

Miriam Palau Albesa

**Efecte sobre el pH i la conductivitat de
diferents compostos de sofre en sòls salins.**

TREBALL DE FI DE GRAU

Dirigit per: Dr Rafael Gago Otero

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2015

ÍNDEX

ABSTRACT	4
1. INTRODUCCIÓ.....	5
1.1 EL SOFRE	5
1.2 USOS DEL SOFRE.....	7
1.3 EL SÒL	7
1.4 EL SOFRE AL SÓL.....	11
2. OBJECTIU	13
3. PRODUCTES UTILITZATS	13
4. PROCEDIMENT	15
4.1. PREPARACIÓ DELS ASSAJOS	15
4.2 PARÀMETRES A EVALUAR	16
4.2.1 EL pH	16
4.2.2 LA CONDUCTIVITAT ELÈCTRICA.....	17
4.2.3 RIQUESA EN SOFRE.....	18
4.2.4 DEGRADACIÓ DEL SOFRE AMB EL TEMPS	19
5. RESULTATS.....	20
5.1 RESULTATS DE pH.....	21
5.1.1 COMPARACIÓ A 400 kg/ha.....	21
5.1.2 COMPARACIÓ A 800 kg/ha.....	22
5.1.3 COMPARACIÓ A 1200 kg/ha.....	23
5.1.4 DIFERÈNCIES DE pH RESPECTE EL BLANC.....	24
5.1.5 COMPARACIÓ DELS VALORS DE pH.....	26
5.2 RESULTATS DE CONDUCTIVITAT	30
5.2.1 COMPARACIÓ A 400 kg/ha.....	30
5.2.2 COMPARACIÓ A 800 kg/ha.....	31

5.2.3	COMPARACIÓ A 1200 kg/ha.....	32
5.2.4	DIFERÈNCIA DE CONDUCTIVITAT ELÈCTRICA EN EL SÒL	33
5.2.5	CONDUCTIVITAT ELÈCTRICA EN DISSOLUCIÓ.....	33
5.3	RESULTATS Riquesa del sofre.....	38
5.4	RESULTATS Degradació del sofre	39
6.	CONCLUSIONS	41
7.	BIBLIOGRAFIA.....	42
8.	ANNEX	43

ABSTRACT

One of the main problems in Iberian Peninsula soils, mainly in Mediterranean zone, is high levels of pH and in some cases high salinity. These factors, impact in crops negatively, they don't take up the amount of nutrients necessary for their growth although the soil is rich in them. The elemental sulphur is an important corrector of salinity and pH of the soil, but there aren't too many studies to demonstrate this. Traditionally pure sulphur is added in soil as lentil form, but the tiobacterias presents in soils need much time to degrade this sulphur because it is insoluble and its particle size is big (2-3 mm). The objective of this study is to compare the effect of different sulphur products about the high conductivity and pH in soils of Delta del Ebre.

The changes in pH and conductivity have been evaluated in different samples which contain varying amounts of sulphur, in different form as sulphur and tiobacterias obtained commercially. The variation curves have been established for elemental sulphur (Agrosolfo), sulphur melt formulated with bentonite (Afesol 1), micronized sulphur formulated with bentonite by pressure (Afesol 2) and tiobacterias by commercial origin. In all cases, the decrease of pH and salinity has been checked depending on time and different dose. The products of bentonite have been demonstrated that they have a more pronounced effect than elemental sulphur. Besides there aren't big differences between the effects of two products that they have been formulated with bentonite, both are optimal to use as correctors.

The addition of tiobacterias with sulphur formulated caused a decrease of pH and salinity more important. Only the addition of tiobacterias activated and degraded sulphur, and it was immobilized in the soil, giving similar results of the simply addition of sulphur.

1. INTRODUCCIÓ

La empresa que es coneix amb el nom d'AFEPASA (Azufre y Fertilizantes Pallarés, S.A.) és una empresa fundada l'any 1893 que es dedica a la producció i transformació de sofre i fertilitzants per aplicacions agrícoles. El sofre és un producte ecològic en l'agricultura i fa funcions fungicides, acaricides i sempre preventives. Entre els seus productes més coneguts està el sofre en forma de lletia, els sofres amb pols, com el micronitzat o el sublimat. També es fabriquen alguns components en base sofre, que s'utilitzen en aplicacions industrials en el mercat, com pot ser el sofre amb olis especials utilitzat en la vulcanització del cautxú.

1.1 EL SOFRE

El sofre és un dels elements més abundants a l'escorça terrestre. Es troba en estats d'oxidació que van des de -2 fins a +6. El constitueixen quatre isòtops ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S i ^{36}S amb les seves respectives abundàncies naturals són 95,1 %, 0,745 %, 4,2 % i 0,016 %¹. És habitual trobar-lo en forma nativa en regions volcàniques i en forma de sulfurs i sulfats formant part de nuclis de compostos naturals.

El sofre és l'element químic de major complexitat en estat elemental, presenta més de 50 formes al·lotròpiques. La forma més estable és la S_8 , formada per vuit àtoms de sofre en forma d'anell. La diferent posició d'aquestes molècules de S_8 fa que hi hagi diferents estructures cristal·lines, de les quals, les més comuns són l'octaedre ortoròmbic (sofre α) i el prisma monoclínic (sofre β) (figura 1).

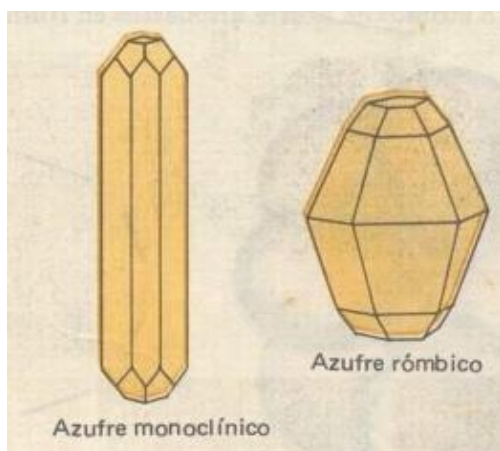


Figura 1: estructures cristal·lines del sofre

La forma més estable del sofre a temperatura ambient i a 1 atmosfera de pressió és el sofre ortoròmbic, si aquest es calenta fins a 95,4°C es transforma en sofre monoclínic i és estable fins a 125°C, temperatura a la qual es fon (figura 2)². Al fondre's el sofre s'obté un líquid, format també per molècules de S₈, fins que arriba a la seva temperatura d'ebullició (444,6°C).

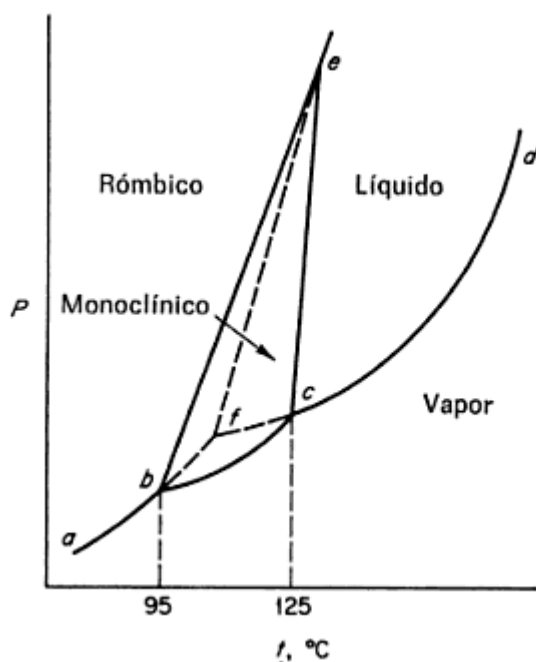


Figura 2: Diagrama de fases per al sofre. Les línies discontinues representen equilibris metaestables.

Hi ha tres punts triples, el primer és el punt entre ròmbic-monoclínic-vapor i es troba en el punt b de la figura 2³. El segon punt triple es troba al punt c i es el equilibri entre les fases monoclínic-líquid-vapor i el tercer punt triple format pels estats ròmbic-monoclínic-líquid situat al punt e (125°C).

La transformació d'una forma cristal·lina a una altra té lloc de manera molt lenta, de forma que si es calenta ràpidament el sofre ròmbic, aquest es fon directament sense haver de passar per la forma monoclínic, aquest canvi d'estat s'aconsegueix a una temperatura de 114°C (punt f) i és on apareix un quart punt triple metaestable per a l'equilibri ròmbic-líquid-vapor.

Per altra banda, el sofre és un macronutrient essencial per al creixement i desenvolupament dels organismes vius gràcies a la seva participació en la síntesi de proteïnes, formant part dels aminoàcids cisteïna i metionina (Figura 3).

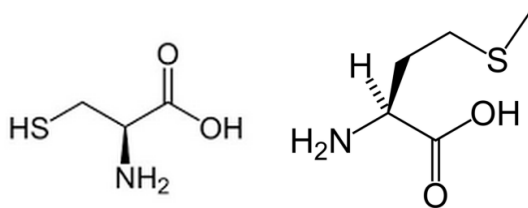


Figura 3: Estructura de la cisteïna i la metionina, respectivament.

1.2 USOS DEL SOFRE

Pel que fa al seu ús, el sofre s'utilitza en molts processos industrials i també en processos agrícoles.

Els seus usos industrials són molt variats, s'utilitza en la indústria del cautxú i de la vulcanització dels pneumàtics, en la fabricació de compostos com l'àcid sulfúric, sulfits, sulfats i diòxid de sofre. S'utilitza com a blanquejant en la indústria sucrera i en la indústria del paper i cel·lulosa. En la indústria de la pirotècnia per a la preparació de la pólvora. En la desinfecció de bótes de vi degut a l'alliberació de SO_2 . En la indústria de la mineria, en la fabricació de detergents apareix com a triòxid de sofre o àcid sulfúric. També s'utilitza en la indústria siderúrgica i metal·lúrgica, en la fabricació de pigments, colorants i pintures i en la indústria farmacèutica per la extensió de l'ús de les sulfamides i la seva utilització en nombroses pomades tòpiques.

En l'agricultura s'utilitza principalment com a fitosanitari amb acció fungicida i com a matèria prima en fertilitzants i correctors del sòl. A més és ecològic, ja que no deixa residus, no és tòxic i no té efectes negatius sobre el medi ambient.

1.3 EL SÒL

El sòl és important en el subministrament de tots els elements essencials per a les plantes, macronutrients (C, N, O, Mg, P, S, K, Ca, H_2) i micronutrients (B, Cl, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo). A més, ha de retenir l'aigua i tenir una porositat adient per a que hi pugui haver el moviment d'oxigen i de diòxid de carboni entre les arrels de les plantes i l'atmosfera ⁴.

És molt important l'activitat dels microorganismes que hi ha en el sòl per a la vida d'aquest. Les bactèries i els fongs participen en els cicles de carboni, nitrogen, sofre, fòsfor i en la incorporació del potassi i el magnesi per a l'assimilació per part de les plantes.

El sòl està format per quatre components principals:

- Matèria orgànica (5%)
- Aigua (25%)
- Aire (25%)
- Partícules del sòl o material mineral (45%) : arena, llim i argila

La proporció en la que es trobin aquestes partícules del sòl constitueix la textura del sòl. En funció d'aquesta es classifiquen en:

- Sòl argilós: està format per petits trossets de roca i és impermeable, és a dir, l'aigua no hi penetra però quan plou es fan esquerdes.
- Sòl sorrenc: està format per granets de roca, al contrari que l'argilós és permeable, per tant, les plantes moren amb facilitat perquè no troben l'aigua necessària.
- Sòl equilibrat: és aquell sòl que manté la mateixa quantitat de sorra i d'argila, conté molt d'humus i això el converteix en un sòl fèrtil.
- Sòl salí: és un sol en el que hi domina principalment la sal, per tant és poc apte per a la vegetació.

La salinitat del sòl actua empitjorant la capacitat de nutrició de les plantes, ja que augmenta la pressió osmòtica de les sals en la dissolució, dificultant que les arrels agafin l'aigua i reduint la seva velocitat de creixement⁵. La conductivitat elèctrica mesura la quantitat de sals que hi ha en una dissolució. A la taula 1 es mostren els valors de conductivitat elèctrica en funció del sòl i l'efecte corresponent en el sòl ⁶. A mesura que la conductivitat elèctrica augmenta, el sòl és més salí i per tant, el rendiment dels cultius es veu afectat.

Taula 1: valors de conductivitat elèctrica i de pH en funció del sòl

Classes de sòl	Conductivitat elèctrica (dS/m)	Percentatge de sals en el sòl	pH del sòl
Normal	<4	0 – 0,15	En general <8,5
Salí estricte	≥4	0,15 – 0,65	Normalment <8,5
Salí alcalí	≥4	0,15 – 0,65	Pocs cops >8,5
Alcalí estricte	<4	0 – 0,15	Entre 8,5 y 10
Alcalí degradat	<4	0 – 0,15	Normalment <6

Per altra banda, els sòls, també es classifiquen en funció del pH, llavors es parla de sòls àcids, sòls neutres o sòls alcalins. El pH del sòl és molt important perquè controla moltes de les activitats químiques i biològiques que hi tenen lloc, i segons el pH del sòl s'afavoreix la disponibilitat de certs elements nutritius.

Els sòls àcids són aquells sòls que tenen un valor de pH inferior a 5,5. Es caracteritzen per tenir un alt percentatge de sorra, per tant són sòls secs i amb baixa capacitat de retenció de l'aigua. Estan associats per la toxicitat d'elements com l'alumini, el manganès el zinc, el ferro i el níquel. En aquest tipus de sòls els fosfats són insolubles i són sòls sense presència de carbonat de calci. La presència d'activitat bacteriana és escassa. La capacitat d'intercanvi iònic es menor degut a que hi ha major quantitat de protons, i per tant aquests ocupen els llocs d'intercanvi que podrien ocupar altres cations, com el calci, el magnesi o el potassi, empobrint així el sòl per lixiviació (figura 4). La lixiviació és el desplaçament de les substàncies solubles o dispersables, generades pel moviment de l'aigua en el sòl, el que provoca que les capes de sòl perdin les substàncies nutritives.



Figura 4: baix intercanvi iònic en sòls àcids

Els sòls neutres són aquells sòls que tenen un pH entre 6,5 i 7,5. Presenten un alt percentatge de llim i baix percentatge d'argila. En aquestes condicions estan disponibles els nutrients necessaris per a les plantes i són fàcilment assimilables per aquesta. A diferència dels sòls àcids, on l'activitat bacteriana és escassa, aquest tipus de sòl té un rang de pH òptim per al desenvolupament de microflora i microfauna. Hi ha uns efectes de toxicitat mínims, la toxicitat produïda pel manganès comença a escassejar. En aquests sòls ja hi ha intercanvi iònic perquè els ions de calci, magnesi, sodi i potassi ocupen les posicions que ocupaven els protons en condicions àcides (Figura 5).

