



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SORCIÓN, DEGRADACIÓN Y LIXIVIACIÓN DE ÁCIDO 2,4-
DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) EN DOS SUELOS DE TABASCO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

DANIELA CASASOLA GÓMEZ



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Dra. Irma Cruz Gavilán García**

VOCAL: **Profesor: Dr. Néstor Noé López Castillo**

SECRETARIO: **Profesor: Dra. Blanca Lucía Prado Pano**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Dra. Olivia Zamora Martínez**

2do. SUPLENTE: **Profesor: Dr. Rodolfo Zanella Specia**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

DRA. BLANCA LUCÍA PRADO PANO

SUSTENTANTE:

DANIELA CASASOLA GÓMEZ

Resumen

El herbicida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) es un herbicida aplicado para el control de malas hierbas. En este trabajo se evaluaron los procesos de sorción (adsorción y desorción) en batch, degradación y desplazamiento en columnas inalteradas de suelo. Los coeficientes de distribución se ajustaron a la ecuación lineal y de Freundlich; el coeficiente de adsorción (K_d) del 2,4-D fue de alrededor de 1.4 L kg^{-1} . En el caso del principal metabolito de descomposición del herbicida, los coeficientes variaron entre 3.4 y 18.7 L kg^{-1} . Para la mayoría de los suelos, no fue posible determinar los valores de los coeficientes de desorción del herbicida y su metabolito, dada su alta afinidad por los mismos. Se observó que el contenido de hierro y aluminio tienen un papel importante en la adsorción de estos compuestos. El tiempo de vida media para el herbicida en estudio fue de alrededor de dos días en medio aerobio. El comportamiento del herbicida y del agua en las columnas de suelo se simuló con el modelo CXTFIT 2.1. El movimiento del agua ocurrió en equilibrio físico; la dispersividad varió de 1.2 a 7 cm. Bajo las condiciones de trabajo, no se observó la lixiviación completa del 2,4-D a través de la columna de suelo.

Con base en los resultados obtenidos en esta tesis, nos permitimos concluir que los principales procesos que intervienen en la movilidad del herbicida 2,4-D en los suelos de los sitios de estudio, Centro y Teapa, en Tabasco, son la adsorción y la degradación del herbicida.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Objetivos	2
1.2. Hipótesis	2
1.2 Justificación.....	2
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1 Generalidades del herbicida 2,4-D.....	4
2.2 El Suelo.....	9
2.2.1 Funciones del suelo	10
2.3 Transporte de plaguicidas en el suelo.....	12
2.4 Propiedades físicas del suelo que determinan el transporte de contaminantes.....	13
2.4.1 Textura.....	13
2.4.2 Densidad real.....	14
2.4.3 Densidad aparente.....	15
2.4.4 Porosidad.....	15
2.4.5 Superficie específica.....	17
2.4.6 Flujos preferenciales.....	17
2.5 Propiedades químicas que determinan el transporte de contaminantes en el suelo	18
2.5.1 Fase sólida del suelo	18
2.5.2 Fase líquida	19
2.5.3 Capacidad de intercambio catiónico CIC	19
2.5.4 Densidad de carga.....	20
2.5.5 pH	21
2.5.6 Conductividad eléctrica.....	21
2.5.7 Punto de carga cero (PCC) - Potencial zeta (PZ)	22
2.6 Mecanismo general de la adsorción.....	23
2.6.1 Tipos de adsorción.....	24
2.6.2 Isotermas de adsorción.....	25
2.6.3 Modelación del equilibrio de adsorción	26

2.7 Procesos de transformación.....	29
2.7.1 Degradación química.....	29
2.7.2 Biodegradación.....	30
2.7.3 Fotodegradación.....	31
2.7.4 Descripción matemática.....	31
2.9 Movimiento del agua en suelo.....	33
2.10 Procesos de transporte de contaminantes en el suelo.....	35
2.10.1 Movimiento de solutos en el suelo.....	38
2.11 Experimentos de transporte.....	45
3. METODOLOGÍA.....	49
3.1 Área de estudio.....	49
3.2 Muestreo y caracterización de los suelos.....	51
3.2.1 Contenido de agua.....	52
3.2.2. Extracción de hierro y aluminio.....	52
3.2.3 pH.....	53
3.2.4. Carga superficial del suelo.....	54
3.3. Experimentos para evaluar la adsorción y desorción del herbicida en el suelo.....	55
3.4 Extracción de 2,4-D y 2,4-DCP del suelo.....	57
3.5 Degradación de 2,4-D.....	57
3.6 Experimento de transporte de solutos en columnas de suelo intactas.....	60
3.7 Cuantificación de 2,4-D y 2,4-DCP.....	64
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	65
4.1. Propiedades físico-químicas de los suelos en estudio.....	65
4.2 Isotermas de adsorción y desorción.....	69
4.3 Extracción de 2,4-D y 2,4-DCP del suelo.....	77
4.4 Degradación de 2,4-D.....	78
4.5 Experimento de transporte de solutos en columnas intactas de suelo.....	80
5. CONCLUSIONES.....	89
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estructura química del 2,4-D, sus sales y ésteres (Bejarano, et al. 2007)..... 5

Figura 2.2. Principales metabolitos de descomposición del ácido 2,4-diclorofenoxiacético..... 8

Figura 2.3. Esquema de Ciclo hidrológico (Centro Virtual de la Información del agua, 2008)..... 11

Figura 2.4. Posibles mecanismos de transporte y transformación de plaguicidas en el ambiente (Instituto Nacional de Ecología, 2008) 13

Figura 2.5. Triángulo de texturas (Foth, 1990) 14

Figura 2.6. Esquematzación del transporte preferencial y uniforme del agua en el suelo (Guillén, R., 2008) 18

Figura 2.7. Tipos de isotermas de adsorción (Guzmán, 2007) 26

Figura 2.8. Procesos de transporte de pesticidas en el suelo (A) advección, (B) y (C) dispersión mecánica (Guillén, 2008) 35

Figura 2.9. Curvas de Elusión (Rattan, 2004) 47

Figura 3.1. Metodología para evaluar la migración de 2,4-D en suelos 49

Figura 3.2. Ubicación del campo experimental..... 51

Figura 3.3. Diagrama de flujo para la cuantificación de degradación de 2,4-D en suelo 59

Figura 3.4 Columna de suelo intacta 60

Figura 3.5 Base de columna preparada, simulador de lluvia y columna en base con granos de arena fina en la parte superior 62

Figura 3.6 Dispositivo experimental: 1) Balanza, 2) Recipiente contendor de solución aplicada, 3) Bomba peristáltica, 4) Simulador de lluvia, 5) Columna intacta de suelo en cilindro de acero, 6) Base de columna, 7) Electrodo de pH y CE, 8) Monitor de pH y CE y 9) Colector de fracciones. 63

Figura 4.1. Gráficas de potencial zeta en función del pH de la suspensión de las cuatros muestras de suelo. 69

