se utilizan $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,175-0,2 M / $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1-0,2 M en ocasiones con ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 0,1 M.

- Asociada a la materia orgánica. El procedimiento más común para extraer los metales asociados a esta fracción consiste en oxidar la materia orgánica con H_2O_2 seguido de una extracción con NH_4OAc . Otros extractantes utilizados son: H_2O_2 /ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), HNO_3 + HCl , NaClO , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (0,1 M, pH 10).

- Residual. Para extraer el metal que queda en el suelo tras las etapas anteriores, suele utilizarse una mezcla de ácidos fuertes ($\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$).

Muchos procedimientos de extracción secuencial han surgido de modificaciones del método propuesto por Tessier y col.^[57] Este método (Tabla 1) ha sido muy utilizado y diferencia cinco fracciones del metal en el suelo: intercambiable, asociada a carbonatos, asociada a óxidos de hierro y manganeso, asociada a materia orgánica y residual.

El método de Tessier ha sido aplicado principalmente a suelos,^[58, 59] sedimentos^[59, 60] y lodos de depuradora.^[61] Sin embargo, varios autores consideran que no es muy apropiada para ser utilizada en algunos tipos de suelos agrícolas.^[62, 63] Existen otros métodos muy empleados en suelos, como el de Shuman^[64] y el de Krishnamurti and Naidu,^[65] los cuales diferencian también entre el Zn y el Cu asociados a los óxidos amorfos y cristalinos de Fe que mejoran notablemente el método de Tessier.^[66]

Tabla 1. Fracciones de metal determinadas y condiciones experimentales de la extracción secuencial de Tessier [a]

Etapa	Fracción	Reactivo extractante	Condiciones experimentales
1	Intercambiable	8 mL MgCl ₂ 1M (pH = 7)	1 h, 25 °C
2	Asociada a los carbonatos	8 mL NaOAc 1M (pH = 5 con HOAc)	5 h, 25 °C
3	Asociada a los óxidos de Fe y Mn	20 mL NH ₂ OH·HCl 0,04 M en HOAc al 25 % p/v (pH = 2)	6 h, 96 °C
4	Asociada a la materia orgánica	3 mL HNO ₃ 0,02 M / 5 mL H ₂ O ₂ al 30 % p/v	2 h, 85 °C
		3 mL H ₂ O ₂ al 30 % p/v 5 mL NH ₄ OAc 3,2 M	3 h, 85 °C 30 min., 25 °C
5	Residual	HF-HClO ₄ (5:1)	

[a] Para 1 g de muestra

Debido a los numerosos métodos de extracción secuencial, los resultados procedentes de diferentes laboratorios no son fácilmente comparables. Esto dificulta el establecimiento de un nivel de contaminación a escala internacional. El European Community Bureau of Reference (BCR) de la Comunidad Europea ha llevado a cabo un programa de armonización de los métodos de extracción y análisis de suelos y sedimentos con un grupo de 35 laboratorios europeos.^[67] El procedimiento de extracción está representado en la Tabla 2.

Tabla 2. Fracciones determinadas y condiciones experimentales de la extracción secuencial BCR [b]

Etapa	Fracción	Fase nominal	Reactivo extractante, condiciones experimentales
1	Intercambiable, soluble en agua y en ácido	Solución del suelo, cationes intercambiables y carbonatos	40 mL HOAc 0,11 M, 16 h agitación constante
2	Reducible	Oxohidróxidos de hierro y manganeso	40 mL NH ₂ OH·HCl 0,5 M (pH = 1,5; HNO ₃), 16 h
3	Oxidable	Materia orgánica y sulfuros	10 mL H ₂ O ₂ 30 % p/v, + 85 °C, 1h agitación ocasional
			10 mL H ₂ O ₂ 30 % p/v, 1 h digestion + 85 °C, 1 h, reducción de volumen a pocos mL
			50 mL NH ₄ OAc pH = 2, 16 h agitación constante
4	Residual	Minerales excepto silicatos	Agua regia-Método ISO 11466 (1995)

[b] Para 1 g de muestra, hacer un total y compararlo con la suma de todas las fracciones

Aunque la extracción secuencial BCR fue desarrollada para el análisis de metales pesados en sedimentos, ha sido estandarizada y se han elaborado materiales de referencia como sedimentos CRMs BCR 601 y 701, lodos residuales y suelos calizos como CRMs BCR 483, 484, 600 y 700. Estos materiales se han utilizado en análisis de suelos calizos,^[68] suelos contaminados,^[69] residuos mineros,^[70] lodos de depu-

radoras^[71] y suelos fertilizados con lodos de depuradoras.^[72] Teniendo en cuenta diversos trabajos publicados en los últimos años,^[68] esta extracción no es muy útil para determinar Cu y Zn en suelos. Las principales discrepancias suelen estar referidas a la fracción asociada a los óxidos de Mn y Fe.^[20,73,74]