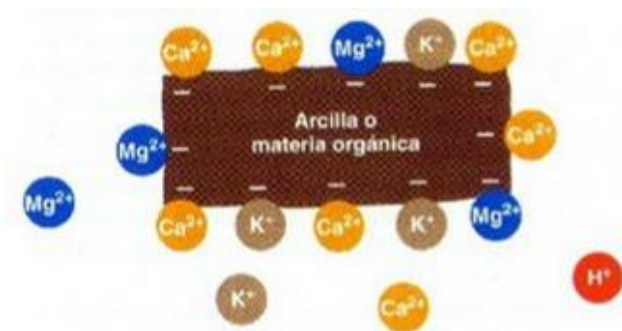


Figura 5: intercanvi iònic en sòls neutres i alcalins

Pel contrari, els sòls alcalins són sòls argilosos amb un pH superior a 8,2, es caracteritzen per tenir un contingut elevat de sals, de les quals, gran part són sòdiques. La presència d'aquestes sals provoca que la matèria orgànica es dispersi, presentant una estructura pobre, baixa permeabilitat, problemes de ventilació, inestabilitat estructural, afectant així a l'assimilació dels nutrients per les plantes i a l'activitat microbiana del sòl. La capacitat d'intercanvi catiònic és major que en sòls àcids, degut a que hi ha menys quantitat de protons en la dissolució del sòl, i els cations de calci, magnesi, potassi i sodi ocupen les posicions dels protons (figura 5).

Si es passa d'un sòl alcalí a un sòl amb pH neutre augmenta la disponibilitat de nutrients per a la planta. A la figura 6 es mostra el rang d'absorció dels nutrients en funció del pH. Un rang de pH entre 6,5 i 7,5 es adient per a l'agricultura, ja que estan disponibles la major part de macronutrients i micronutrients.

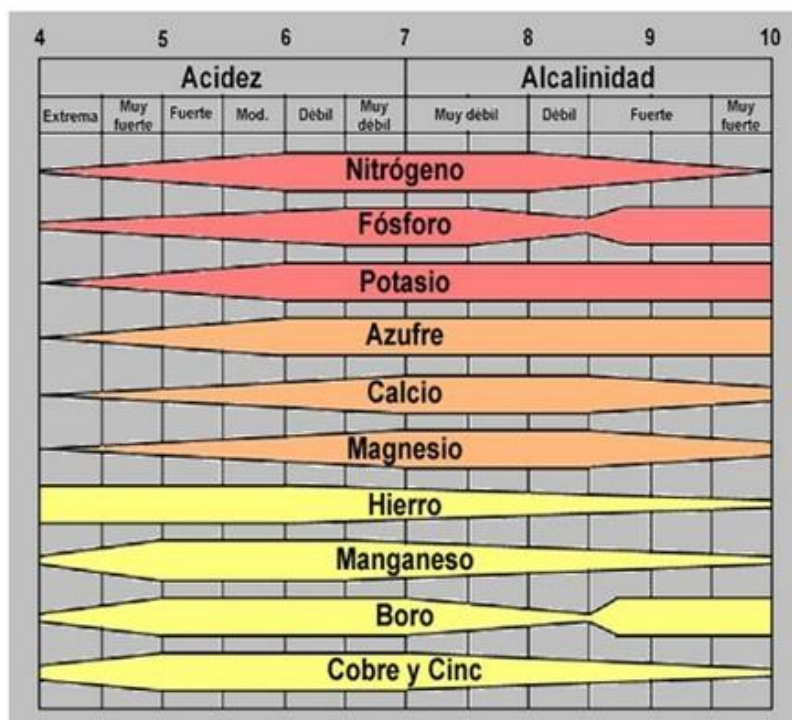


Figura 6: Absorció de nutrients en funció del pH

És important controlar el pH, ja que en pH extrems, la resposta de les plantes a l'aplicació de nutrients serà pràcticament nul·la, amb creixements vegetatius inferiors als desitjats.

1.4 EL SOFRE AL SÒL

El sofre té importants efectes en el sòl. Es considerava un macronutrient secundari, però actualment degut a la importància que té en la producció de cultius, es considera un dels quatre macronutrients essencials per al creixement vegetal, juntament amb el nitrogen, el fòsfor i el potassi. La importància del sofre en la producció de cultius es deu a l'augment de les deficiències en els sòls d'aquest, perquè s'ha reduït el número d'emissions de diòxid de sofre a l'atmosfera i la limitació de l'ús de fungicides.

El sofre per poder estar assimilable per les plantes, s'ha d'oxidar a ió sulfat (el seu estat màxim d'oxidació). Aquest procés té lloc gràcies a les bactèries oxidants presents en la microflora del sòl. Els organismes més importants per a l'oxidació del sofre són les bactèries que pertanyen al grup de les *Thiobacillus thiooxidans*. Aquestes bactèries són quimioautòtrofes, és a dir, obtenen la energia a partir de la oxidació de sofre elemental, de sulfurs i de tiosulfats. Són bactèries gram negatives i capaces d'actuar, fins i tot, a pH per sota de 3.

Aquestes bactèries del gènere *Thiobacillus* oxiden el sofre i el tiosulfat. Per una banda oxiden el sofre elemental a sulfit i aquest s'oxida a sulfat. Per altra banda el tiosulfat es desdobla en sulfur i sulfit, el sulfit s'oxida a sulfat i el sulfur a sofre elemental, per una posterior oxidació a sulfat ⁷.

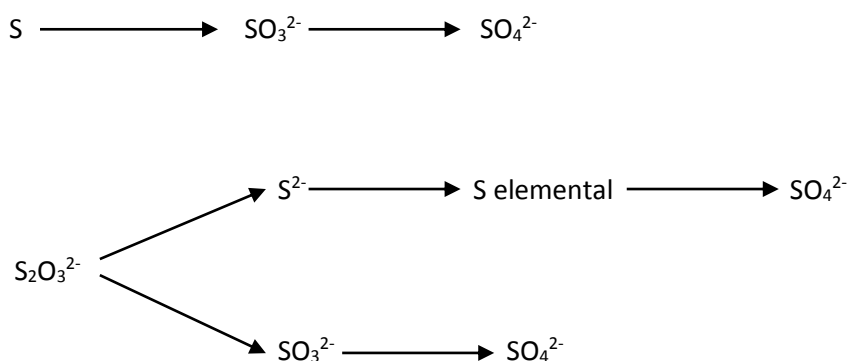
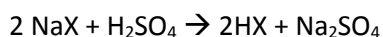
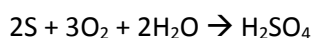


Figura 7: reaccions que duen a terme les tiobactèries en presència del sofre del sòl

L'aplicació del sofre en sòls alcalins fa que aquests sòls siguin aptes per al cultiu de les plantes, gràcies a les tiobactèries que oxiden el sofre aplicat. A l'aplicar el sofre, la formació de l'àcid sulfúric al sòl fa que els nutrients que hi ha en el sòl es puguin assimilar millor.

Quan s'aplica el sofre al sòl produeix tres efectes:

- Neutralitza les sals alcalines, perjudicials per al creixement de les plantes, perquè aquestes disminueixen la permeabilitat de l'aigua.
- Millora la estructura del sòl de forma que les sals sòdiques poden ser arrastrades per l'aigua.



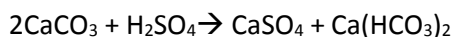
- Dissol les sals càlciques dels minerals existents al sòl. Convertint el sòl en més porós i més propici per al creixement de les plantes.



A l'oxidar, els microorganismes del sòl, el sofre elemental a àcid sulfúric, provoca que les sals de calci reaccionin amb l'àcid sulfúric, generant el sulfat de calci.



També es forma el bicarbonat càlcic que és tan efectiu com el guix per millorar la estructura del sòl.



El sofre també Intervé en la biologia de la planta millorant la vegetació i el quallat de la flor, afavorint l'acció nitrogena, activant la funció clorofil·lica i intervenint en la formació de proteïnes, vitamines i enzims.

2. OBJECTIU

El treball de final de grau en l'empresa AFEFASA té com a principal objectiu determinar l'efecte corrector de diferents compostos desenvolupats en base a sofre, i altres que augmenten els efectes del sofre, sobre el pH i la conductivitat en sòls salins.

Es realitza sobre terres de cultiu de l'arròs, procedent del Delta de l'Ebre, ja que al estar al costat del mar, tenen una elevada salinitat i alcalinitat. Aquestes terres s'han tractat però mai s'ha fet un estudi de l'efecte que produeixen aquest productes en aquests sòls.

3. PRODUCTES UTILITZATS

Per tal de dur a terme el treball s'utilitzen diferents productes en base sofre i amb diferents quantitats per trobar així la relació producte/dosis òptima. Els noms comercials dels productes a utilitzar són:

AGROSOLFO: és un sofre 99,5 % en forma de lletia que s'obté del petroli. Es troba en abundància en el cru del petroli i en el gas natural en forma d'àcid sulfhídric o de tiols. Aquests derivats del sofre es troben presents en totes les fraccions de la destil·lació del cru, per això s'han de sotmetre a un procés anomenat desulfurització.

AFESOL 1 I AFESOL 2: Sofre 90% amb bentonita 10%. La bentonita és una roca composta principalment per minerals del grup de les esmectites, és un tipus d'argila amb un gra molt fi. A l'absorbir la humitat es disgrega fàcilment i com a conseqüència hi ha una ràpida descomposició i incorporació del sofre al sòl.

Hi ha dues formes d'obtenció del sofre amb bentonita, de forma fosa o de forma compactada. L'Afesol 1: és un sofre al 90% amb bentonita al 10%, que s'obté a partir de la forma fosa (sofre fos). Es fon el sofre, es mescla amb bentonita a una temperatura de 120-150 °C per formar unes microgotes de 3-5 mm que es solidifiquen a una temperatura de 90-115°C en una corrent d'aire, i així s'obté el sofre amb bentonita.

L'Afesol 2: és un granulat de sofre (90%) amb bentonita (10%). Es prepara a partir dels productes en pols (sofre micronitzat). Es formen grànuls de 2-5 mm compactats en sec per mitjà de la última tecnologia.

SULFUR SOLUBLISING (TIOBACTÈRIES): És un format de tiobactèries, de les bactèries naturals presents en el sòl procedents de cultius de laboratori. Aquestes bactèries acceleren la oxidació del sofre a sulfat, afavorint les condicions del medi més ràpidament.

En la imatge 1 es mostren els diferents productes en base sofre utilitzats.



Imatge 1: sofre lletia, sofre amb bentonita 1 i sofre amb bentonita 2, respectivament.

D'aquests productes que s'analitzen, només el sofre lletia i el sofre amb bentonita 1, es comercialitzen actualment, els altres productes es troben en desenvolupament.

El sofre s'utilitza en l'agricultura des de fa molts anys. A Espanya es comercialitza principalment l'Agrosolfo, el que passa és que aquest producte al tenir una mida de partícula de 2-5 mm té poca superfície de contacte, i per tant li costa molt temps degradar-se i com a conseqüència els seus efectes en els sòls són més lents.

Actualment s'està començant a comercialitzar l'Afesol 1, com aquest producte porta bentonita, aquesta absorbeix la humitat de forma que l'alliberament de sofre al sòl té lloc de forma més ràpida, i com el sofre que conté és sofre fos que té una mida de partícula inferior a l'Agrosolfo, té major superfície de contacte i s'allibera més fàcilment. Per tant, els seus efectes correctors en el sòl són més ràpids que els de l'Agrosolfo. L'Afesol 2 té la mateixa composició que l'Afesol 1, l'única diferència és que l'Afesol 2 està format per sofre micronitzat que té una mida de partícula inferior que l'Afesol 1, però es troba en desenvolupament. En aquest treball es pretén veure si l'Afesol 2 té els mateixos efectes correctors en el sòl que l'Afesol 1, per tal de produir-lo i comercialitzar-lo a la empresa.

Per últim les tiobactèries només es comercialitzen a Àsia, i es vol veure si s'incrementen els efectes corrector dels sòls a l'aplicar una quantitat extra d'aquestes bactèries comercials i d'aquestes amb els dos tipus d'Afesols.

4. PROCEDIMENT

4.1. PREPARACIÓ DELS ASSAJOS

Els assajos es preparen en macetes, en les quals, s'hi afegeix la terra, procedent del Delta de l'Ebre, i el producte en base a sofre desitjat. Primer es col·loca la terra, es treuen els 2-3 centímetres superiors, es mesclen amb el tipus de sofre i es tornen a afegir a la maceta. El sofre no es pot enterrar profundament, ja que per a que tingui lloc la transformació en àcid sulfúric pels microorganismes del sòl, es necessari el curs de l'oxigen de l'aire.

L'objectiu principal es veure si l'Afesol 2 té els mateixos efectes correctors en el sòl, en quant al pH i a la conductivitat, que l'Afesol 1 per tal de produir-lo i comercialitzar-lo.

Es fa l'assaig a una dosi de 400 kg/ha, de 800 kg/ha i de 1200 kg/ha. A cada dosi s'analitzen els dos tipus d'Afesols. A més, a la dosi intermèdia, de 800 kg/ha, s'analitza l'Agrosolfo, per a comparar els seus efectes amb els efectes dels Afesols, i també amb tiobactèries i tiobactèries amb els dos Afesols, per veure si l'aplicació d'aquestes bactèries incrementa els efectes correctors en el sòl.

A més, es prepara un blanc, per tal de veure les variacions de pH i de conductivitat en el sòl d'aquest.

Cada assaig es prepara per duplicat, es tenen dues rèpliques, per augmentar així la reproductibilitat dels resultats. En total hi ha 11 assajos amb dues rèpliques, un total de 22 macetes que estan numerades seguint un ordre, en funció del producte i de la dosi a aplicar (taula 2).

Taula 2: número d'assaig al que correspon cada producte en cada dosi.

DOSIS	PRODUCTE	ASSAIG
	Blanc	1 i 2
800 kg/ha S	Agrosolfo	3 i 4
	Afesol 1	5 i 6
	Afesol 2	7 i 8
400 kg/ha S	Afesol 1	9 i 10
	Afesol 2	11 i 12
1200 kg/ha S	Afesol 1	13 i 14

	Afesol 2	15 i 16
	Tiobactèries	17 i 18
800 kg/ha S + 0,4 L/ha tiobactèries	Tiobactèries + Afesol 1	19 i 20
	Tiobactèries + Afesol 2	21 22

4.2 PARÀMETRES A EVALUAR

Els paràmetres que s'analitzen són el pH i la conductivitat elèctrica en el sòl, per tal de veure els efectes correctors dels diferents productes. També es mesura el pH i la conductivitat elèctrica en dissolució, així com la degradació del sofre un cop han passat els 24 dies.

4.2.1 EL pH

El pH és un indicador de la quantitat de protons que hi ha en una dissolució, els quals es formen al posar en contacte una determinada quantitat d'aigua destil·lada amb una quantitat de sòl. Es mesura en escala logarítmica i representa el logaritme negatiu de la concentració dels ions hidrogen.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

4.2.1.1 pH al sòl

Per tal de mesurar el pH al sòl s'utilitza un pH-metre (HANNA HI 99121) que mesura directament al sòl. Aquest pH-metre, a diferència dels pH-metres de sobretaula, només té un elèctrode que incorpora l'elèctrode de referència i el de mesura, s'anomena elèctrode combinat. També incorpora un sensor de temperatura per poder mesurar i compensar la temperatura ràpidament.

Per dur a terme les mesures diàriament, s'ha d'afegir 100 mL d'aigua destil·lada. Per mesurar-lo s'introdueix el pH-metre als 2-3 centímetres superiors de la maceta, ja que és on s'ha disposat el sofre, s'espera a que s'estabilitzi i s'anota el valor. Es fan tres mesures, en diferents llocs, de cada rèplica en cada assaig, per tenir una major reproductibilitat dels resultats.