Figura 4.2. Isotermas de adsorción de 2,4-D (izquierda) y de 2,4-DCP (derecha); descritas con el modelo de Freundlich, correspondientes al suelo 1. 71

Figura 4.3. Isotermas de desorción de 2,4-D (triángulos huecos) y de 2,4-DCP (cuadrados)..... 71

Figura 4.4. Isotermas de adsorción (rombos/triángulos) y desorción (cuadrados/círculos); a la izquierda 2,4-D y a la derecha 2,4-DCP, correspondientes al suelo 2. 72

Figura 4.5. Isotermas de adsorción (rombos/triángulos) y desorción (cuadrados/círculos); a la izquierda 2,4-D y a la derecha 2,4-DCP, correspondientes al suelo 3. 73

Figura 4.6. Isotermas de adsorción (rombos/triángulos) y desorción (cuadrados/círculos); a la izquierda 2,4-D y a la derecha 2,4-DCP, correspondientes al suelo 4. 74

Figura 4.7. Estructura del 2,4-D y su metabolito, 2,4-DCP..... 76

Figura 4.8. Cinética de degradación de 2,4-D..... 80

Figura 4.9. Curva de elusión del bromuro (datos experimentales y curvas de salida del modelo), obtenidas en la columnas correspondientes a los suelos 3 y 1..... 84

Figura 4.10. Curva de elusión del 2,4-D correspondiente a la columna del suelo 2. 84

Figura 4.11. Curva de elusión del 2,4-D y el trazador (bromuro) de la columna del suelo 4...85

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Nombres comerciales del 2,4-D presentes en México	6
Tabla 3.1 Concentración de disoluciones de experimentos en batch.....	56
Tabla 3.2. Volumen requerido de las disoluciones de 2,4-D y CaCl ₂ para preparación de la disolución de cada una de las muestras para el experimento de degradación.	58
Tabla 4.1. Propiedades físicas y químicas de los suelos	66
Tabla 4.2. Criterios de evaluación de un suelo con base en el contenido de Materia orgánica y Nitrógeno (NOM-021-REC-NAT-2000).....	67
Tabla 4.3. Criterios de evaluación de un suelo con respecto a su pH (NOM-021- REC-NAT-2000).....	68
Tabla 4.4. Valores de K _d de adsorción/desorción, coeficiente de Freundlich y r ² obtenidos para cada uno de los suelos evaluados con 2,4-D.	75
Tabla 4.5. Valores de K _d de adsorción/desorción y r ² obtenidos para cada uno de los suelos evaluados con 2,4-DCP	75
Tabla 4.6 Recuperación de extracción de 2,4-D y 2,4-DCP de suelos con metanol y acetonitrilo acidificado.	79
Tabla 4.7 Tiempos de vida media y constantes de velocidad para cada uno de los suelos en estudio.	81
Tabla 4.8. Valores orientativos de conductividad hidráulica en suelos con diferentes texturas, Foth, (1990).	82
Tabla 4.9. Parámetros experimentales de las columnas de suelo. Donde ρ es densidad, θ representa la humedad y v, la velocidad.	82
Tabla 4.10. Resultados de la modelación,.....	85
Tabla 4.11 Valores de 2,4-D y 2,4-DCP recuperados en las columnas.	89

1. INTRODUCCIÓN

El uso de plaguicidas es indispensable en la agricultura moderna para alcanzar la producción alimentaria que se requiere. Los pesticidas son utilizados para distintos propósitos. Alrededor de 55 mil toneladas de plaguicidas (insecticidas, herbicidas, fungicidas u otros) se usan anualmente en la agricultura mexicana (Instituto Nacional de Ecología) lo que se incrementa año con año en la medida en que se tecnifica e intensifica la agricultura.

El pesticida que se eligió, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), pertenece al grupo de herbicidas sintéticos conocidos como herbicidas clorofenoxy; se trata de un herbicida sistémico, utilizado para controlar muchos tipos de malezas de hoja ancha, pastos y otras monocotiledóneas, plantas leñosas, malezas acuáticas y plantas sin flor. El 2,4-D es uno de los herbicidas más utilizados en Estados Unidos y Canadá y uno de los de mayor uso en el mundo (Anon, 2002).

Desde el inicio de los años 1980's, un gran número de pesticidas o sus productos de descomposición se han detectado en aguas subterráneas, muchos de ellos en concentraciones mayores a 0.1 µg/L. La vulnerabilidad de los acuíferos a la contaminación por pesticidas, es un proceso complejo afectado por propiedades físicas del suelo (e.g. textura, humedad), (bio) químicas, propiedades hidrogeológicas, condiciones climáticas y las prácticas agrícolas. La peligrosidad de estos plaguicidas para el ambiente y la salud de las personas, ha llevado a establecer niveles máximos permisibles en agua potable. En México, la norma que regula la calidad del agua para uso y consumo humano, es la modificación de la NOM-127-SSA1-1994 publicada en el año 2000; donde se establece como límite permisible, 30 mg de 2,4-D por litro de agua potable (ppm).

Los procesos de adsorción y degradación se oponen a la lixiviación de un plaguicida, una vez que éste ha sido aplicado al suelo. El análisis de estos tres procesos en el suelo, permite entonces evaluar el riesgo de contaminación del

agua y del suelo por un plaguicida. El objetivo de esta tesis fue evaluar los procesos de sorción, degradación y lixiviación de 2,4-D en dos suelos de Tabasco. Para ello, se utilizaron experimentos de adsorción-desorción del herbicida en el suelo mediante experimentos en lote (batch), degradación del compuesto en dichos suelos en medio aerobio y experimentos de desplazamiento del compuesto en columnas inalteradas de suelo bajo régimen permanente de flujo a no saturación de agua.

1.1 Objetivos

General

Evaluar los procesos principales que intervienen en la movilidad de 2,4-D hacia el agua subterránea en dos sitios del estado de Tabasco.

Particulares

- Obtener las isotermas de adsorción de ácido 2,4–diclorofenoxiacético en experimentos en lote
- Evaluar la degradación del 2,4–D en experimentos de laboratorio
- Evaluar la movilidad del 2,4–D en columnas intactas de suelo en dos suelos de Tabasco.

1.2. Hipótesis

- (1) La retención del herbicida 2,4-D depende positivamente del contenido de arcillas, materia orgánica y óxidos de hierro y aluminio del suelo.
- (2) La movilidad del herbicida a través del suelo hacia el acuífero se acelera debido a la existencia de flujos preferenciales en el suelo.

1.2 Justificación

En el estado de Tabasco el cambio de uso de suelo, de vegetación natural a zonas agrícolas, se ha extendido en más del 60% desde la década de los 60's. En

un primer análisis sobre el efecto que este hecho tiene en el suelo, el Colegio de la Frontera Sur, realizó un estudio sobre la mesofauna en ambos casos: zonas conservadas y zonas alteradas por el uso de suelo. En los resultados de tal estudio, se observó que la abundancia de lombrices afecta de forma importante la infiltración y migración de solutos hacia mantos freáticos que en algunas de las zonas, se encuentra a una profundidad de un metro aproximadamente. En ese contexto, se estableció una colaboración para evaluar el riesgo de contaminación del acuífero, en tales condiciones, por el herbicida 2,4-D ampliamente utilizado en la región.