Considerando que las fracciones están operacionalmente definidas, se hace necesario un control estricto de las condiciones experimentales de extracción para obtener unos contenidos fiables y reproducibles de metales en los extractos de suelos, sedimentos, etc. En algunos estudios interlaboratorio, se ha observado que el mayor número de errores se debe a la calibración del método o de la técnica instrumental más que al proceso de extracción.^[75]

Uno de los inconvenientes de los métodos de extracción secuencial es el tiempo necesario para llevar a cabo una extracción. Así por ejemplo, los métodos Tessier y BCR requieren en torno a 18 y 50 horas, respectivamente. Actualmente se están utilizando métodos para acelerar los procesos de extracción mediante la aplicación de sistemas de ultrasonidos^[75] y de microondas.^[77] Es necesario conseguir altos grados de correlación con los métodos convencionales de extracción. En los casos de utilización de sistemas de microondas hay que considerar que el calentamiento originado por la radiación de microondas puede producir variaciones significativas en las cantidades de metal extraídas fundamentalmente de las fracciones más lábiles.

Perspectivas de futuro

La aplicación, tanto de los métodos de extracción simple como de los secuenciales, va a ir aumentando en el futuro debido a la notable información que proporcionan. Ésta es esencial para aumentar el rendimiento y la calidad de las producciones agrícolas, así como para el estudio de la contaminación de suelos y la búsqueda de soluciones a la misma. Hay que tener en cuenta que la población del planeta va en aumento, las áreas contaminadas también y la sensibilidad de la sociedad, en temas medioambientales, cada vez es mayor.

Algunas tendencias respecto de los métodos de extracción podrían ser: 1) la preparación de nuevos materiales de referencia y la armonización tanto de los métodos simples como de los secuenciales, esto permitiría una mejor comparación de los datos obtenidos en distintos estudios y laboratorios, 2) el aumento de la utilización de los métodos de extracción simple, por ser más económicos tanto en tiempo como en recursos, 3) el desarrollo de métodos de extracción a nivel de microescala, ello redundaría en un menor consumo de reactivos, 4) la aceleración de los procedimientos de extracción y 5) la mejora de las formas de interpretación de los resultados.

Así por ejemplo, algunos autores^[65,78] proponen la interpretación de los resultados incluyendo coeficientes de distribución entre la concentración de un metal en determinadas fracciones y la concentración del mismo en la solución del suelo o la concentración total en el suelo.

Bibliografía

- [1] L. Kiekens en *Heavy metals in soils*, 2nd edn. (Ed. B. J. Alloway), John Wiley & Sons, New York 1995, pp. 284–305.
- [2] F. G. Viets. *J. Agric. Food Chem.* **1962**, *10*, 174–178.
- [3] M. Verloo, L. Kiekens, *A. Cottenie. Pedologie* **1980**, *30*, 163–175.

Métodos de análisis de elementos en suelos: disponibilidad y fraccionamiento.