4.2.1.2 pH en dissolució

Per mesurar el pH en dissolució s'utilitza el mateix pH-metre. Es mesura l'últim dia per tal de veure si els resultats obtinguts en les mesures del sòl són precisos. Per fer-ho es treuen els 2-3 centímetres superiors de cada maceta, ja que és on s'ha dipositat el sofre, i s'ajunten les dues rèpliques de cada assaig, és a dir, la 1 amb la 2, la 3 amb la 4, etc. De forma que s'obtenen 11 mostres. Es deixen assecar un parell de dies. Un cop estan seques es procedeix a mesurar el pH.

Per mesurar el pH en dissolució es necessita 25 mL d'una solució de mostra de sòl preparada (HI 7051) per 10 g de sòl, s'agita durant 30 segons, es deixa reposar 5 minuts i es mesura el pH.

4.2.2 LA CONDUCTIVITAT ELÈCTRICA

La conductivitat elèctrica serveix per mesurar la concentració total de sals en el sòl, però no indica quines sals estan presents. Depèn de la concentració de sals que es produeixen pel transport d'electrons entre els elèctrodes.

4.2.2.1 Conductivitat elèctrica en el sòl

Per mesurar la conductivitat elèctrica en el sòl s'utilitza un conductímetre que mesura directament al sòl (HANNA HI 993310). S'utilitza una sonda d'acer inoxidable, que mostra els valors com la concentració de sal (g/L) que hi ha en el sòl.

Per poder mesurar la conductivitat elèctrica, el sòl ha d'estar banyat, en aquest cas ja no cal afegir-li aigua perquè ja s'ha afegit per mesurar el pH. Es mesura la conductivitat elèctrica de cada mostra tots els dies i als 2-3 centímetres superiors. També es mesura en tres llocs diferents en cada mostra per tenir una major reproductibilitat.

4.2.2.2 Conductivitat elèctrica en dissolució

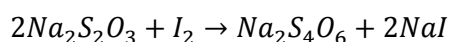
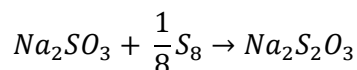
Per mesurar la conductivitat elèctrica en dissolució s'utilitza el mateix conductímetre, però en aquest cas s'utilitza una altra sonda que mesura en dissolucions. Els valors de conductivitat s'expressen en mil·liSiemens per centímetre (mS/cm)

Un cop han passat els 24 dies es mesura la conductivitat en dissolució. Les 11 mostres ja es tenen preparades, s'han preparat per mesurar el pH, es procedeix a mesurar la conductivitat en dissolució. Es necessiten dues parts d'aigua destil·lada per cada part de sòl. S'agiten totes les mostres durant 30 segons i es deixen reposar 1 hora per poder mesurar la conductivitat.

4.2.3 RIQUESA EN SOFRE

Es calcula la riquesa en sofre de cada producte per veure que compleix amb els paràmetres de qualitat.

Per tal de mesurar la riquesa en sofre es duen a terme les següents reaccions, on el sofre es converteix en tiosulfat de sodi mitjançant reflux, i aquest es valora després amb una solució estàndard de iode.



Es pesen 0,25g del producte a analitzar i s'afegeixen a un matràs de fons rodó, al qual se li afegeix 25 mL d'etanol al 95%, 40 mL d'aigua destil·lada i 5 g de sulfit de sodi (Na_2SO_3). Es deixa a reflux durant una hora o fins que tot el sofre s'ha dissolt a una temperatura de 140°C. Un cop aquest s'ha dissolt, es deixa refredar i es transfereix el contingut a un matràs de 250 mL, el qual s'enrasa amb aigua. D'aquesta solució es transfereixen 50 mL a un erlenmeyer, on s'hi afegeix 6 mL de formaldehid al 37-38 % i 5 mL d'àcid acètic al 20%. Seguidament es valora amb una solució de iode 0,05 M i s'afegeix mido per poder observar el canvi de color.

Per calcular la riquesa en sofre (p/p) s'utilitza la següent fórmula:

$$Riquesa\ en\ sofre = \frac{0,05 \cdot v \cdot 2 \cdot 5 \cdot 32,065}{m \cdot 1000} \cdot 100$$

Aquesta fórmula s'obté a partir dels reactius que intervenen en la reacció. V és el volum en mil·lilitres utilitzat en la valoració, 0,05 és la concentració de la solució de iode utilitzada. Es té en compte els 2 mols de $Na_2S_2O_3$ que reaccionen amb el mol de I_2 . El 5 s'obté de desfer la dilució, s'utilitza la massa molecular del sofre per obtenir els grams de sofre i per últim m és la massa de sofre que s'ha pesat perquè es dugui a terme la reacció.

4.2.4 DEGRADACIÓ DEL SOFRE AMB EL TEMPS

Es calcula la degradació dels tres productes que s'utilitzen, el Agrosolfo, l'Afesol 1 i l'Afesol 2 per tal de veure quin producte es degrada més ràpidament, es calcula a la dosis de 800 kg/ha, per poder comparar-los.

Per calcular la degradació del sofre es té en compte la quantitat de sofre que queda a la mostra i la quantitat de sofre que s'ha afegit inicialment. També s'ha de calcular la quantitat de sofre que hi ha en el blanc, ja que aquesta quantitat se li ha de restar a cada mostra.

Un cop han passat els 24 dies, es calcula la degradació del sofre per a cada producte. S'utilitzen les mostres preparades, les que s'han utilitzat per al pH i la conductivitat, però només es necessita la mostra del blanc, la mostra de l'Agrosolfo i la mostra dels dos Afesols a 800 kg/ha.

Per valorar el sofre s'agafa 10 g de la mostra. Es duen a terme les mateixes reaccions que per a la riquesa de sofre. El procediment és el mateix, però com es té la meitat de quantitat de sofre en aquests 10g, de mostra, la quantitat de reactius a utilitzar també seran la meitat. Un cop ha acabat la reacció, com queden molts sòlids dipositats al fons del matràs, es transfereix el contingut a un matràs de 250 mL i s'enrasa amb aigua. Aquest contingut es transfereix a un erlenmeyer i es deixa a la nevera per a que tots els sòlids es dipositin al fons. Això es fa perquè si es valora directament, sense deixar que els sòlids es dipositin al fons, no es veurà el canvi de color. Quan els sòlids ja s'han dipositat al fons, s'extreuen 50 mL amb l'ajut d'una pipeta i ja es pot valorar amb una solució de iode 0,025M. Es calcula la quantitat de sofre que queda a la mostra a partir dels mil·lilitres gastats i en funció de la reacció que té lloc. Per calcular, finalment, la degradació del sofre, es resta la quantitat de sofre que hi ha a la mostra de la quantitat de sofre que s'ha afegit inicialment a la mostra.

5. RESULTATS

La concentració dels ions hidrogen que es troben en solució depèn de la temperatura, per tant els valors de pH també dependran de la temperatura. Per tal de representar totes les mesures de pH i que no mostrin diferències, per la temperatura, es calculen els valors de pH a una temperatura de 25°C. Aquests valors es calculen a partir de la concentració dels ions hidrogen que hi ha en solució, sabent que $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$. Es calcula el pH a 25°C dels tres valors de la rèplica de cada assaig i es fa la mitjana aritmètica de totes tres, i així, s'obté el valor de pH global, és a dir el valor de cada dia per a cada assaig.

Per a la conductivitat, també es fa la mitjana de les tres mesures preses diàriament per a cada rèplica de cada assaig, i es troba el valor de conductivitat global que és el que es representa.

Per ambdós casos, pH i conductivitat elèctrica, com es tenen dues rèpliques de cada assaig per a cada producte i cada dosi, es fa un anàlisi de la variància d'un factor (ANOVA) per tal de veure si hi ha diferències significatives entre les dues rèpliques. En els gràfics es representa el valor mig de les dues rèpliques obtingut a partir de l'ANOVA i també es representa l'error de les mesures de les dues rèpliques a partir del valor de la variància, també obtingut a partir de l'ANOVA.

A partir dels valors obtinguts el primer dia per a les mesures de pH i de conductivitat i comparant els resultats amb la taula 1 es veu que el sòl a tractar és un sòl salí alcalí. Tots els gràfics, tant en la mesura de pH com de conductivitat en el sòl presenten unes desviacions els primers dies, això pot ser degut a la robustesa de l'aparell, ja que al mesurar directament al sòl costa més estabilitzar-se i també donen valors diferents en funció de la humitat del sòl.

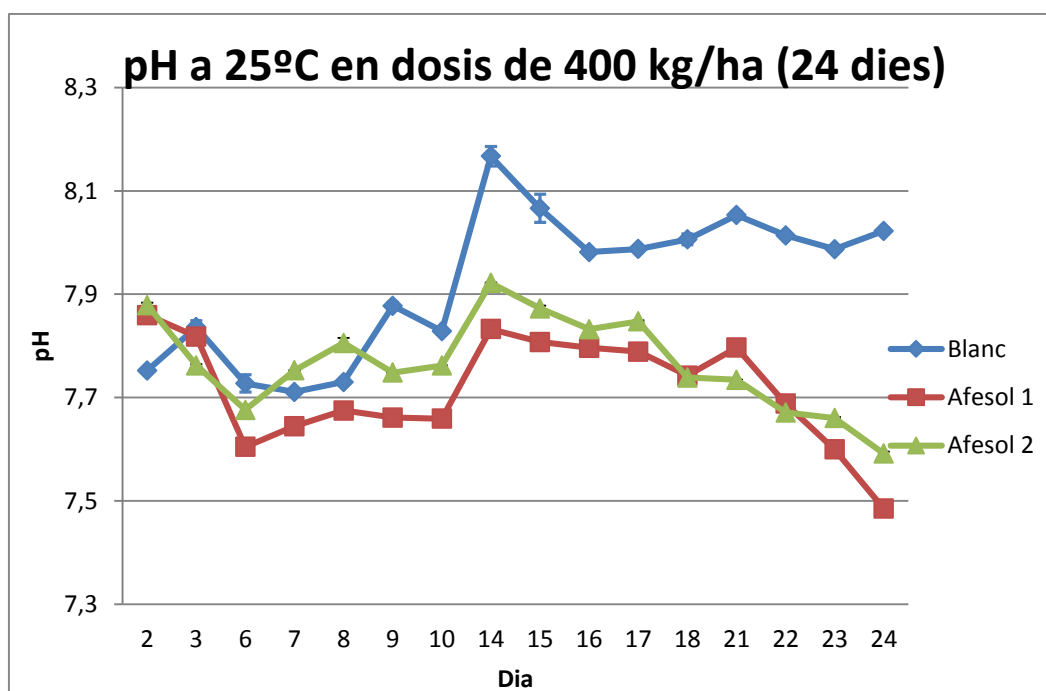
Per tal de veure si els valors obtinguts en les mesures de pH i de conductivitat en el sòl mostren errors, es mesura el pH i la conductivitat en dissolució, un cop han passat els 24 dies. Així es pot comprovar si els resultats obtinguts en les mesures en el sòl són correctes.

5.1 RESULTATS DE pH

Els valors de pH globals es mostren a la taula 1 de l'annex.

Es representen els gràfics dels diferents assajos de cada dosi en comparació amb el blanc. Es mostren els gràfics a 400 kg/ha, a 800 kg/ha, a 800 kg/ha amb 0,4 L/ha de tiobactèries i a 1200 kg/ha.

5.1.1 COMPARACIÓ A 400 kg/ha



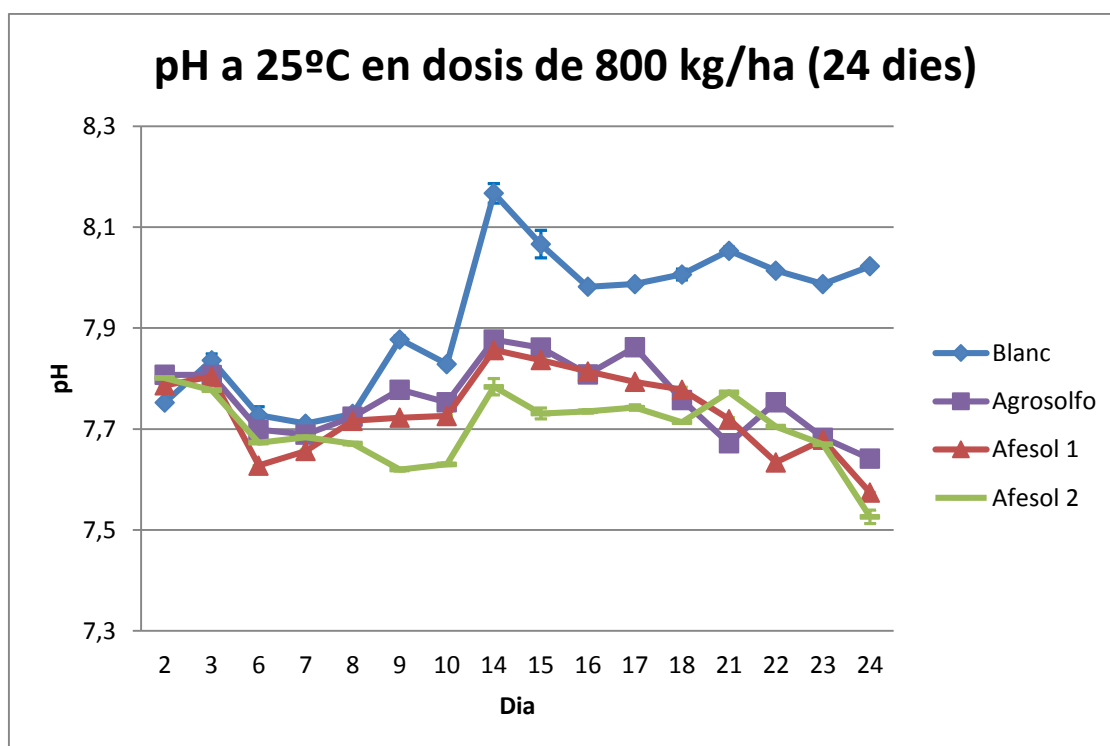
Gràfic 1: valor de pH a 25°C i per una dosi de 400 kg/ha

En el gràfic 1 es mostren els valors de pH a 25°C per a una dosi de 400 kg/ha. Es pot observar com el pH del blanc es va mantenint constant els últims dies de mesura, mentre que el pH dels dos tipus d'Afesols va disminuint amb el temps. L'últim dia de mesura, el valor de pH de l'Afesol 1 i de l'Afesol 2 és semblant, encara que el pH de l'Afesol 1 és lleugerament inferior. Es podria afirmar que els efectes de l'Afesol 2 són semblants als de l'Afesol 1, però cal veure els resultats obtinguts en les altres dosis per arribar a alguna conclusió, ja que aquesta dosi conté poca quantitat de sofre.