Debido a su relativa alta solubilidad y bajo coeficiente de adsorción en suelos, el 2,4-D sugiere que tiene un gran potencial de migración (Ismail, 2009). La CICOPALAFEST, que es la Comisión Intersecretarial para el Control de proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPALAFEST 2004), clasifica la movilidad de este herbicida en suelo como de baja a moderada, por lo que puede lixiviarse hasta las aguas subterráneas. Se ha reportado que la biodegradación de este compuesto es de 2 a 3 días en condiciones aerobias y 69 a 135 días en condiciones anaerobias (Lui, et al 1981).

A nivel nacional, el 2,4-D se recomienda para el control de malezas en cultivos de arroz, caña de azúcar, maíz, sorgo, trigo, cebada, avena, limón, naranja, mandarina, tangerino, lima, centeno, potreros, pastizales, sitios acuáticos, e incluso en el césped de la ciudad. Su uso está registrado ante la CICOPALAFEST (2004) y no se tiene restricción alguna para su aplicación.

La finalidad del presente trabajo es evaluar los procesos principales que intervienen en la movilidad de 2,4-D hacia el agua subterránea en dos sitios del estado de Tabasco.

2. MARCO TEÓRICO

Para estudiar el desplazamiento del contaminante 2,4-D en suelo, es necesario establecer un panorama que permita entender la problemática del uso de este herbicida considerando su empleo, normatividad establecida sobre su uso, propiedades químicas, físicas y biológicas de éste, así como las propiedades del suelo y procesos que ocurren durante el transporte. Por tanto, en el presente capítulo se pretende proporcionar una visión de los aspectos y procesos, que impactan en el transporte de 2,4-D en suelo.

2.1 Generalidades del herbicida 2,4-D

El ácido 2,4-diclorofenoxiacético, conocido por su nombre común como 2,4-D, se le clasifica dentro del grupo de los herbicidas fenoxi o fenoxiacéticos o clorofenólicos.

El 2,4-D es un polvo cristalino blanco. Existe en forma de escamas, polvo, polvo cristalino y en forma sólida. Tiene un ligero olor fenólico y su punto de fusión se encuentra entre 135 y 142 grados Celsius. Su punto de ebullición es de 160 grados Celsius a 0.4 mm Hg.

Por su modo de acción, el 2,4-D es incluido dentro de los “herbicidas hormonales” pues actúa de modo parecido a la hormona natural auxina o ácido indol-3-acético (AIA). Las plantas de manera natural producen hormonas, estas son sustancias químicas que actúan de manera precisa y en cantidades muy pequeñas y su concentración es regulada por la propia planta; en el caso de la auxina, esta es una hormona que regula el sano crecimiento y desarrollo vegetal; pero en su forma sintética y a una concentración mucho mayor provoca la muerte de la planta, ya que no encuentra un mecanismo de control interno.

El 2,4-D es un herbicida sistémico debido a que se absorbe por las hojas o la raíz y es transportado por la savia a todo el cuerpo, alcanzando los tejidos internos y partes no rociadas. Se acumula en las regiones de crecimiento e induce malformaciones que destruyen a la planta. Es considerado uno de los primeros herbicidas “*selectivos*” pues afecta más a las plantas de hoja ancha y causa poco daño a las de hoja angosta (Anon, 2002).

El 2,4-D existe en diversas presentaciones, entre ellas como ácido, pero al ser muy volátil y corrosivo, los productos comerciales se formulan como sales de aminas o ésteres del ácido, existiendo ésteres de baja y alta volatilidad. Las sales de aminas se formulan comúnmente como soluciones acuosas, mientras que los ésteres menos solubles en agua, se aplican como emulsiones. Además de su forma como ácido, hay ocho sales y ésteres del 2,4-D registrados en Estados Unidos (ver figura 2.1), con más de 660 productos comerciales agrícolas y domésticos, que lo contienen como ingrediente activo o mezclado.

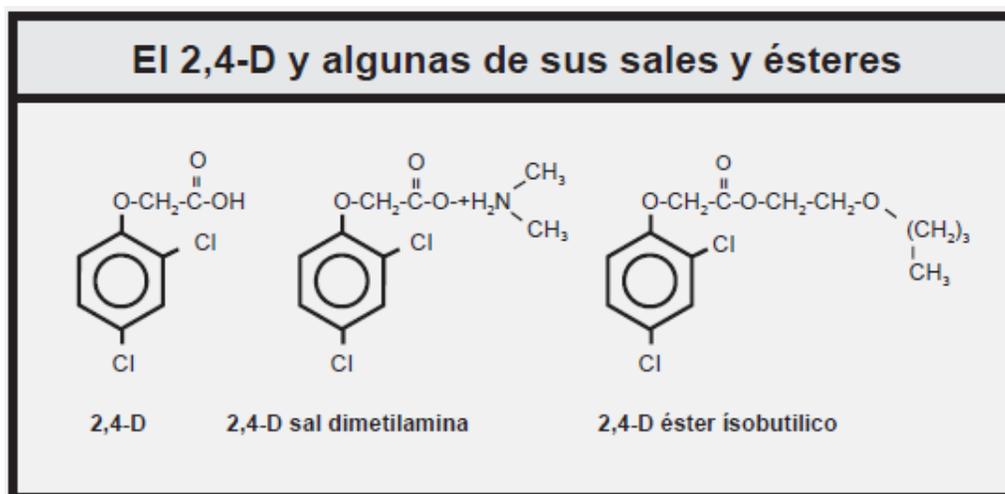


Figura 2.1. Estructura química del 2,4-D, su sal y éster (Bejarano, et al. 2007)

México destaca como productor de 2,4-D en América Latina. La siguiente tabla describe las empresas que producen y/o comercializan el herbicida, así como las formulaciones de los productos que se emplean en México.