- [4] E. George, V. Römheld, H. Marschner en *Biochemistry of metal micronutrients in the rhizosphere*, (Eds.: J. A. Manthey, D. E. Crowley, D. G. Luster), Boca Raton, FL: Lewis Publishers **1994**, pp. 93–110.
- [5] H. Marschner en Zinc in soils and plants. Developments in Plant and Soil Sciences (Ed. A. D. Robson), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands **1993**, pp. 59–77.
- [6] S. Sauve, M. Dumestre, M. B. McBride, W. H. Hendershot. *Environ. Toxicol. Chem.* **1998**, *17*, 1481–1489.
- [7] P. Murray, Y. Ge, W. H. Hendershot. *Environ. Pollut.* **2000**, *107*, 127–135.
- [8] J. Hlavay, T. Prohaska, M. Weisz, W. W. Wenzel, G. J. Stinger. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 415–442.
- [9] M. J. Cal-Prieto, M. Felipe-Sotelo, A. Carlosena, J. M. Andrade, P. López-Mahía, S. Muniategui, D. Prada. *Talanta* **2002**, *56*, 1–51.
- [10] R. Block en *Decomposition Methods in Analytical Chemistry*, trans. Marr, I.L. Int. Textbook Co., London **1979**, pp. 57.
- [11] F. J. Langmyhr, P. E. Paus. *Anal. Chem.* **1968**, *43*, 397–408.
- [12] B. Bernas. *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 1682.
- [13] P. J. Lechler, W. R. Roy, R. K. Leininger. *Soil Sci.* **1980**, *130*, 238–241.
- [14] ASTM Spec. Tech. Publ. **1990**, 1062, 259.
- [15] D. D. Link, P. J. Walter, H. M. Kingston. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3628–3632.
- [16] C. O. Ingamells. *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1228–1234.
- [17] A. M. Ure en *Heavy Metals in Soils*. (Ed.; B. J. Alloway), Blackie Academic Professional, Glasgow, Scotland, UK **1995**, pp. 58–102.
- [18] M. L. Berrow, W. M. Stein. *Analyst* **1983**, *108*, 277–285.
- [19] ISO 11466 **1995**. International Organisation for Standardisation. Soil quality: Extraction of trace elements soluble in aqua regia, ISO, Geneva.
- [20] W. F. Pickering. *Ore Geol. Rev.* **1986**, *1*, 83–146.
- [21] D. Gonzalez, A. Obrador, J. M. Alvarez. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 7084–7092.
- [22] B. J. Alloway en *Zinc in Soils and Crop Nutrition*, (Ed.: International Zinc Association), Brussels, Belgium **2008**; <http://www.iza.com>.
- [23] B. J. Alloway, A. P. Jackson. *Sci. Total Environ.* **1991**, *100*, 151–176.
- [24] M. H. Feng, X. Q. Shan, S. Zhang, B. Wen. *Environ. Pollut.* **2005**, *137*, 231–240.
- [25] V. J. G. Houba, Th. M. Lexmond, I. Novozamsky, J. J. Van der Lee. *Sci. Tot. Env.* **1996**, *178*, 21–28.
- [26] M. Pueyo, J. F. López-Sánchez, G. Rauret. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *504*, 217–226.
- [27] K. Lock, C. R. Janssen. *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, *22*, 1162–1166.
- [28] L. A. Brun, J. Maillet, J. Richarte, P. Herrmann, J. C. Remy. *Environ. Pollut.* **1998**, *102*, 151–161.
- [29] M. B. McBride, L. J. Evans. *Can. J. Soil Sci.* **2002**, *82*, 323–333.
- [30] M. B. McBride, E. A. Nibarger, B. K. Richards, T. Steenhuis. *Soil Sci.* **2003**, *168*, 29–38.
- [31] M. B. Pedersen, C. Kjaer, N. Elmgaard. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2000**, *39*, 431–439.
- [32] D. R. Sauerbeck, P. Styperek en *Chemical Methods for Assessing Bio-Available Metals in Sludges and Soils*, (Ed.: Elsevier Science Publishing Co), New York **1985**, pp. 49–67.
- [33] N. W. Menzies, J. D. Michael, P. M. Kopittke. *Environ. Pollut.* **2007**, *145*, 121–130.
- [34] W. L. Lindsay, W. A. Norvell. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1978**, *42*, 421–428.
- [35] L. M. Lopez-Valdivia, M. D. Fernandez, A. Obrador, J. M. Álvarez **2002**. *J. Agric. Food Chem.*, *50*, 1455–1460.
- [36] A. Obrador, J. Novillo, J. M. Alvarez. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2003**, *67*, 564–572.
- [37] R. W. Simmons, P. Pongsakul. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **2004**, *35*, 1815–1828.
- [38] D. Gonzalez, J. Novillo, M. I. Rico, J. M. Alvarez. *J. Agric. Food Chem.* **2008a**, *56*, 3214–3221.
- [39] J. B. Jr. Jones en Laboratory Guide for Conducting Soil Tests and Plant Analysis. CRC Press, Boca Raton, FL **2001**.
- [40] E. Solberg, I. Evans, D. Penney. Copper deficiency in cereals: diagnosis and correction. [http://www1.agric.gov.ab.ca/\\$department/deptdocs.nsf/all/agdex3476](http://www1.agric.gov.ab.ca/$department/deptdocs.nsf/all/agdex3476). Acceso junio de 2009.
- [41] P. N. Soltanpour, A. P. Schab. *Soil Sci. Plant Anal.* **1977**, *8*, 195–207.
- [42] P. N. Soltanpour, S. M. Workman. *Soil Sci. Plant Anal.* **1979**, *10*, 1411–1420.
- [43] D. Gonzalez, A. Obrador, L. M. Lopez-Valdivia, J. M. Alvarez. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2008b**, *72*, 641–649.
- [44] P. N. Soltanpour. *Adv. Soil Sci.* **1991**, *16*, 165–190.
- [45] P. C. Rohman, F. R. Cox. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1988**, *119*, 1859–1870.
- [46] J. M. Alvarez, D. Gonzalez. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 9488–9495.
- [47] A. Mehlich. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1984**, *15*, 1409–1416.
- [48] A. K. Makarim, F. R. Cox. *Agron. J.* **1983**, *75*, 493–496.
- [49] T. S. Tran en *Méthodes d'analyse des sols, des fumiers, et des tissus végétaux*. Conseil des productions végétales de Québec. Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec. Agdex **1989**, pp. 533.
- [50] T. S. Tran, R. R. Simard en *Soil Sampling and Methods of Analysis*, (Ed.: M. R. Carter), Canadian Society of Soil Science, Lewis Publishers, Boca Raton, FL **1993**, pp. 43–49.
- [51] K. R. Sistani, D. A. Mays, R. W. Taylor, C. Buford. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1995**, *26*, 2167–2180.
- [52] L. J. Cajuste, J. Cruz-Díaz, C. García-Osorio. *J. Environ. Sci. Health* **2000**, *35*, 1141–1152.
- [53] M. J. McLaughlin, B. A. Zarcinas, D. P. Stevens, N. Cook. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **2000**, *31*, 1661–1700.
- [54] J. M. Álvarez, M. I. Rico, A. Obrador, L. M. López-Valdivia, D. González, J. Novillo. Biodisponibilidad, movilidad, lixiviación y efectividad relativa de fertilizantes con formas complejas de cobre en cultivos de invernaderos. Proyecto DGI (MEC) n° AGL2006-13082/AGR.
- [55] A. V. Filgueiras, I. Lavilla, C. Bendicho. *J. Environ. Monit.* **2002**, *4*, 823–857.
- [56] C. R. M. Rao, A. Sahuquillo, J. F. Lopez Sanchez. *Water Air Soil Pollut.*, **2008**, *189*, 291–333.
- [57] A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 844–851.
- [58] D. McGrath. *Sci. Total Environ.* **1996**, *178*, 37–44.
- [59] M. R. Cave, J. Wragg. *Analyst* **1997**, *122*, 1211–1221.
- [60] A. Obrador, J. M. Alvarez, M. D. Fernández, L. M. López-Valdivia. *Aust. J. Soil Res.* **2002**, *40*, 137–148.
- [61] A. Obrador, J. Novillo, J. M. Alvarez. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2003**, *67*, 564–572.