5.1.2 COMPARACIÓ A 800 kg/ha

En el gràfic 2 es mostra els valors de pH a 25°C per a una dosi de 800 kg/ha. Passats 24 dies, es mostren diferències en els valors de pH dels diferents productes. L'Agrosolfo és el que mostra, finalment, un pH més alt. Això no és estrany, ja que l'Agrosolfo és un corrector lent, degut a que al tenir una mida de partícula més gran, té menor superfície de contacte amb el sòl i per tant li costa més degradar-se. Per altra banda l'Afesol 1 i l'Afesol 2 mostren resultats bastant semblants, encara que l'Afesol 2 acaba donant un pH més baix. Per tant es pot confirmar els resultats comentats al gràfic 1, l'Afesol 2 té els mateixos efectes correctors, o inclús millors que l'Afesol 1.

En aquesta dosi, a diferència de l'anterior, es pot observar com els valors de pH de l'Afesol 2 són inferiors als de l'Afesol 1.

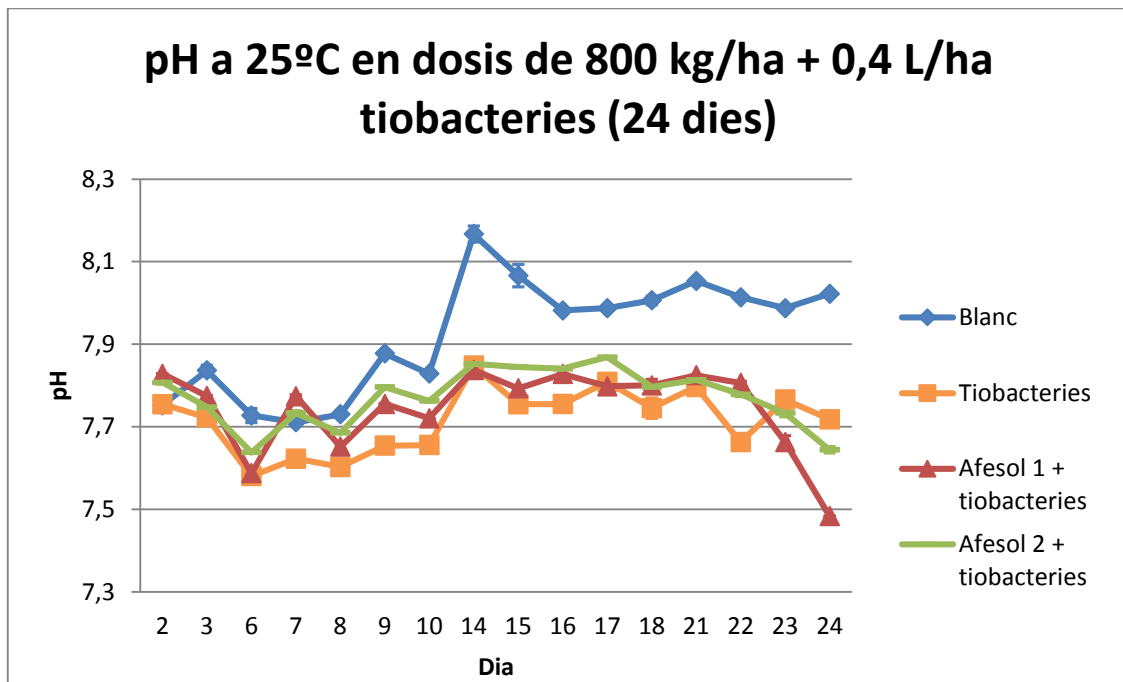


Gràfic 2: valor de pH a 25°C i per una dosi de 800 kg/ha

En el següent gràfic, el gràfic 3, es mostren els valors de pH a 25°C a la dosi de 800 kg/ha amb 0,4 L/ha de tiobactèries. Tots tres assajos mostren diferències en front el blanc.

Les tiobactèries, per si soles, ja mostren efectes correctors en el pH del sòl. Quan a l'Afesol 1 se li apliquen aquestes tiobactèries mostra uns valors de pH menors que a la mateixa dosi sense aquesta aportació extra de tiobactèries, mentre que els valors de pH per a l'Afesol 2 són molt semblants amb i sense aportació de tiobactèries. S'hauria de continuar amb l'anàlisi per

tal de veure si amb el temps l'Afesol 2 dóna uns resultats inferiors a aquest sense tiobactèries. A banda d'això, l'Afesol 2 continua tenint bons efectes correctors del pH del sòl.

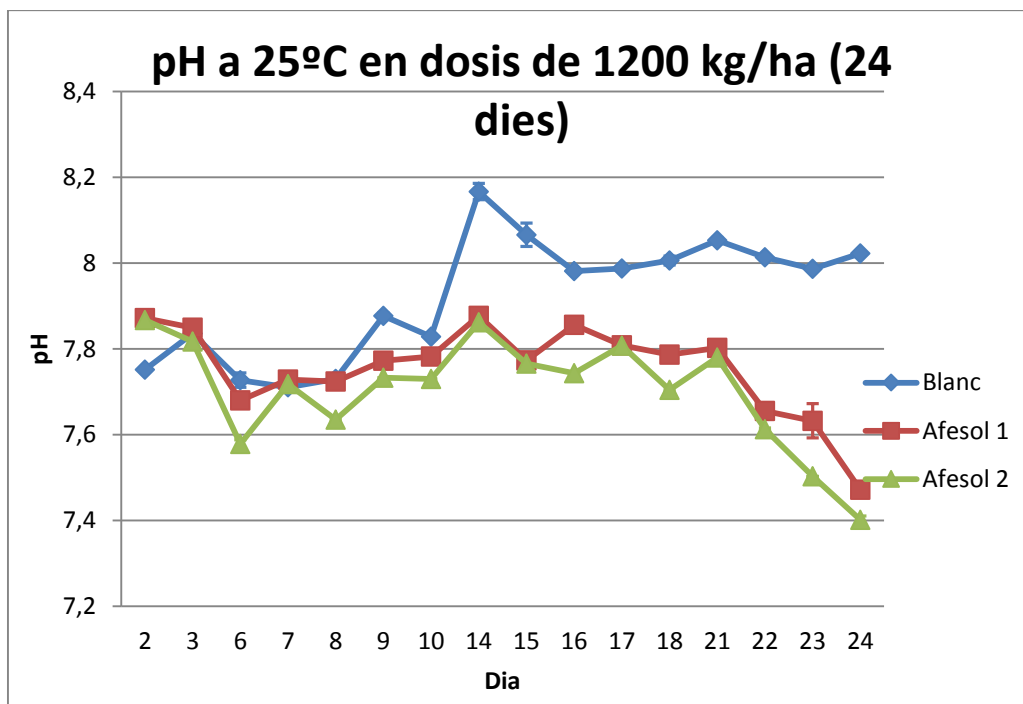


Gràfic 3: valors de pH a 25°C a una dosis de 800 kg/ha amb 0,4 L/ha de tiobactèries

5.1.3 COMPARACIÓ A 1200 kg/ha

En el gràfic 4 es mostra els valors de pH a 25°C i per a una dosis de 1200 kg/ha. Si es mira els valors de pH es pot observar com els valors de pH van disminuint amb el temps, aconseguint majors resultats que a les altres dosis, cosa que no es d'estranyar perquè es té major quantitat de sofre. Els dos tipus d'Afesols mostren uns resultats semblants, encara que l'Afesol 2 aconsegueix disminuir més el pH del sòl.

Es pot afirmar els resultats vistos en els gràfics 1 i 2, l'Afesol 2 funciona igual de bé que l'Afesol 1 corregint els pH dels sòls.



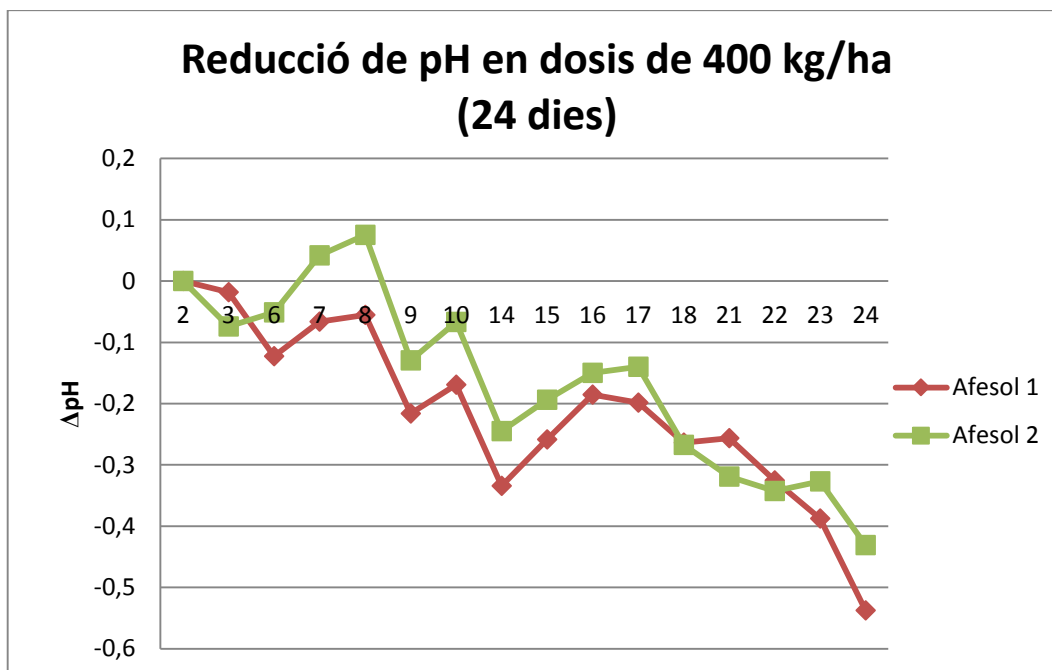
Gràfic 4: valors de pH a 25°C i per a una dosis de 1200 kg/ha

5.1.4 DIFERÈNCIES DE pH RESPECTE EL BLANC

Per tal de poder comparar els diferents productes i fer-lo independent de les condicions de cada moment, es calcula la diferència que hi ha entre cada assaig i el blanc.

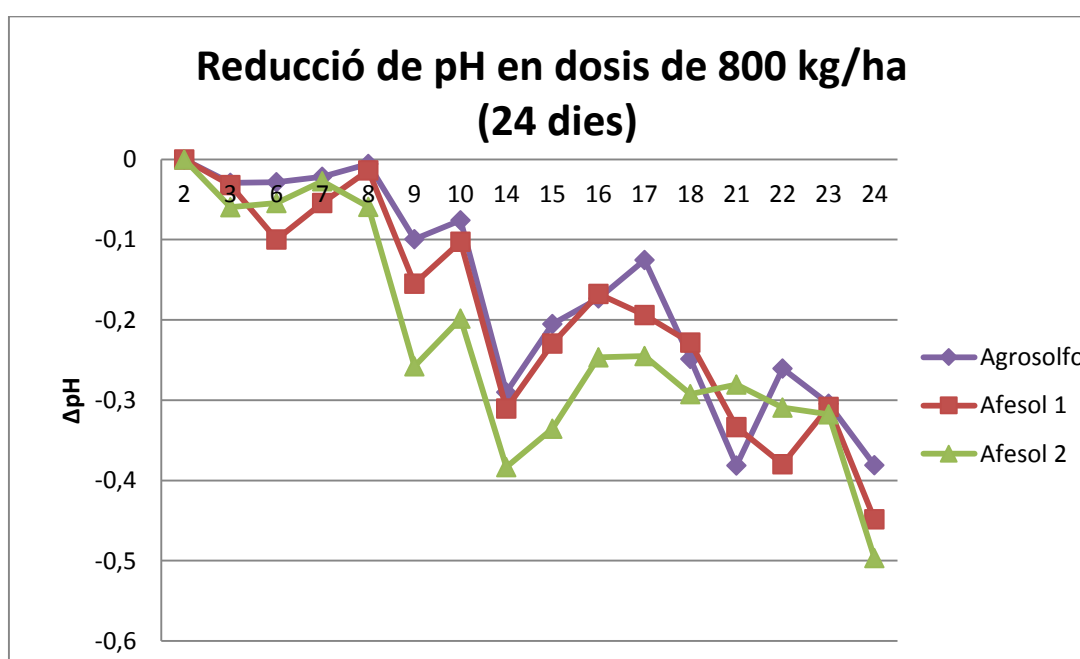
Per evitar els errors produïts per la robustesa de l'aparell, es considera que a l'inici totes les mostres tenen el mateix valor de pH, per tant la diferència serà 0.

El gràfic 5 mostra la reducció de pH de les diferents mostres a la dosis de 400 kg/ha. Es pot observar com els resultats van disminuint, mostrant la diferència de cada dia respecte el blanc. Com ja s'ha comentat al gràfic 1 la diferència de pH en el cas de l'Afesol 1 és major que en el cas de l'Afesol 2, presentant una diferència de 0,54 unitats de pH per a l'Afesol 1 i de 0,43 per a l'Afesol 2.



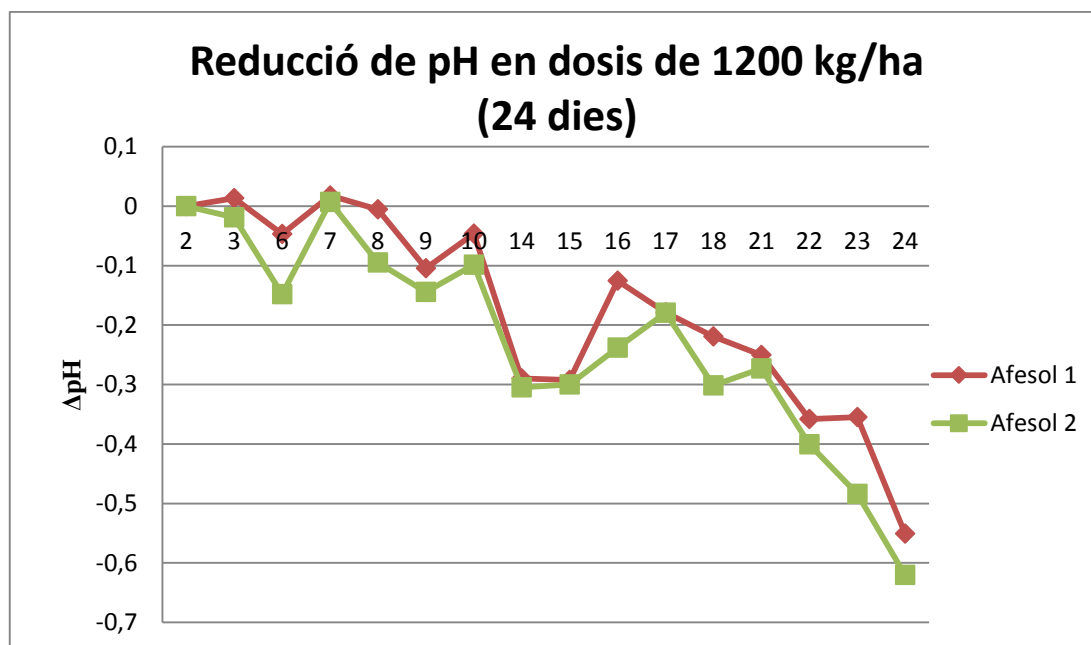
Gràfic 5: reducció dels valors de pH amb el blanc a dosis de 400 kg/ha

En el gràfic 6 es mostra la reducció de pH respecte el blanc per a la dosis de 800 kg/ha. L'Afesol 2 és el que mostra una major diferència de pH respecte el blanc, una diferència de 0,50, seguit per l'Afesol 1, amb una diferència de 0,45 i per últim l'Agrosolfo, amb 0,38 unitats de pH de diferència. Tot i que l'Agrosolfo es degrada més lentament, ha funcionat bé en comparació amb els Afesols, una diferència de 0,07 unitats de pH amb l'Afesol 1 i de 0,12 amb l'Afesol 2.