Tabla 2.1 Nombres comerciales del 2,4-D presentes en México

Empresa	Marca comercial	Ingrediente Activo	Concentración
Agricultura Nacional	CIRRUS	Dicamba + 2,4-D amina	12.40% + 35.70%
	DRAGOESTER 47	2,4-D éster	49.84%
	FITO-AMINA 40	2,4-D amina	49.50%
Agricultura Nacional de Jalisco	2,4-D AMINA 720	2,4-D amina	81.0%
	CAÑA D	Ametrina + 2,4-D éster	25.50% + 16.40%
	MACHETAZO 2000	2,4-D	49.50%
Agronova	CROSSER	Picloram + 2,4-D: Sal triisopropanolamina	02.51% + 26.11%
	NOVAMINA 480	2,4-D amina	49.60%
	NOVAMINA SUPER	2,4-D amina	81.0%
Agroquímicos Versa	2,4-D AMINA	2,4-D amina	49.40%
	2,4-D ESTER	2,4-D éster	49.64%
	DEFENSA	Picloram 2,4-D: sal triisopropanolamina	10.00% + 38.00%
BASF Mexicana	DRAGOPAX 375	Ametrina + 2,4-D éster	25.00% + 16.50 %
Cheminova Agro de México	CHAPOLEO-A/ARRASADOR 480 SC	2,4-D amina	49.40%
	CHAPOLEO-E 400 CE	2,4-D éster	49.60%
Dow Agro Sciences de México	DMA* 6 M	2,4-D amina	81.0%
	ESTERON PLUS	2,4-D éster	84.0%
	ESTERON* 47 M	2,4-D éster	49.20%
	FITO ESTER 47	2,4-D éster	48.94%
	FULL-MINA* 4 Y/O FORMULA 48 / DM4	2,4-D amina	49.60%
	GESAPAX H 375	Ametrina + 2,4-D éster	25.00% + 16.50%
	GESAPAX H AUTOSUSPENSIBLE	Ametrina + 2,4-D: Sal sódica	30.90% + 19.10%

Empresa	Marca comercial	Ingrediente Activo	Concentración
Ducor Agro	MARMINA 4-D	2,4-D amina	46.30%
	MARMINA 6 D	2,4-D amina	81.0%
	NUFARMESTER 2,4-D	2,4-D éster	48.94%
Ingeniería Industrial	YERBISOL	2,4-D amina	49.50%
Insecticidas del Pacífico	DAMINE 480	2,4-D amina	46.30%
Mezfer (Mezclas y Fertilizantes)	RAPIDO 2,4-D	2,4-D	N.D.
Monsanto Comercial	INTERPAX 2,4-D	2,4-D, Ametrina.	N. D.
Polaquimia	HERBIPOL 2,4-D AMINA NO. 4	2,4-D amina	49.40%
	HERBIPOL 2,4/D AMINA NO. 6	2,4-D amina	70.0%
	HERBIPOL 4-EB	Ácido 2,4-D éster	49.64%
PYOSA	QURON* / HACHA/GALOPE	Picloram + 2,4-D sal amina	06.67% + 20.65%
Química AMVAC de México	ALCO/CITRUS FIX	2,4-D éster	45.0%
Química de Cobre	TORDON* 101	Picloram + 2,4-D amina	10.70% + 38.00%
Química Lucava	LUCAMINA 4	2,4-D amina	50.43%
	SILVESTER	2,4-D Éster	48.0%
Syngenta Agro	HIERBAMINA	2,4-D amina	49.40%
	HIERBESTER	2,4-D	49.60%
	TRINATOX D CE	Ametrina + 2,4-D éster	25.50% + 16.40%
	VERSATIL 240 CE	Ametrina + 2,4-D éster	25.50% + 16.40%
Técnica Agrícola Chiapas	TACSAMINA	2,4-D amina	46.30%
	TACSARON	2,4-D éster	48.94%
United Phosphorus de México	UNIAMINA 720 C.E.	2,4-D amina	70.0%
Velsimex	AGRAMINA 480	2,4-D amina	49.60%
	AGRESTER 400 C.E.	2,4-D éster	49.0%

Fuente: Diccionario de Especialidades Agroquímicas, Fertilizantes, Plaguicidas y productos orgánicos. PLM 2004.

El 2,4-D se descompone por hidrólisis, fotólisis y principalmente por acción biológica. Los metabolitos principales son el 2,4-diclorofenol (DCP) y el 4-clorofenol y finalmente en formas inocuas (Bejarano et al., 2007), ver figura 2.2.

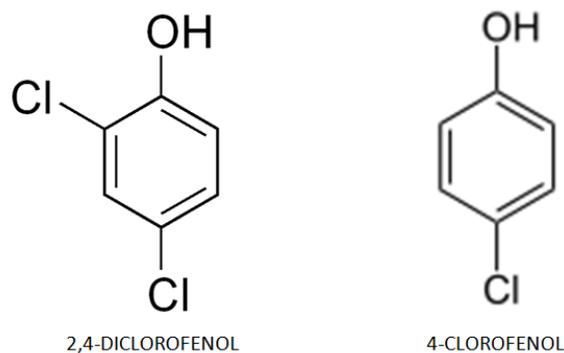


Figura 2.2. Principales metabolitos de descomposición del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

El 2,4-D se usa a nivel mundial desde la década de 1940 y aún se mantiene como uno de los herbicidas más comunes. En México, es uno de los cuatro principales plaguicidas agrícolas tradicionalmente utilizados (Bejarano et al., 2007).

En la clasificación recomendada por la Organización Mundial de la Salud (OMS), el 2,4-D se ubica en la clase II: “moderadamente peligroso”. Se considera ligeramente tóxico en forma oral (toxicidad clase III) y altamente tóxico en el caso de exposición de los ojos (toxicidad clase I). Aunque la LD_{50} del 2,4-D sugiere que sólo es moderadamente tóxico, está clasificado como altamente tóxico, debido a incidentes relacionados con grave irritación de la piel y de los ojos, entre trabajadores agrícolas (Bejarano et al., 2007).

La Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (que forma parte de la OMS), coloca a todos los herbicidas clorofenoxi, incluido el 2,4-D, dentro del Grupo 2B: *posiblemente carcinogénico para los seres humanos*.

No se sabe de ningún país que haya impuesto una prohibición total a este producto químico, a pesar de sus riesgos para el medio ambiente y la salud;

aunque se han impuesto prohibiciones para determinados usos y restricciones en varios países, por ejemplo, en Estados Unidos, la EPA establece el nivel máximo de 2,4-D permitido en las fuentes de abastecimiento de agua potable, de 70 µg de 2,4-D por litro de agua potable (Gandhi and Snedeker, 2005).

En México, la norma que regula la calidad del agua para uso y consumo humano es la modificación de la NOM-127-SSA1-1994, publicada en el año 2000 “Salud Ambiental, Agua para uso y Consumo Humano - Límites Permisibles de Calidad y Tratamientos a que Debe Someterse el Agua para su Potabilización”; en esta norma se incluyen los límites permisibles para algunos herbicidas incluyendo el ácido 2,4-diclorofenoxiacético, tal límite permisible se ha fijado en 30 mg de 2,4-D, por litro de agua potable.

Por otro lado, la norma NOM-052-SEMARNAT-2005 clasifica el 2,4-D y su principal metabolito de descomposición, como residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. El límite máximo permisible para el herbicida cuando se somete a la prueba de extracción para toxicidad, conforme a la norma antes mencionada, es de 10 mg/L.