- [62] G. M. Accomasso, V. Zelano, P. G. Daniele, D. Gastaldi, M. Ginepro, G. Ostacoli. *Spectrochim. Acta*, Part A **1993**, 49A, 1205.
- [63] R. Zufiaurre, A. Olivar, P. Chamorro, C. Nerin, A. Callizo. *Analyst* **1998**, 123, 255–259.
- [64] L. Shuman. *Soil Sci.* **1985**, 140, 11–22.
- [65] G. S. R. Krishnamurti, R. Naidu. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 2645–2651.
- [66] D. Gonzalez, A. Obrador, L. M. Lopez-Valdivia, J. M. Alvarez. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2008**, 72, 641–649.
- [67] A. M. Ure, Ph. Quevauviller, H. Muntau, B. Griepinck. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, 51, 135–151.
- [68] J. M. Alvarez, L. M. Lopez-Valdivia, J. Novillo, A. Obrador, M. I. Rico. *Geoderma* **2006**, 132, 450–463.
- [69] M. Pueyo, J. Sastre, E. Hernandez, M. Vidal, J. F. Lopez-Sanchez, G. Rauret. *J. Environ. Qual.* **2003**, 32, 2054–2066.
- [70] E. Margui, I. Queralt, M. L. Carvalho, M. Hidalgo. *Environ. Pollut.* **2006**, 145, 179–184.
- [71] N. Lihareva, O. Petrov, Y. Tzvetanova. *Bulgarian Chem. Commun.* **2006**, 38, 131–139.
- [72] G. Rauret, J. F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, E. Barahona, M. Lachica, A. M. Ure. *J. Environ. Monit.* **2000**, 2, 228–233.
- [73] C. Gleyzes, S. Tellier, M. Astruc. *Trends Anal. Chem.* **2002**, 21, 451–467.
- [74] J. J. D'Amore, S. R. Al-Abed, K. G. Scheckel, J. A. Ryan. *J. Environ. Qual.* **2005**, 34, 1707–1745.
- [75] J. F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, H. D. Fiedler, R. Rubio, G. Rauret, H. Muntau and Ph. Quevauviller. *Analyst* **1998**, 123, 1675–1677.
- [76] B. Perez-Cid, I. Lavilla, C. Bendicho. *Anal. Chim. Acta* **1998**, 360, 35.
- [77] E. Campos, E. Barahona, M. Lachica, M. D. Mingorance. *Anal. Chim. Acta* **1998**, 369, 235–243.
- [78] A. Obrador, J. M. Alvarez, L. M. Lopez-Valdivia, D. Gonzalez, J. Novillo, M. I. Rico. *Geoderma* **2007**, 432–443.





DRESDEN 2010

Nanocoatings

2nd International Conference on Functional Nanocoatings





March 28th - 31th 2010 | Dresden, Germany



**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DRESDEN**