Gràfic 6: reducció dels valors de pH, en front el blanc a una dosis de 800 kg/ha

En el gràfic 7 es representa la reducció de pH de les mostres d'Afesol amb el blanc, a una dosi de 1200 kg/ha. Els resultats mostren que per aquesta dosi l'Afesol 2 presenta una major diferència amb el blanc, 0,62 unitats de pH per 0,54 unitats de diferència que mostra l'Afesol 1 amb el blanc.



Gràfic 7: reducció dels valors de pH, de les mostres amb el blanc, a una dosi de 1200 kg/ha

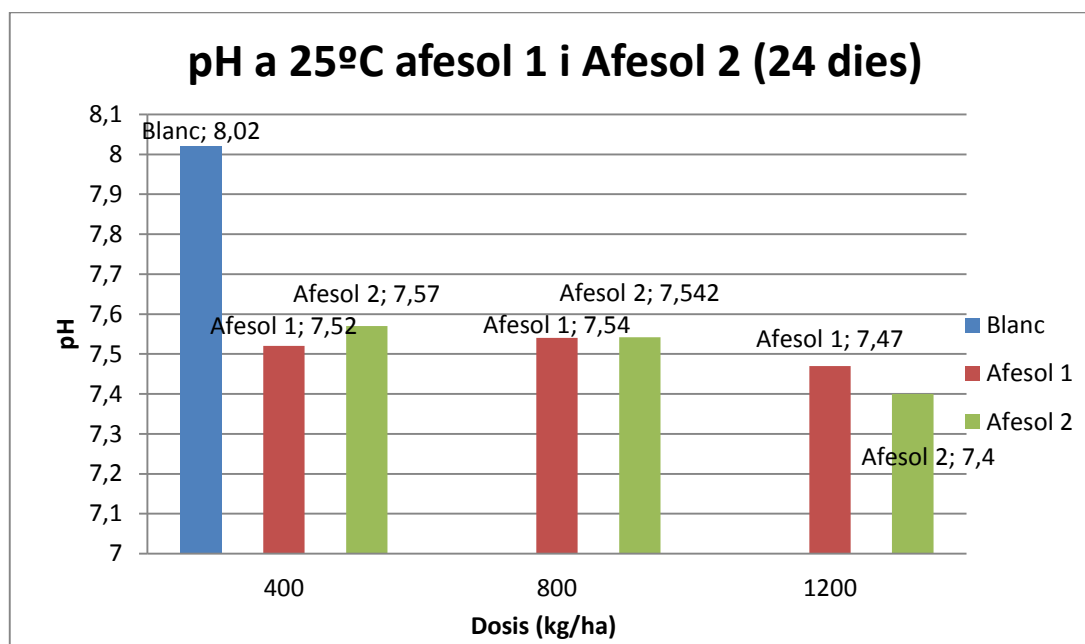
5.1.5 COMPARACIÓ DELS VALORS DE pH

Com els valors del pH en dissolució donen molt elevats degut a que hi ha massa quantitat de terra a l'ajuntar les dues rèpliques, es comparen els valors de pH en el sòl dels diferents productes passats 24 dies.

Es fan els gràfics de barres corresponents a aquests valors. Es fa un gràfic (gràfic 8) per comparar els valors de pH de totes les mostres d'Afesol a les diferents dosis. També es fa un gràfic (gràfic 9) per comparar els productes utilitzats a la dosi intermèdia, és a dir, l'Agrosolfo, l'Afesol 1 i l'Afesol 2. Un altre en el que es comparen els productes amb tiobactèries (gràfic 10) i per últim, un gràfic comparant els productes a la dosi de 800 kg/ha amb i sense aportació extra de tiobactèries (gràfic 11).

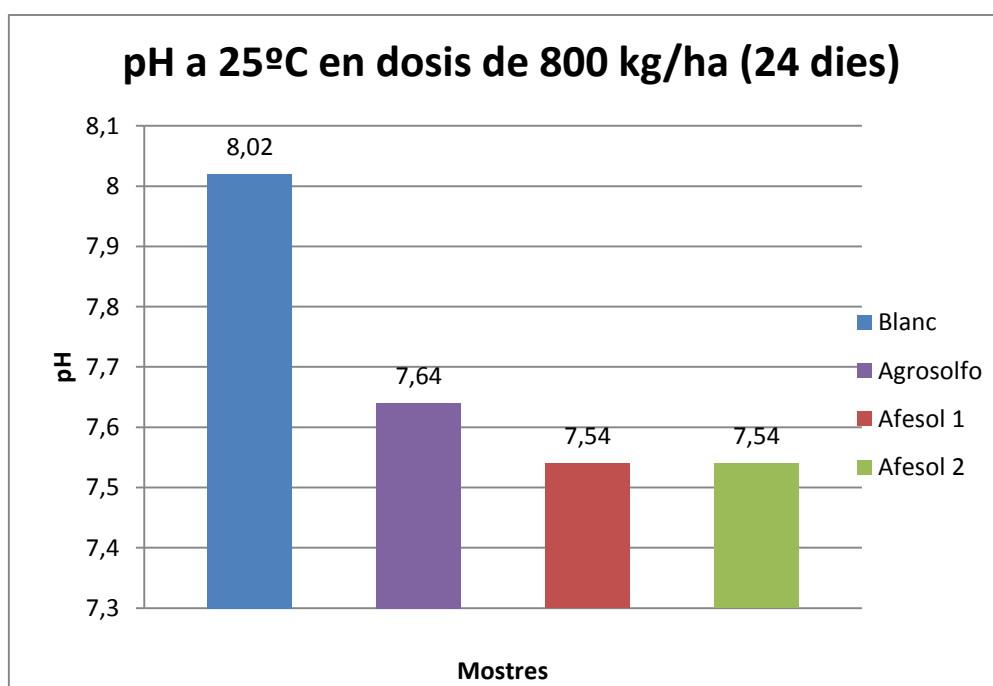
El gràfic 8 mostra els valors de pH a 25°C de tots els Afesols a les diferents dosis. Es veu una diferència important, de 0,5 unitats de pH, de tots els assajos amb el blanc. Els majors resultats s'obtenen a la dosi de 1200 kg/ha, però hi ha molta quantitat de sofre. La dosi de 800 kg/ha

també seria adient, ja que els efectes són gairebé els mateixos i la quantitat de sofre utilitzada és menor.



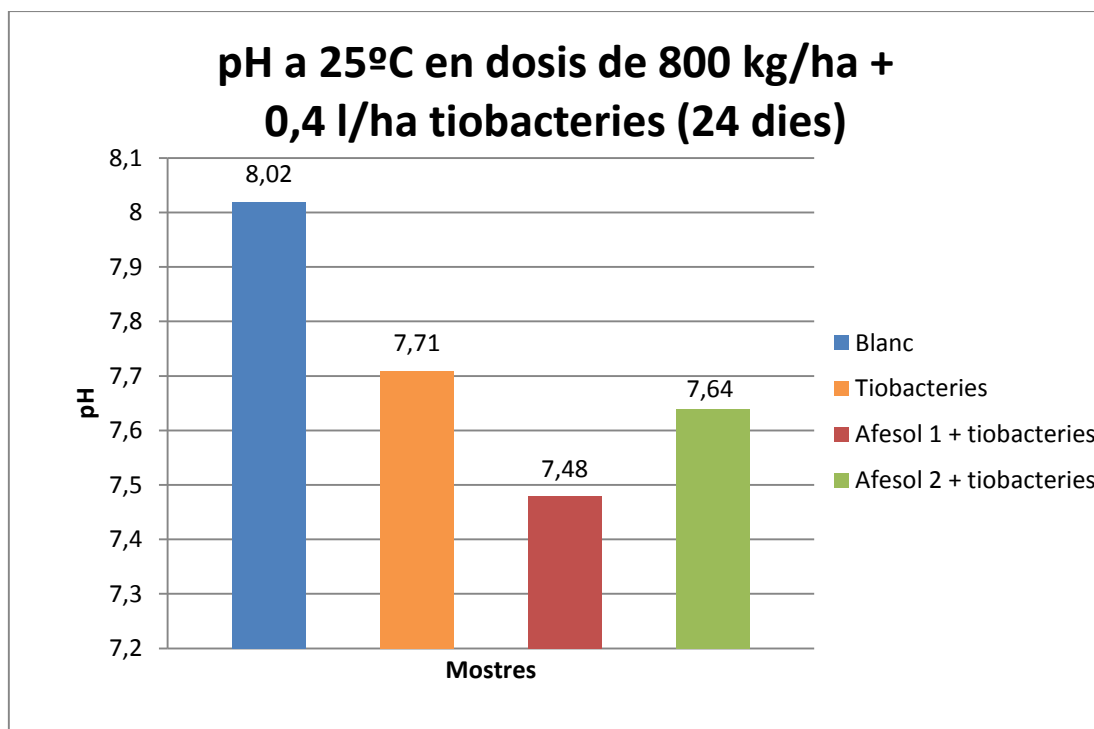
Gràfic 8: valors de pH a 25°C de totes les mostres d'Afesol.

En el gràfic 9 es compara els resultats dels valors de pH a 25°C dels diferents productes a la dosi de 800 kg/ha. Pel que fa als Afesols, tots dos mostren el mateix valor de pH, mentre que l'Agrosolfo dona un valor més elevat. Es segueix afirmant que l'Afesol 2 és un bon corrector de sòls salins, tenint els mateixos efectes que l'Afesol 1.



Gràfic 9: valors de pH a 25°C a la dosi de 800 kg/ha

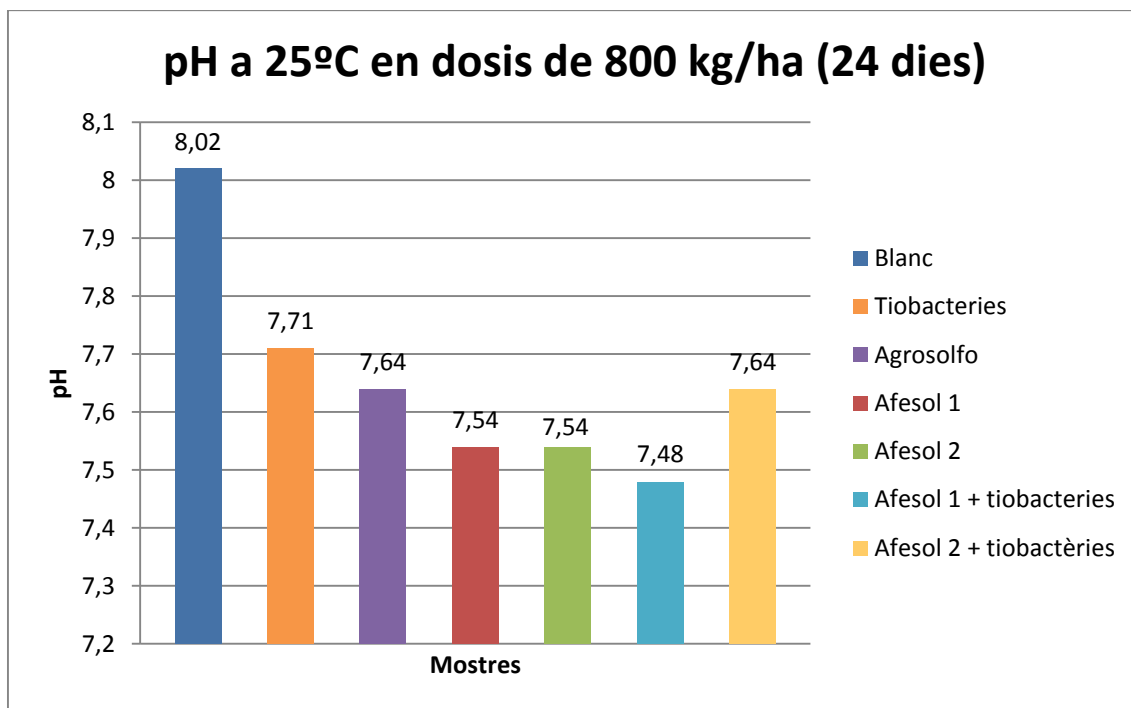
En el següent gràfic, el gràfic 10 es mostra els valors de pH a 25°C dels productes utilitzats a una dosi de 800 kg/ha amb 0,4L/ha de tiobactèries. Per al cas de l'Afesol 1 s'observa que el valor de pH disminueix considerablement, respecte el blanc, aconseguint el valor més baix. Per contra, l'Afesol 2 mostra uns valors més semblants a les tiobactèries soles. Aquestes tiobactèries per si soles degraden i immobilitzen el sofre present al sòl i això fa disminuir el pH del sòl.



Gràfic 10: valors de pH a 25°C de les mostres d'Afesol amb tiobactèries

Per últim es comparen els valors de pH a 25°C (gràfic 11) de totes les mostres preparades per a una dosi de 800 kg/ha. Tots els valors són inferiors al valor del blanc. Pel que fa a l'Afesol 1 amb aportació de tiobactèries mostra uns valors de pH més baixos que aquest sense les tiobactèries, mentre que per al'Afesol 2 succeeix el contrari, els valors són més elevats amb l'aportació de tiobactèries, donant el mateix valor que l'Agrosolfo. Això es estrany, degut a que no s'ha degradat suficient quantitat d'Afesol 2, amb el temps mostrarà millors resultats.

Si es comparen les tiobactèries amb l'Agrosolfo, es pot veure que gairebé tenen el mateix efecte, i això que amb les tiobactèries no s'ha posat sofre, simplement han actuat sobre el sofre que contenia el sòl. Aquestes tiobactèries tenen molts bons efectes sobre la reducció del pH del sòl.



Gràfic 11: Comparació dels valors de pH a 25°C de tots els productes amb i sense tiobactèries a 800 kg/ha

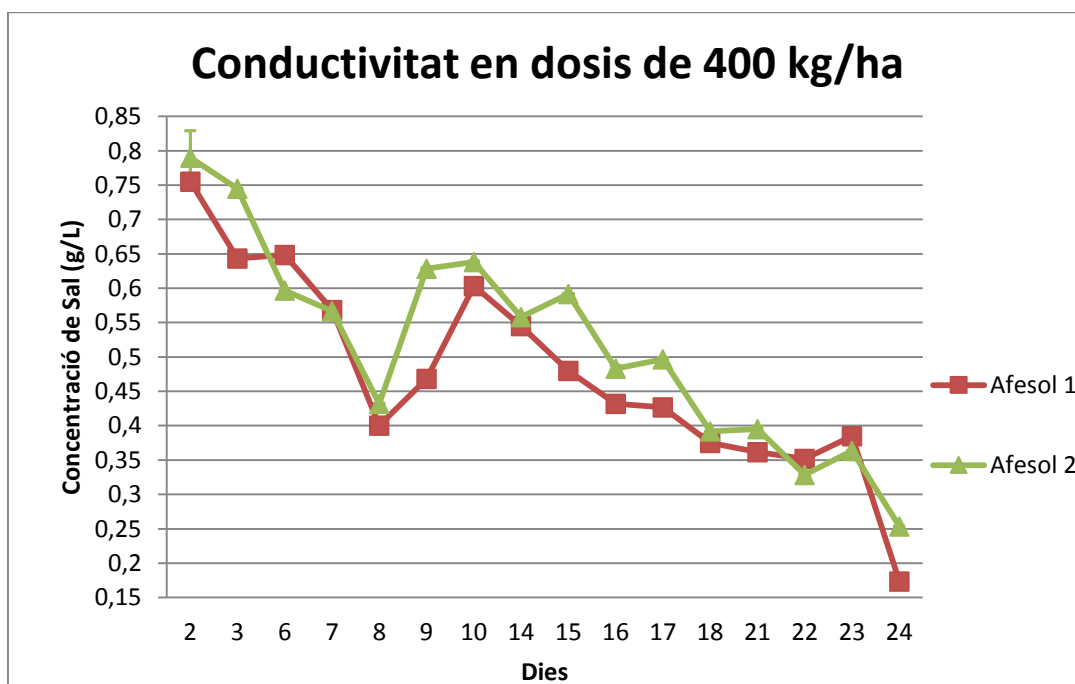
5.2 RESULTATS DE CONDUCTIVITAT

En la taula 2 de l'annex es mostren els resultats de conductivitat global, expressats com la concentració de sals (g/L). Es mostren els valors de la mitjana de les tres mesures realitzades cada dia a cada rèplica de cada assaig.