La contaminación ambiental –aire, agua y suelo– es causada por la utilización de este producto químico para el control de las malezas en diversos sectores y también por un inadecuado manejo de los residuos. Ha sido detectado frecuentemente en agua subterránea en Europa y América del Norte (Gold et al, 1988; IFEN, 2004)

2.2 El Suelo

El suelo es la zona estrecha de la corteza terrestre en la que la litósfera, hidrósfera, atmósfera y biosfera se traslapan. Es un cuerpo natural producto de la interacción de los factores formadores de suelo, es decir de los procesos pedogenéticos, intemperismo y neoformación de minerales, descomposición y

humificación de la materia orgánica, formación de estructura, translocación de materia, uso y manejo por el hombre.

El suelo se puede visualizar como una mezcla de minerales y partículas orgánicas, de diferente tamaño y composición. Las partículas ocupan aproximadamente el 50 por ciento del volumen del suelo. El volumen restante es el medio poroso, compuesto por poros de diferentes tamaños y formas.

Los espacios de los poros contienen aire y agua, funcionando como canales para la circulación de aire y agua.

2.2.1 Funciones del suelo

Los suelos desempeñan funciones a través de procesos que ocurren en ellos, las cuales son:

Funciones ecológicas

- Producción de biomasa (alimento, fibra y energía)
- Reactor que filtra, regula y transforma los contaminantes, evitando y/o disminuyendo la contaminación del agua subterránea y la cadena alimentaria
- Hábitat biológico plantas, animales y organismos

Funciones ligadas a las actividades humanas

- Medio físico que sirve de soporte para estructuras industriales y técnicas, así como actividades socioeconómicas tales como vivienda, desarrollo industrial, sistemas de transporte, recreo o ubicación de residuos, etc.
- Fuente de materias primas que proporciona agua, arcilla, arena, grava, minerales, etc.

- Elemento de nuestra herencia cultural, que contiene restos paleontológicos y arqueológicos importantes para conservar la historia de la tierra y de la humanidad.

Las dos funciones ecológicas del suelo que tienen relevancia en el trabajo de tesis, son por un lado, su función como regulador del ciclo hidrológico, ver figura 2.3, ya que la lluvia o bien los escurrimientos que bajan de las montañas, llegan al suelo y se infiltran. Cuando el agua se acumula en el subsuelo, forma corrientes que descarga en los cuerpos de agua superficial, desde los cuales el agua es evaporada y el ciclo se inicia otra vez.



Figura 2.3. Esquema de Ciclo hidrológico (Fuente: Centro Virtual de la Información del agua, 2008)

La segunda función ecológica de interés se refiere a que el suelo, al funcionar como amortiguador de contaminantes, evita que éstos se acumulen en aguas superficiales o subterráneas, evitando que el contaminante llegue hasta los puntos donde exista exposición para el ser humano o animales (Arias-Estévez et al., 2007).

2.3 Transporte de plaguicidas en el suelo

El destino de una sustancia en el medio ambiente está determinado por procesos físicos, químicos y biológicos. Estos procesos tienen lugar en forma simultánea y se entrelazan estrechamente, (ver figura 2.4) siendo:

Lixiviación. Es la evaluación más importante del movimiento de una sustancia en el suelo. Está ligado a la dinámica del agua, estructura del suelo y factores propios del plaguicida. Los compuestos aplicados al suelo tienden a desplazarse con el agua e infiltrarse a través del perfil, alcanzando las capas más profundas y el acuífero, que en consecuencia resulta contaminado.

Adsorción/desorción. Interacción entre el pesticida y las partículas del suelo, por lo que estará íntimamente relacionado con la superficie específica y con las propiedades físico-químicas de estas partículas.

Escorrimento superficial del compuesto disuelto en el agua de lluvia o riego, cuando la tasa de aplicación de agua de riego o la velocidad de precipitación pluvial, excede la capacidad de infiltración del suelo.

Degradación química y/o biológica del contaminante.

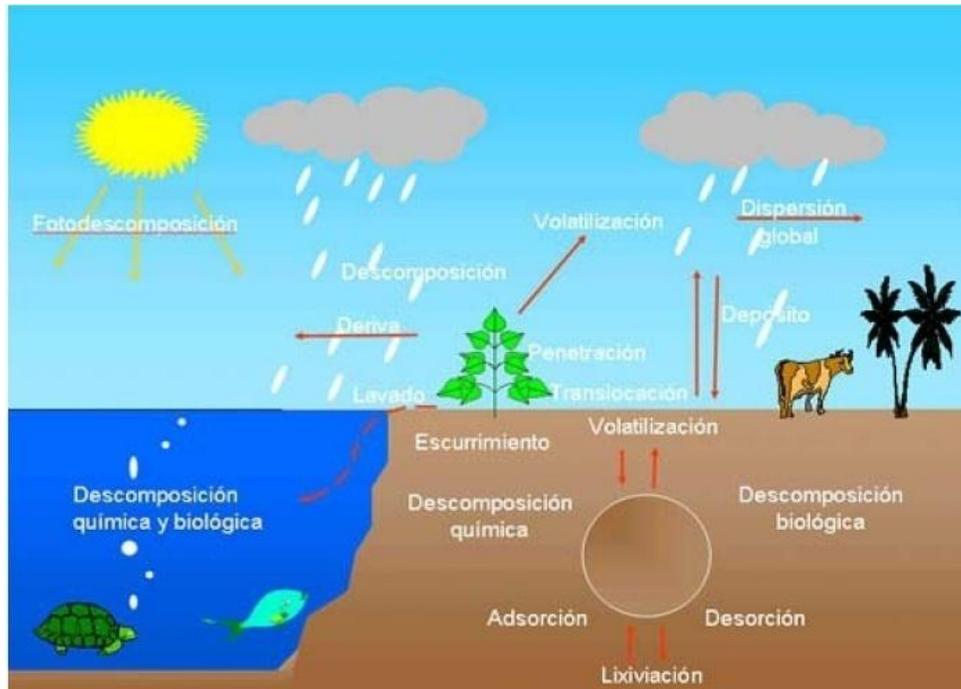


Figura 2.4. Posibles mecanismos de transporte y transformación de plaguicidas en el ambiente
(Fuente: Instituto Nacional de Ecología. Sistema de consulta de plaguicidas)

2.4 Propiedades físicas del suelo que determinan el transporte de contaminantes

2.4.1 Textura

La textura (o composición granulométrica), se define de acuerdo con la proporción de elementos del suelo, clasificados por categorías en función de su tamaño. La Asociación Internacional de Ciencia del Suelo admite la clasificación siguiente:

- Arenas gruesas: de 2 mm a 0.2 mm
- Arenas finas: de 0.2 mm a 50 μm
- Limos gruesos: de 50 μm a 20 μm
- Limos finos: de 20 μm a 2 μm
- Fracción fina (Arcilla): elementos inferiores a 2 μm

Donde

ρ_r : Densidad real (g/cm³)

m_m : masa seca (g)

V_m : Volumen de la fase sólida del suelo (cm³)

2.4.3 Densidad aparente

Es la masa contenida en una unidad de volumen de una muestra de suelo tal y como es, incluyendo el volumen ocupado por los poros. Se determina entre el peso de la masa seca (m_m) por unidad de volumen que ocupan las tres fases del suelo.

$$\rho_a = \frac{m_m}{V} \quad (2.2)$$

Donde

ρ_a : Densidad aparente (g/cm³)

m_m : masa seca (g)

V : Volumen de la fase sólida del suelo (cm³)

La densidad aparente del suelo depende de: la densidad real de dicho suelo, la cantidad de materia orgánica presente en el mismo, compactación y presencia de poros en el suelo.