A partir de les mesures s'obtenen els gràfics per als diferents assajos que s'han dut a terme. Igual que per al pH, s'obté un gràfic per a cada dosi a les que s'han aplicat els productes.

5.2.1 COMPARACIÓ A 400 kg/ha

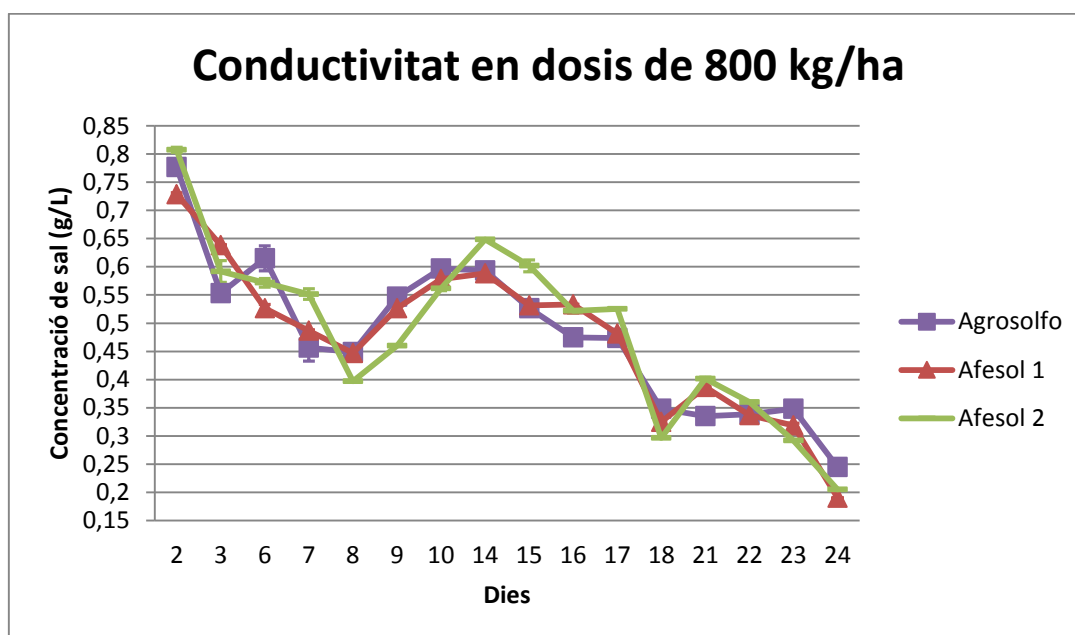
El gràfic 12 mostra els valors de conductivitat expressats en g/L de sal a una dosi de 400 kg/ha. En aquesta dosi, a l'haver menor quantitat de sofre, succeeix el mateix que al gràfic 1, l'Afesol 2 dona uns valors de conductivitat superiors als valors de l'Afesol 1. Tot i que s'ha de comparar amb els resultats obtinguts a les altres dosis per arribar a alguna conclusió sobre l'efecte d'aquest producte. Encara que les evidències semblen indicar que l'Afesol 2 té els mateixos efectes que l'1.



Gràfic 12: valors de conductivitat expressats com a concentració de sal (g/L) a una dosi de 400 kg/ha

5.2.2 COMPARACIÓ A 800 kg/ha

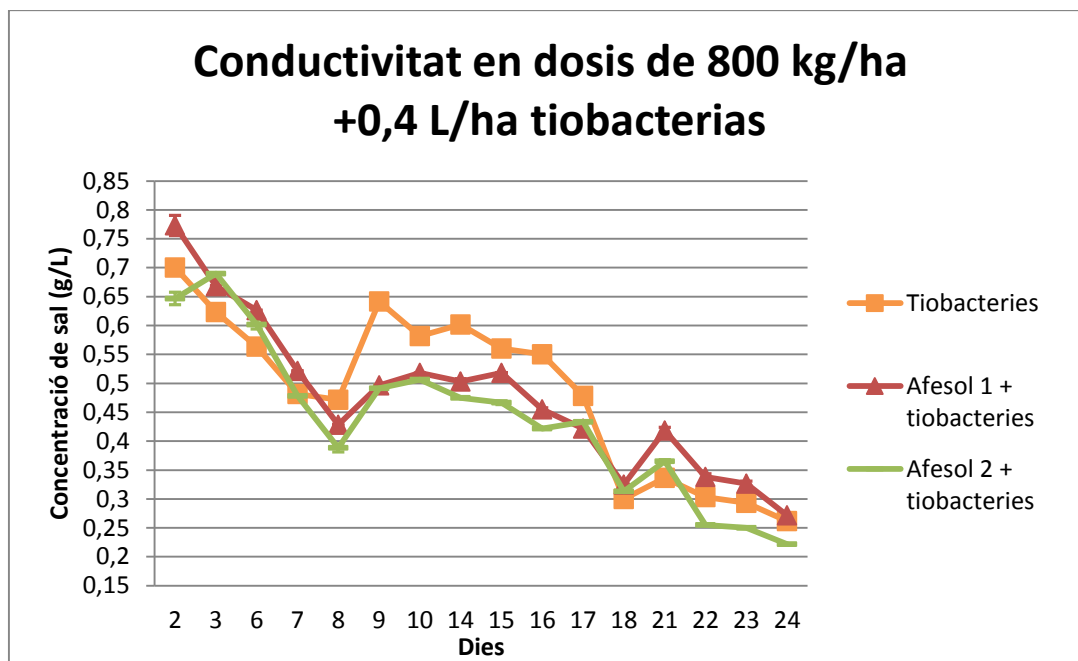
En el gràfic 13 es mostren els valors de conductivitat de les diferents mostres a 800 kg/ha. Es pot observar com la conductivitat dels diferents productes va disminuint amb el temps. L'últim dia, l'Afesol 1 i l'Afesol 2 tenen un valor de conductivitat molt semblant, per tant es pot dir que ambdós tenen els mateixos efectes. Per contra, l'Agrosolfo és el que mostra una menor disminució de la conductivitat.



Gràfic 13: valors de conductivitat expressats en la concentració de sal (g/L) en una dosis de 800 kg/ha

En el gràfic 14 es representa la conductivitat a una dosis de 800 kg/ha amb 0,4 L/ha de tiobactèries. S'observa com la conductivitat del sòl va disminuint amb el temps. Es veu com les tiobactèries per si soles, ja disminueixen considerablement els valors de conductivitat, arribant al mateix valor que les tiobactèries amb Afesol 1. Pel que fa als dos tipus d'Afesols, al contrari que per al cas del pH, l'Afesol 2 amb aquesta aportació extra de tiobactèries mostra major diferència de conductivitat que l'Afesol 1.

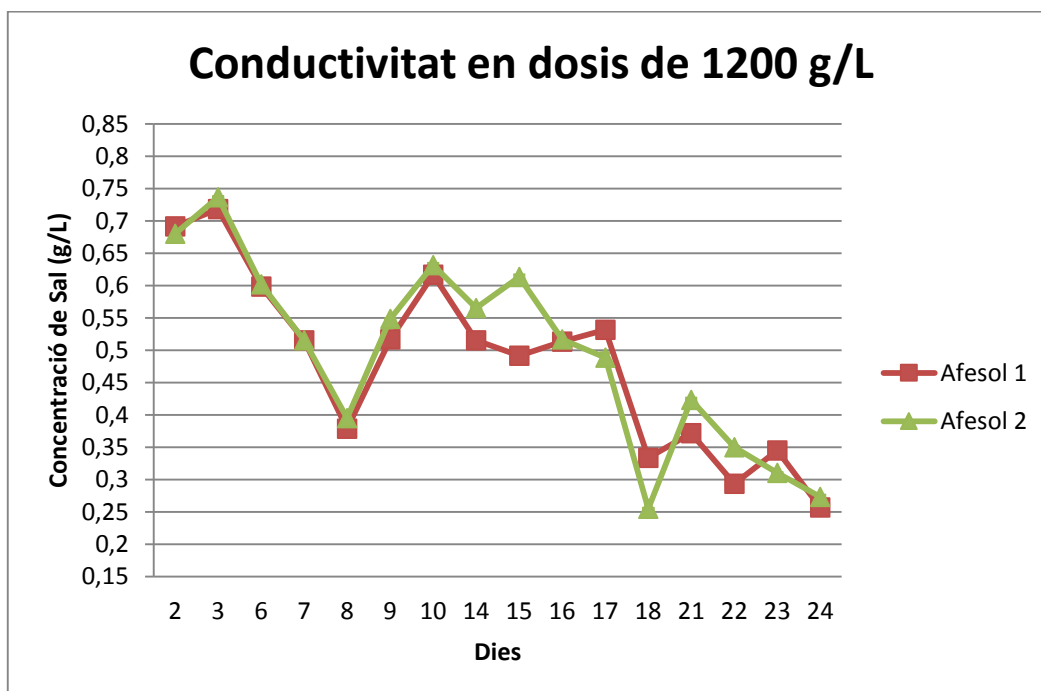
Per el moment, es pot afirmar que l'Afesol 2 té els mateixos efectes correctors en el sòl que l'Afesol 1. També que es podria aplicar només tiobactèries al sòl, ja que aquestes aconseguirien disminuir considerablement els valors de la conductivitat.



Gràfic 14: valors de conductivitat expressats com a concentració de sals (g/L) a una dosis de 800 kg/ha i 0,4 L/ha tiobactèries

5.2.3 COMPARACIÓ A 1200 kg/ha

En el següent gràfic, el gràfic 15, es mostra els valors de conductivitat per a una dosis de 1200 kg/ha per als dos tipus d'Afesols. En aquesta dosis el valor final de conductivitat dels dos tipus d'Afesols és el mateix, arribant a la conclusió que l'Afesol 2 és un bon corrector de la salinitat dels sòls.

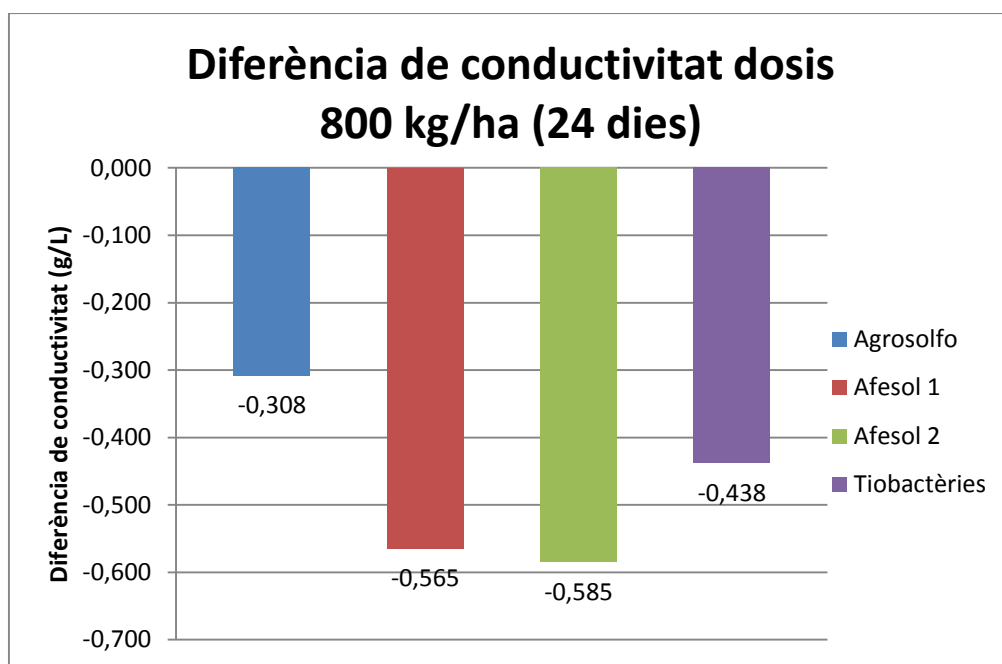


Gràfic 15: valors de conductivitat expressats com a concentració de sals (g/L) a una dosis de 1200 kg/ha

5.2.4 DIFERÈNCIA DE CONDUCTIVITAT ELÈCTRICA EN EL SÒL

Per tal de veure la diferència de conductivitat, amb el temps, dels tres productes aplicats, es calcula la diferència de conductivitat a una dosi de 800 kg/ha.

El que dona una major diferència de conductivitat és l'Afesol 2, seguit per l'Afesol 1, que mostra gairebé el mateix valor que l'Afesol 2. Les tiobactèries per si soles mostren també una disminució important de la conductivitat, i per últim, el que disminueix menys la conductivitat és l'Agrosolfo.



Gràfic 16: diferència de conductivitat elèctrica del sòl de tots els productes de l'últim dia respecte el primer.

5.2.5 CONDUCTIVITAT ELÈCTRICA EN DISSOLUCIÓ

Per finalitzar els resultats de conductivitat elèctrica dels diferents assajos, es mesura la conductivitat elèctrica en dissolució, l'últim dia de totes les mostres. S'utilitzen les 11 mostres preparades per a mesurar el pH.. Els valors de conductivitat elèctrica es mostren a la taula 3 expressats com mil·liSiemes per centímetre (mS/cm).

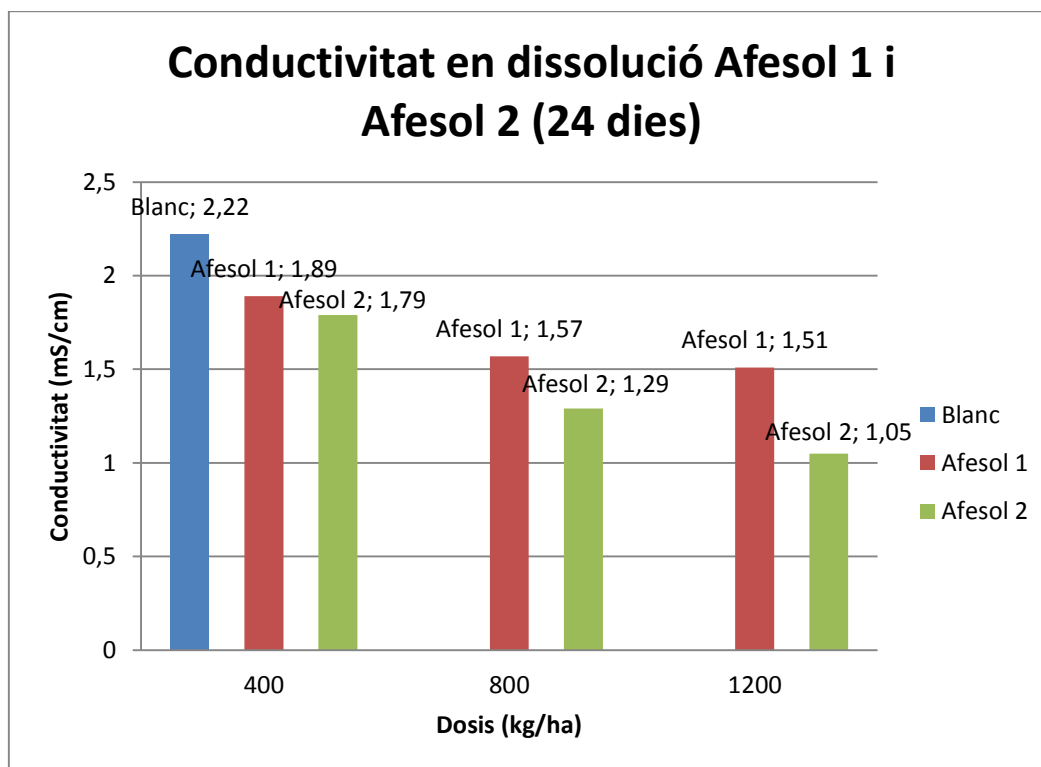
Taula 3: valors de conductivitat en dissolució de les 11 mostres. Entre parèntesis s'indica les rèpliques de l'assaig al que fa referència cada mostra.

Mostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	(1,2)	(3,4)	(5,6)	(7,8)	(9,10)	(11,12)	(13,14)	(15,16)	(17,18)	(19,20)	(21,22)
mS/cm	2,22	1,88	1,57	1,29	1,89	1,79	1,57	1,05	1,22	1,27	1,07

Els valors de la conductivitat en dissolució es representen mitjançant gràfics de barres. Es comparen els valors dels Afesols a totes les dosis (gràfic 17), els productes utilitzats a 800 kg/ha (gràfic 18) i a 800 kg/ha amb 0,4 L/ha de tiobactèries (gràfic 19). Per últim es comparen tots els productes a una dosis de 800 kg/ha amb i sense aportació de tiobactèries (gràfic 20).

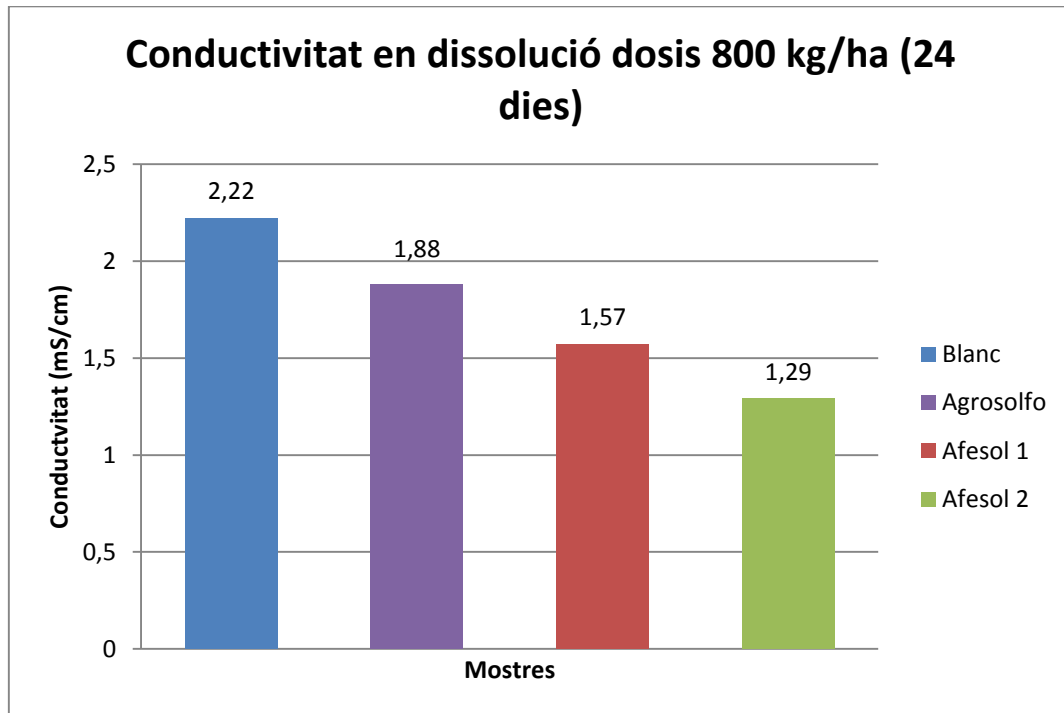
En el gràfic següent, el gràfic 17, es mostren els valors de conductivitat en dissolució dels dos tipus d'Afesols a totes les dosis a les que s'ha dut a terme l'estudi. Es pot veure com a mesura que la dosis és major, la conductivitat és més baixa.

En totes tres dosis, els valors de conductivitat de l'Afesol 2 són menors que els de l'Afesol 1. Això pot ser degut a que l'Afesol 2 està format per sofre micronitzat mentre que l'Afesol 1 està format per sofre fos, la mida de les partícules del sofre micronitzat és inferior a la mida del sofre fos, això explicaria que es degradés més ràpidament i per això els seus efectes en quant a la conductivitat siguin més acusats.



Gràfic 17: valors de conductivitat (mS/cm) en dissolució de totes les mostres d'Afesol a totes les dosis

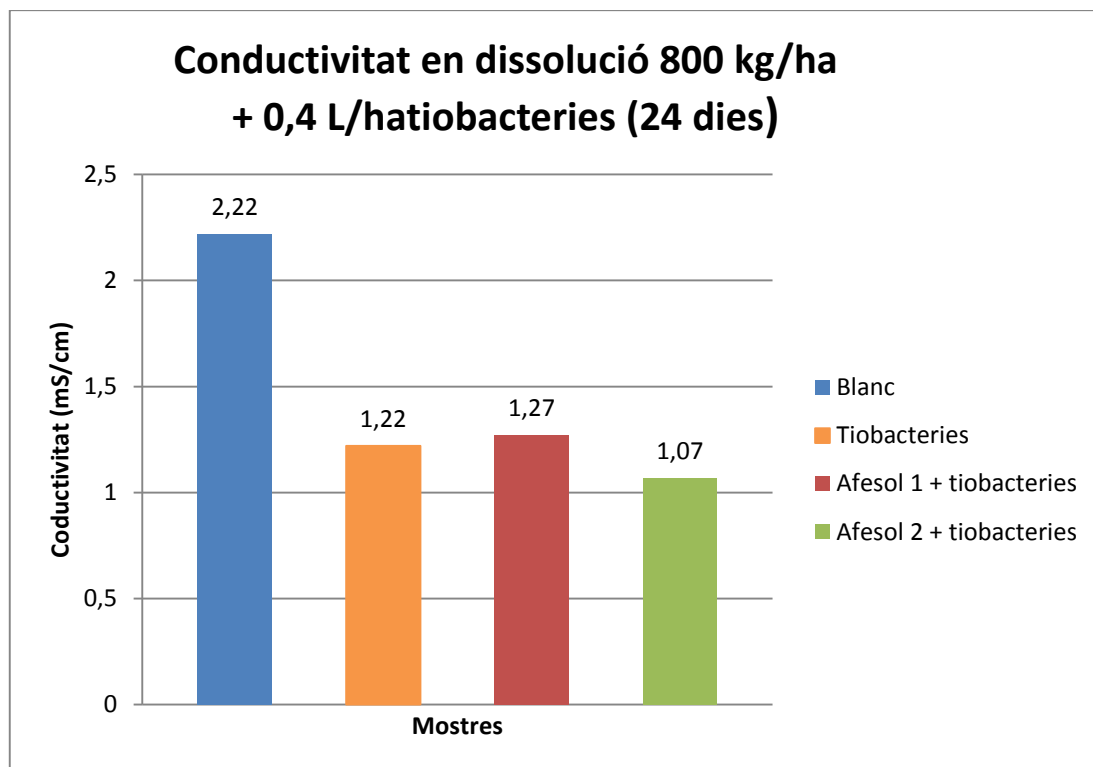
Per altra banda, en el gràfic 18 es comparen els valors de conductivitat en dissolució dels tres productes que s'utilitzen a la dosis intermèdia, 800 kg/ha. L'Agrosolfo és el que mostra un valor de conductivitat més elevat, seguit per l'Afesol 1 i per últim l'Afesol 2. Totes les evidències, fins ara, indiquen que l'Afesol 2 té uns efectes semblants als de l'Afesol 1 i per tant es pot usar com a corrector de sòls.



Gràfic 18: valors de conductivitat en dissolució dels tres productes a la dosis de 800 kg/ha

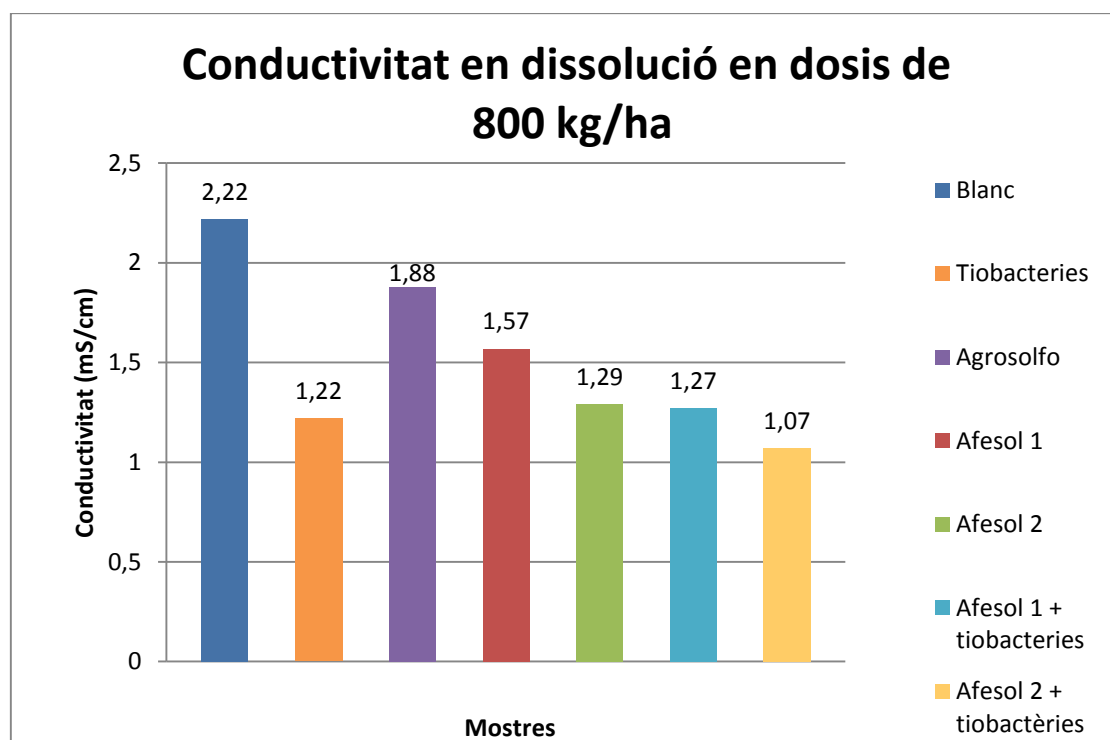
El gràfic 19 mostra els valors de conductivitat en dissolució de les mostres que contenen tiobactèries. Totes les mostres mostren una conductivitat inferior a la conductivitat del blanc. L'Afesol 2, amb aquesta aportació extra de tiobactèries, és el que mostra uns resultats millors. Les tiobactèries soles donen un valor de conductivitat menor que l'Afesol 1.

Es pot observar com la quantitat extra de tiobactèries incrementa els resultats obtenint un millors resultats que a la dosis de 1200 kg/ha de sofre.



Gràfic 19: valors de conductivitat en dissolució de les mostres que contenen tiobactèries

Per últim es comparen els valors de conductivitat de totes les mostres a la dosis de 800 kg/ha amb i sense aportació extra de tiobacteries (gràfic 20). Com es pot observar els valors de l'Afesol 2 són més baixos que els de l'Afesol 1. I es comprova que amb l'aportació extra de tiobactèries es disminueix la conductivitat del sòl, cosa que provoca que hi hagin menys sals i per tant el sòl sigui més favorable per a l'agricultura.



Gràfic 20: valors de conductivitat en dissolució de les mostres d'Afesol a 800 kg/ha i a 800 kg/ha + 0,4 L/ha tiobacteries

S'ha pogut comprovar que tant en dissolució com en el sòl, els efectes en la conductivitat dels diferents productes són els mateixos, per tant es pot concloure que l'Afesol 2 és un bon corrector de sòls salins, tenint uns efectes similars als de l'Afesol 1. I també que amb aquesta aportació de tiobactèries s'incrementen els efectes esperats en el sòl.

5.3 RESULTATS RIQUESA DEL SOFRE

Els resultats de la riquesa del sofre per a cada producte són:

- Agrosolfo: la quantitat de mostra que es pesa es 0,2844 g i el valor mig en mil·lilitres gastat en les tres valoracions es de 17,86.

$$\text{Riquesa en sofre} = \frac{0,05 \cdot 17,86 \cdot 2 \cdot 5 \cdot 32,065}{0,2844 \cdot 1000} \cdot 100 = \mathbf{100,68 \%}$$

- Afesol 1: es pesa una quantitat de 0,2549 g de mostra i el valor mig de les tres valoracions es de 14,46 mL.

$$\text{Riquesa en sofre} = \frac{0,05 \cdot 14,46 \cdot 2 \cdot 5 \cdot 32,065}{0,2549 \cdot 1000} \cdot 100 = \mathbf{90,95 \%}$$

- Afesol 2: es pesa una quantitat de 0,2450 g de mostra i es gasten en les tres valoracions 13,63 mL.

$$\text{Riquesa en sofre} = \frac{0,05 \cdot 13,63 \cdot 2 \cdot 5 \cdot 32,065}{0,2450 \cdot 1000} \cdot 100 = \mathbf{89,19 \%}$$

Es comprova que els tres productes compleixen els requisits de qualitat que han de tenir, ja que tenen la quantitat de sofre que especifica el producte.

5.4 RESULTATS DEGRADACIÓ DEL SOFRE

Un cop han passat els 24 dies es calcula la quantitat de sofre que hi ha a la mostra. Es calcula també la quantitat de sofre que hi ha al blanc.