2.4.4 Porosidad

La porosidad es el volumen de espacios vacíos en el suelo, expresada en tanto por ciento del volumen total; está condicionada por la textura y la estructura del suelo.

La porosidad (η) se obtiene de la relación entre la densidad real y la densidad aparente

$$\eta = \frac{\rho_r - \rho_a}{\rho_r} \times 100 \quad (2.3)$$

Donde

ρ_a : Densidad aparente (g/cm^3)

ρ_r : Densidad real (g/cm^3)

η : Porosidad

Tamaño de poros

La porosidad está formada por la suma de los porcentajes de poros de diferente tamaño, que actúan como sigue:

- Poros grandes, con diámetro mayor a $100 \mu\text{m}$.- Es la línea de ventilación y conducción para las raíces de las plantas. Abastecen de oxígeno y evacuan CO_2 . A través de ellos se percola el agua gravitacional, lo que favorece la aereación e infiltración.
- Poros medios, con diámetro de $30\text{-}100 \mu\text{m}$.- Su función es almacenar agua y transportarla por capilaridad. Dicha agua almacenada, es accesible para las plantas.
- Micro poros, con diámetro menor a $30 \mu\text{m}$.- Se almacena agua que realmente no está disponible para las raíces de las plantas.

La proporción de los tamaños de los poros, está determinada por el tipo de suelo y el grado de compactación de la estructura.

Caracterización de la porosidad

La diferencia que existe entre el espacio total de poros y los diversos suelos depende de varias condiciones como la textura; se pueden considerar tres casos:

- Textura Arenosa. La macroporosidad supera a la microporosidad, debido a la forma irregular de los granos y a su disposición, en general poco compacta. Como resultado, el movimiento de agua se va a dar de forma gravitacional.

- Textura Limosa. Corresponde a las cifras mínimas de porosidad total (con frecuencia inferior al 40%); está representada casi únicamente por la microporosidad, teniendo el volumen de los poros gruesos tendencia a anularse: el suelo se hace asfixiante e impermeable.
- Textura Arcillosa. La porosidad total aumenta con relación al caso de la textura Limosa; según (Bryssine, 1960 mencionado en Guillén, 2008) una capa de agua higroscópica mantiene las partículas separadas unas de otras, aún es estado seco; el volumen de agua higroscópica se suma entonces al volumen de los poros ocupados por el agua capilar móvil. Evidentemente, la macroporosidad es débil o nula.

2.4.5 Superficie específica

La superficie específica (SE), definida como el área superficial del sólido por unidad de masa (m^2g^{-1}), influye en gran medida sobre diversas propiedades físicas y químicas que presentan los suelos, notablemente en su capacidad de intercambio.

Los suelos presentan un amplio rango de valores de SE en función de las diferencias mineralógicas, composición orgánica y distribución de tamaño de partículas.

2.4.6 Flujos preferenciales

El transporte de contaminantes en el suelo, a velocidades que exceden las predichas para el transporte, es a menudo atribuido a rutas preferenciales de flujo, y es conocido como transporte preferencial. El transporte involucra el movimiento de agua y solutos a través de dos regiones de flujo diferentes como se muestra en la figura 2.6.

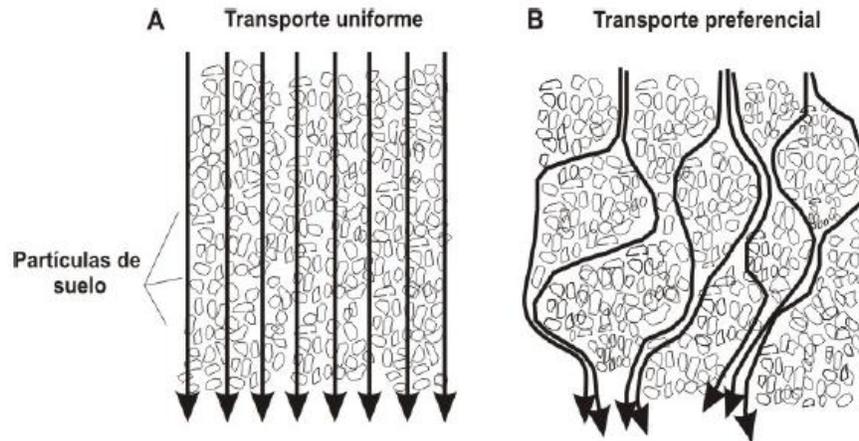


Figura 2.6. Esquemización del transporte preferencial y uniforme del agua en el suelo (Guillén, R., 2008)

Los procesos asociados a ambientes no perturbados, promueven la formación de macroporos continuos, provocando un flujo preferencial al transporte de agua y contaminantes. El movimiento rápido de un soluto a través del medio poroso, se presenta debido a que la migración ocurre a través de rutas de flujo preferencial.

2.5 Propiedades químicas que determinan el transporte de contaminantes en el suelo

2.5.1 Fase sólida del suelo

Fase inorgánica

La fase inorgánica está formada por los productos de desintegración de las rocas y por nuevos minerales originados por síntesis de aquellos. Comprenden más del 95% en peso de la fracción de sólidos totales, para la mayoría de los suelos minerales. Los componentes inorgánicos, determinan propiedades importantes para el transporte de solutos en la mayoría de los suelos, tales como: porosidad, superficie específica, densidad de carga, capacidad de intercambio catiónico, entre otros (Foth, 1990).

Fase orgánica del suelo

La Materia Orgánica del suelo (MOS) se define según la recomendación de *Soil Science Society of America* en los términos siguientes: ...“fracción orgánica del suelo que incluye residuos vegetales y animales en diferentes estados de descomposición, tejidos y células de organismos que viven en el suelo y sustancias producidas por los habitantes del suelo”. Esta porción orgánica es la fracción químicamente más activa del suelo. Dicha porción almacena varios elementos esenciales, estimula la estructura adecuada del suelo y es una fuente con capacidad de intercambio de cationes (CIC) (Hinrich, 1993).

2.5.2 Fase líquida

La solución del suelo contiene una serie de iones y moléculas inorgánicas, orgánicas u organometálicas, que varía de acuerdo con las condiciones del ambiente y de los materiales sólidos que forman el suelo (Flores, 2009).

El agua en el suelo se renueva de diferentes maneras. La precipitación pluvial aporta una gran parte de ella, pero hay otras fuentes importantes entre las cuales están el agua de riego y la subida de agua freática.

De esta fase depende una serie de factores fundamentales del suelo que puede ser: la translocación de sustancias, por ejemplo: el transporte de nutrientes desde el suelo hacia la planta, transporte de contaminantes hacia el acuífero. La translocación de sustancias ejerce importantes acciones para la formación del suelo (meteorización química y física y erosión de la fase mineral) y también es necesaria tanto para la vida de las plantas como de los microorganismos del suelo (Flores, 2009).

2.5.3 Capacidad de intercambio catiónico CIC

La capacidad de intercambio catiónico de los suelos (CIC), se define como la suma de las cargas de los cationes adsorbidos, que un suelo puede adsorber a un

determinado valor de pH. Se expresa comúnmente como centimoles de carga positiva por kilogramo de suelo seco [cmol/kg]. La CIC de un suelo, es igual a la suma de la capacidad tanto de la fracción mineral y orgánica. La principal fuente en la fracción mineral proviene de la arcilla. En el caso de la fracción orgánica, la carga negativa se debe principalmente a la disociación de H^+ (desprotonación), desde el OH^- de los grupos carboxilo y fenólicos. La CIC de la materia orgánica del suelo (MOS), oscila entre 100 y 400 cmol/kg, dependiendo del grado de descomposición. Las arcillas tienen gran variación, que va desde de 10 cmol/kg hasta 100 cmol/kg o más. Las fracciones de arena y limo contribuyen poco. Como consecuencia, la CIC de los suelos se ve afectada principalmente por la cantidad y tipo de arcilla y la cantidad y grado de descomposición de la materia orgánica.

2.5.4 Densidad de carga

La carga total en la superficie de un mineral se denomina densidad de carga. Corresponde a la suma de cargas generadas por sustituciones isomórficas, más las cargas generadas por las disociaciones de los grupos funcionales en bordes.

La mayoría de los suelos tienen carga neta negativa, porque el balance de la carga en arcillas y materia orgánica es negativo. Sólo algunos suelos que tienen altos contenidos de alofano y óxidos, desarrollan cargas positivas netas en superficie de partículas, a pH suficientemente bajos.

La densidad de carga se determina midiendo la superficie específica (unidad de superficie) y la capacidad de Intercambio catiónico CIC (centimoles) de la arcilla y calculándose después los centimoles por unidad de superficie.

2.5.5 pH

El pH indica la concentración de iones hidronio $[H_3O^+]$ presentes. Es una escala logarítmica de 0-14. Tres condiciones son posibles en el suelo: acidez, neutralidad y alcalinidad.

La acidez del suelo es común en todas las regiones, donde la precipitación es suficientemente alta para lixiviar apreciables cantidades de bases intercambiables, de los niveles superficiales de los canales.

La alcalinidad se presenta cuando existe un alto grado de saturación de bases. La presencia de sales, especialmente de calcio, magnesio y sodio, en forma de carbonatos, da también preponderancia a los iones OH^- , sobre los H^+ en la solución del suelo.

2.5.6 Conductividad eléctrica

Es la medida de la cantidad de corriente que pasa a través de la fase líquida del suelo, la cual contiene sales disueltas e ionizadas. La conductividad eléctrica es proporcional a la concentración de iones en solución. Por lo tanto, el contenido salino de una solución se conoce midiendo la conductividad eléctrica por medio de la siguiente fórmula:

$$ST = 0,64 \times CE \quad (2.4)$$

Donde

ST: Contenido de sales en la solución (g/L)

CE: Conductividad eléctrica (dS/m)

2.5.7 Punto de carga cero (PCC) - Potencial zeta (PZ)

Punto de carga cero

Los coloides del suelo pueden presentar cargas negativas y positivas simultáneamente. Parte de esa carga es fija y la restante es pH dependiente, es decir, varía en función del pH, también conocida como carga variable. Como resultado, una modificación del pH, puede tomar un potencial neto de carga diferente.

El pH donde la carga neta de superficie de los coloides es cero, es decir la suma de cargas negativas es igual a la suma de positivas, se llama Punto de Carga Cero. A un valor de pH por encima del PCC, el coloide presentará carga neta negativa y valores por debajo de este pH, el coloide presentará carga neta positiva (Radovic et al, 2000).

Potencial zeta

Cuando una suspensión coloidal es colocada en un campo eléctrico, las partículas coloidales se mueven en una dirección. Si son negativas, en dirección del polo positivo y si son positivas, en dirección del polo negativo. El potencial eléctrico desarrollado por el coloide en esta migración, es llamado Potencial Zeta (Maron & Prutton, 2006).

El potencial zeta se traduce como el potencial de superficie del suelo, estando relacionado con las características de los iones adsorbidos y los de la solución de suelo. Por otra parte, existe una relación entre el valor de potencial zeta y el pH. En este trabajo, se estudia la viabilidad de utilizar valores de potencial zeta como un parámetro para determinar cómo influyen las condiciones de solución, sobre la adsorción y movilidad del contaminante en el suelo.

2.6 Mecanismo general de la adsorción

Uno de los procesos que influyen sobre la migración de herbicidas en el suelo es la adsorción, definida como la atracción y retención de un compuesto (adsorbato) sobre una superficie (adsorbente). Este proceso es de tipo fisicoquímico y lo limitan la disponibilidad del herbicida y su capacidad de transportarse a través del suelo (Guillén, R., 2008).

Este fenómeno obedece a las leyes de equilibrio entre la concentración en fase líquida y la concentración en fase sólida, sobre la superficie del material adsorbente. La adsorción de un soluto se efectúa según una sucesión de cuatro etapas cinéticas:

1. Transferencias del soluto, desde el seno de la fase líquida, hacia la película líquida que rodea el adsorbente. Esta transferencia se hace por difusión y/o convección.
2. Transferencia del soluto, a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente. Se caracteriza por el coeficiente de transferencia de masa global externa, parámetro inversamente proporcional a la resistencia ejercida por la película externa, a la transferencia de masa. El espesor de esta película externa y el coeficiente de transferencia de masa global externa, dependen de las turbulencias existentes en el interior de la fase líquida.
3. Difusión del soluto en el grano, bajo los efectos del gradiente de concentración. Esta difusión puede hacerse: en estado libre, en el líquido intraparticular (el coeficiente de difusión porosa, caracteriza esta migración), o en estado combinado, de un sitio de adsorción, a otro adyacente (el coeficiente superficial, caracteriza esta migración); además, en estado combinado, de un sitio de adsorción a otro adyacente (el coeficiente superficial, es específico de esta etapa).
4. Adsorción propiamente dicha. Este fenómeno corresponde al sistema de más baja energía y se caracteriza por las interacciones soluto-soporte, que pueden

ser de dos tipos: la adsorción física (fisisorción) que se basa en las fuerzas intermoleculares débiles, cuyos efectos son reversibles y la adsorción química (quimiosorción) apoyada en las fuerzas de naturaleza covalente, cuyos efectos son casi siempre irreversibles. De modo constante, intervienen simultáneamente los dos fenómenos, pero la fisisorción parece ser el mecanismo principal.