- Blanc: es pesen 10,0436 g de les mostres del blanc i el valor mig de mL gastats en les tres valoracions és de 1,056.

$$\begin{aligned} & 1,056 \text{ mL } I_2 \cdot \frac{0,025 \text{ mols } I_2}{1000 \text{ mL } I_2} \cdot \frac{2 \text{ mols } Na_2S_2O_3}{1 \text{ mol } I_2} \cdot \frac{1 \text{ mol } S}{1 \text{ mols } Na_2S_2O_3} \cdot \frac{32,065 \text{ g } S}{1 \text{ mol } S} \\ & = 0,0017 \text{ g } S \\ & 250 \text{ mL sol} \cdot \frac{0,0017 \text{ g } S}{50 \text{ mL sol}} = 0,0084 \text{ g } S \end{aligned}$$

$$\text{Quantitat de sofre a la mostra} = 430,79 \text{ g mostra} \cdot \frac{0,0084 \text{ g } S}{10,0436 \text{ g } S} = \mathbf{0,3631 \text{ g } S}$$

- Agrosolfo: es calcula igual que l'apartat anterior. Es pesen 10,0461 g de sòl i es gasten 12,79 mL en les tres valoracions.

$$\text{Quantitat de sofre a la mostra} = 528,64 \text{ g mostra} \cdot \frac{0,1025 \text{ g } S}{10,0461 \text{ g } S} = 5,3952 \text{ g } S$$

Es resta la quantitat del blanc

$$\text{Sofre degradat} = 6,4290 - 5,0321 = \mathbf{1,40 \text{ g } S \rightarrow 21,73 \% S}$$

- Afesol 1: es pesen 10,0461g de sòl. Es valora per triplicat i es gasten 7,646 mL de iode.

$$\text{Quantitat de sofre a la mostra} = 509,63 \text{ g mostra} \cdot \frac{0,0613 \text{ g } S}{10,0461 \text{ g } S} = 3,0400 \text{ g } S$$

Es resta la quantitat del blanc:

$$\text{Sofre degradat} = 6,4238 - 2,6769 = \mathbf{3,75 \text{ g } S \rightarrow 58,33 \% S}$$

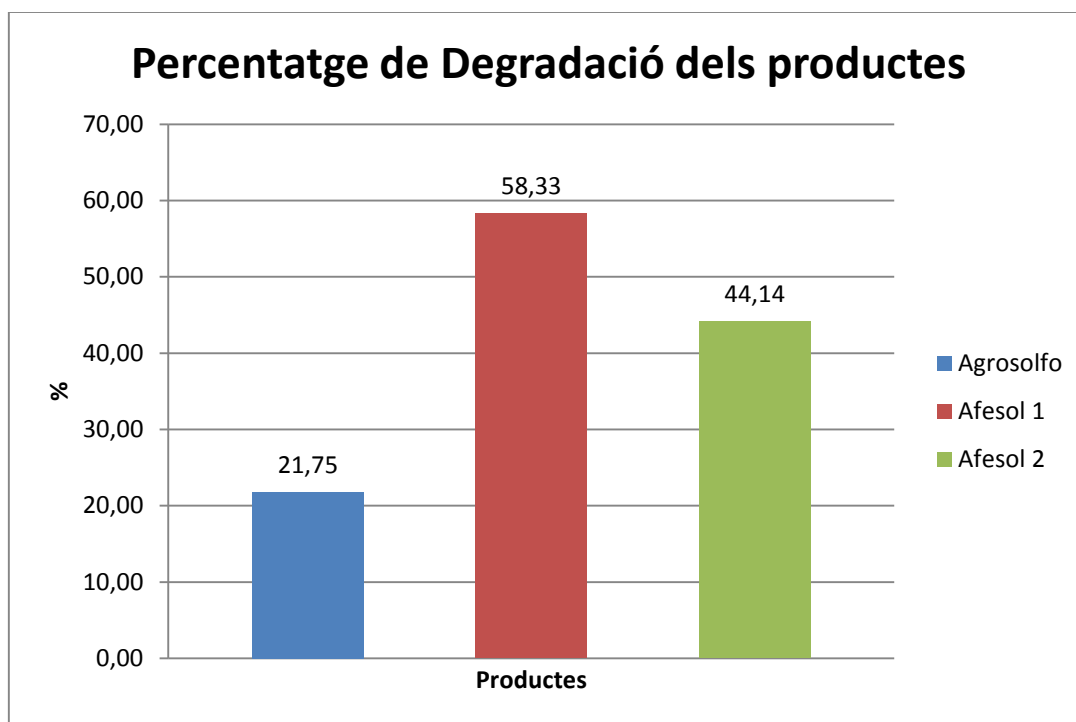
- Afesol 2: es pesen 10,0353g de sòl. Es valora per triplicat i es gasten 10,004 mL de iode.

$$\text{Quantitat de sofre a la mostra} = 493,33 \text{ g mostra} \cdot \frac{0,0802 \text{ g } S}{10,0353 \text{ g } S} = 3,9423 \text{ g } S$$

Es resta la quantitat del blanc:

$$\text{Sofre degradat} = 6,4072g - 3,5792 = 2,83g \text{ S} \rightarrow 44,13\% \text{ S}$$

Es representen els valors del percentatge degradat de tots tres productes en el gràfic 21.



Gràfic 21: percentatge de degradació dels tres productes

A partir d'aquest gràfic es pot veure quin és el producte que més s'ha degradat. El que més ho ha fet és l'Afesol 1, seguit per l'Afesol 2 i per últim l'Agrosolfo. L'Agrosolfo és el que menys s'ha degradat, degut a la mida de partícula. Per contra els Afesols tenen una mida de partícula menor que l'Agrosolfo, per tant tenen més superfície de contacte i al portar bentonita que absorbeix la humitat fa que es degradi més ràpid. L'Afesol 2 s'ha degradat un 14% menys, cosa que es d'estranyar, ja que l'Afesol 2 està format per sofre micronitzat i les partícules són més petites que les de l'Afesol 1 que està format per sofre fos i aquest Afesol ha mostrat sensiblement més bons resultats que l'Afesol 2.

6. CONCLUSIONS

Based on the results from different samples, Afesol 2 has been confirmed that it has good effects in soils. Therefore the objective sought is obtained, it can be used as soil amendment and it can be produced and marketed in the company. This study has been tested from the comparison with the Afesol 1, giving a similar results, and better than Agrosolfo.

Also, the presence of tiobacteria of commercial origin has increased the results because the tiobacteria has degraded and immobilized the sulphur and there were a reduction of pH and conductivity more important than these products without tiobacteria. Moreover, the single application of tiobacteria, has degraded the sulphur present in soil and it has a good results. It could conclude that they have already a good effect amendment on the soil.

Finally, it has been considered the dose to use sulphur. The dose of 400 kg/ha has a few quantity of it and it is better use the dose of 800 kg/ha because the dose of 1200 kg/ha has too many quantity of sulphur. If you want to get results faster as possible, it is better use a dose of 800 kg/ha with a contribution of tiobacteria, because this dose improve the results to the same level as the dose of 1200 kg/ha, only regarding sulphur.

Perhaps, the best solution is use the first year sulphur and the next year tiobacteria, so the results can be better, but the tiobacteria are more expensive than sulphur and these can only be found in Asia.

7. BIBLIOGRAFIA

- ¹ Benavides, A.; *El azufre en las plantas*. Departamento de Horticultura, Mexico, 1998.
- ² Gilbert, W; *Physical Chemistry*, 3rd edition; Addison-Wesley Publishing Company: Massachusets, 1983; pág. 284-286.
- ³ Adamson, A.; Martin, G.; Munné, A.; *Química física*; Editorial Reverté SA, Barcelona, 1979; pág. 350-355.
- ⁴ Bohn, H.; *Química del suelo*; Editorial Limusa S.A., México DF, 1993; pág15-27.
- ⁵ Bohn, H.; *Química del suelo*; Editorial Limusa S.A., México DF, 1993;pág 259-283.
- ⁶ Urbano, P.; *Fitotécnia: Ingeniería de la producción vegetal*; Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, Barcelona, México, 2002
- ⁷ Bohn, H.; *Química del suelo*; Editorial Limusa S.A. Grupo Noriega Editores, México DF,1993; pág 354-355.

8. ANNEX

Taula 1: valors globals de pH a 25°C

Mostra/Dia	2	3	6	7	8	9	10	14	15	16	17	18	21	22	23	24
1	7,75	7,92	7,82	7,72	7,75	7,93	7,88	8,26	8,18	7,99	7,98	8,08	8,11	8,03	7,97	7,99
2	7,76	7,76	7,64	7,70	7,71	7,82	7,78	8,07	7,95	7,98	8,00	7,93	7,99	8,00	8,00	8,05
3	7,81	7,80	7,66	7,68	7,72	7,76	7,74	7,84	7,86	7,80	7,89	7,77	7,72	7,81	7,72	7,62
4	7,81	7,82	7,73	7,70	7,73	7,80	7,77	7,91	7,86	7,82	7,83	7,74	7,62	7,69	7,64	7,66
5	7,81	7,76	7,58	7,62	7,74	7,73	7,74	7,85	7,84	7,85	7,82	7,83	7,76	7,70	7,70	7,57
6	7,76	7,85	7,63	7,69	7,69	7,72	7,71	7,86	7,86	7,78	7,77	7,73	7,68	7,57	7,68	7,51
7	7,77	7,76	7,75	7,69	7,71	7,66	7,66	7,87	7,82	7,78	7,80	7,69	7,77	7,69	7,63	7,45
8	7,83	7,79	7,61	7,67	7,63	7,58	7,60	7,69	7,66	7,69	7,69	7,73	7,78	7,72	7,76	7,63
9	7,85	7,87	7,62	7,68	7,70	7,69	7,71	7,85	7,82	7,83	7,82	7,78	7,80	7,66	7,48	7,54
10	7,87	7,76	7,64	7,60	7,65	7,63	7,61	7,81	7,77	7,76	7,76	7,70	7,80	7,72	7,71	7,49
11	7,93	7,73	7,67	7,77	7,88	7,75	7,77	7,94	7,91	7,83	7,88	7,73	7,75	7,72	7,65	7,54
12	7,83	7,80	7,67	7,74	7,73	7,75	7,75	7,90	7,82	7,83	7,82	7,75	7,71	7,63	7,62	7,61
13	7,91	7,87	7,73	7,77	7,75	7,85	7,87	7,84	7,76	7,85	7,77	7,81	7,81	7,69	7,77	7,50
14	7,84	7,83	7,63	7,69	7,70	7,70	7,70	7,92	7,79	7,87	7,85	7,76	7,80	7,63	7,49	7,44
15	7,87	7,81	7,51	7,69	7,59	7,73	7,71	7,84	7,72	7,71	7,80	7,71	7,79	7,65	7,49	7,47
16	7,87	7,83	7,65	7,75	7,68	7,73	7,75	7,88	7,82	7,78	7,82	7,70	7,78	7,57	7,51	7,33
17	7,79	7,71	7,57	7,61	7,57	7,61	7,61	7,82	7,72	7,68	7,75	7,63	7,77	7,65	7,72	7,66
18	7,72	7,73	7,59	7,63	7,63	7,70	7,70	7,87	7,79	7,83	7,86	7,86	7,82	7,67	7,81	7,77
19	7,85	7,79	7,59	7,81	7,71	7,78	7,74	7,87	7,82	7,84	7,86	7,89	7,81	7,85	7,75	7,49
20	7,81	7,75	7,58	7,73	7,59	7,73	7,70	7,80	7,77	7,81	7,73	7,72	7,84	7,76	7,58	7,47
21	7,85	7,75	7,66	7,79	7,71	7,84	7,80	7,86	7,86	7,85	7,88	7,79	7,81	7,73	7,67	7,58
22	7,76	7,74	7,62	7,68	7,66	7,76	7,73	7,85	7,82	7,83	7,86	7,81	7,81	7,83	7,80	7,71

Taula 2: valors globals de conductivitat

Mostra/Dia	2	3	6	7	8	9	10	14	15	16	17	18	21	22	23	24
1	0,72	0,60	0,58	0,45	0,39	0,58	0,61	0,53	0,53	0,50	0,54	0,47	0,49	0,40	0,44	0,39
2	0,64	0,65	0,53	0,50	0,41	0,52	0,53	0,48	0,52	0,51	0,43	0,41	0,42	0,38	0,38	0,40
3	0,55	0,75	0,51	0,35	0,38	0,50	0,56	0,58	0,47	0,48	0,49	0,35	0,41	0,40	0,32	0,24
4	0,56	0,81	0,72	0,57	0,52	0,59	0,64	0,61	0,58	0,47	0,46	0,35	0,26	0,27	0,38	0,25
5	0,79	0,67	0,66	0,58	0,41	0,44	0,61	0,59	0,52	0,55	0,44	0,36	0,42	0,32	0,36	0,18
6	0,72	0,61	0,64	0,56	0,39	0,50	0,59	0,59	0,54	0,52	0,53	0,29	0,36	0,34	0,27	0,20
7	0,65	0,75	0,57	0,55	0,43	0,60	0,61	0,64	0,53	0,48	0,51	0,29	0,44	0,32	0,29	0,21
8	0,93	0,74	0,63	0,58	0,43	0,66	0,66	0,66	0,67	0,57	0,54	0,30	0,37	0,36	0,29	0,20
9	0,77	0,66	0,58	0,46	0,44	0,58	0,58	0,58	0,43	0,38	0,39	0,38	0,30	0,28	0,40	0,18
10	0,69	0,62	0,47	0,51	0,46	0,48	0,57	0,51	0,53	0,48	0,47	0,37	0,42	0,39	0,37	0,16
11	0,95	0,49	0,51	0,48	0,37	0,47	0,52	0,54	0,60	0,44	0,46	0,40	0,44	0,33	0,38	0,27
12	0,76	0,69	0,63	0,62	0,42	0,45	0,61	0,58	0,58	0,53	0,53	0,38	0,35	0,35	0,35	0,24
13	0,71	0,66	0,67	0,54	0,40	0,48	0,61	0,47	0,44	0,49	0,55	0,35	0,39	0,38	0,34	0,26
14	0,67	0,78	0,53	0,49	0,36	0,55	0,62	0,56	0,53	0,54	0,51	0,32	0,35	0,26	0,35	0,23
15	0,74	0,75	0,59	0,55	0,35	0,54	0,67	0,59	0,61	0,53	0,55	0,24	0,39	0,34	0,33	0,27
16	0,62	0,73	0,61	0,48	0,44	0,56	0,60	0,54	0,63	0,51	0,43	0,27	0,46	0,34	0,29	0,28
17	0,70	0,67	0,60	0,50	0,51	0,67	0,64	0,62	0,59	0,63	0,51	0,30	0,37	0,38	0,33	0,25
18	0,70	0,58	0,53	0,47	0,43	0,61	0,53	0,58	0,53	0,47	0,45	0,30	0,30	0,26	0,26	0,30
19	0,87	0,65	0,64	0,54	0,45	0,51	0,52	0,45	0,53	0,42	0,41	0,31	0,37	0,27	0,28	0,20
20	0,68	0,69	0,62	0,51	0,40	0,48	0,52	0,55	0,50	0,49	0,43	0,34	0,47	0,35	0,37	0,29
21	0,57	0,68	0,54	0,46	0,33	0,44	0,46	0,47	0,43	0,40	0,41	0,32	0,33	0,30	0,24	0,23
22	0,72	0,70	0,66	0,50	0,45	0,54	0,55	0,48	0,51	0,44	0,46	0,31	0,40	0,26	0,26	0,21