Estas etapas se efectúan en serie, siendo la más lenta la que impone la cinética. Para la mayoría de los autores, las etapas 1 y 4 son rápidas; por lo tanto, son la transferencia de masa a través de la película y de difusión en el interior del grano (superficial y porosa), las que controlan la cinética de adsorción.

La adsorción de plaguicidas por los coloides del suelo puede modificar su:

- a) Actividad. Da lugar a una *inactivación de los plaguicidas*, ya que estas moléculas al quedar bloqueadas no pueden ejercer su efecto tóxico.
- b) Persistencia. Origina un *aumento de la persistencia* de estos compuestos en el suelo con el consiguiente riesgo de contaminación.
- c) Degradación. La adsorción impide, retrasa o incluso activa la degradación, ya que mientras estos compuestos están adsorbidos, los mecanismos de descomposición de los mismos no pueden actuar o actúan más lentamente o los activa (Sánchez y Sánchez, 1984).

2.6.1 Tipos de adsorción

I. La adsorción del primer tipo queda incluida dentro del intercambio iónico y a menudo se le llama adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia, se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, la carga del ion es el factor determinante en la adsorción de intercambio.

II. La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van del Waals, se llama generalmente adsorción física. En este caso, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre para trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción en general, predomina a temperaturas bajas.

III. Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada.

La mayor parte de los fenómenos de adsorción, son combinaciones de sus tres formas y de hecho, no es fácil distinguir entre adsorción física y química.

2.6.2 Isotermas de adsorción

La medida de la adsorción del plaguicida por los suelos y sus componentes, suele llevarse a cabo mediante la obtención de isotermas de adsorción, que se miden experimentalmente en el laboratorio, haciendo interaccionar cantidades conocidas de adsorbente, con disoluciones a diferentes concentraciones iniciales de plaguicida, a una temperatura determinada. Representan la cantidad de plaguicida adsorbido (C_s), frente a su concentración en la disolución de equilibrio (C_e). La forma de la isoterma está relacionada con el mecanismo de adsorción, la naturaleza de la molécula por adsorber y de la superficie adsorbente. En la figura 2.7 se presentan las diferentes formas de isotermas.

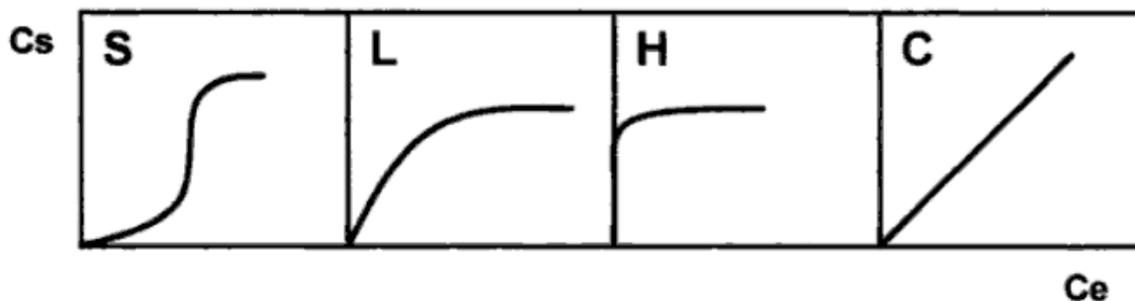


Figura 2.7. Tipos de isothermas de adsorción (Cruz-Guzmán, 2007)

- Isothermas tipo S: la curvatura inicial de la isoterma indica que la adsorción se facilita a elevadas concentraciones de soluto. Suelen mostrarse cuando se presenta una interacción específica entre el soluto y el adsorbente, existe una moderada atracción entre las moléculas adsorbidas o las moléculas de soluto y las de disolvente, compiten por los sitios de adsorción del adsorbente.

- Isothermas tipo L: la curvatura inicial de la isoterma indica que a medida que transcurre la adsorción, aumenta la dificultad para que las moléculas de soluto encuentren sitios de adsorción vacantes. No suele haber fenómenos de competencia entre el soluto y el disolvente por los sitios de adsorción, por lo que a menudo se habla de adsorción específica.

- Isothermas tipo H: se consideran un caso especial de la isoterma tipo L, en la que el soluto tiene tan alta afinidad por el adsorbente, que para disoluciones diluidas, la adsorción es total.

- Isothermas tipo C o de reparto constante: se caracterizan por presentar una relación lineal entre la cantidad de soluto adsorbido y la concentración del mismo, en la disolución de equilibrio (Cruz-Guzmán, 2007).

2.6.3 Modelación del equilibrio de adsorción

Los modelos permiten conocer la cantidad máxima, susceptible de ser fijada sobre el adsorbente para una concentración en disolución dada, es decir, la modelación

consiste en buscar una relación teórica entre la concentración del soluto en solución y la concentración adsorbida.

Modelo Lineal

La proporción entre las concentraciones en las fases líquida y sólida se respeta, la concentración del soluto adsorbido es directamente proporcional a la concentración en solución.

$$C_S = K_D C_L \quad (2.5)$$

Donde

C_S : concentración adsorbida (mg soluto / g suelo)

C_L : concentración en solución (mg soluto / L solución)

K_D : coeficiente de distribución del modelo lineal (L / g)

Modelo de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir considera que la superficie del adsorbente contiene un número fijo de lugares de adsorción y cada lugar puede adsorber una sola molécula. La ecuación de Langmuir relaciona la cantidad expresada en mg adsorbidos por unidad de masa de adsorbente. Este modelo está basado en una serie de hipótesis:

- La superficie del adsorbente está constituida por un número finito de centros de adsorción equivalentes, capaces cada uno de aceptar una molécula adsorbida.
- La superficie de adsorción es uniforme y en la saturación se forma una monocapa sobre ella.
- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.
- El calor de adsorción es igual para todos los lugares, independientemente de la fracción de superficie cubierta.

La ecuación de Langmuir se describe de la siguiente manera:

$$C_S = \frac{C_{max} K C_L}{(1 + K C_L)} \quad (2.6)$$

Donde

C_S : cantidad total adsorbida (adsorbato por unidad de masa de adsorbente) (mg/L)

C_{max} : cantidad máxima que puede ser adsorbida por la monocapa (capacidad de adsorción) (mg/g)

C_L : concentración en la fase líquida (mg/L)

K : constante de adsorción de Langmuir, relacionada con la entalpía de adsorción (L/mg)

O bien en forma lineal:

$$\frac{C_L}{C_S} = \frac{1}{K C_{max}} + \frac{C_L}{C_{max}} \quad (2.7)$$

Multiplicando la ecuación por C_S^{-1} se obtiene:

$$\frac{1}{C_S} = \frac{1}{K C_{max} C_L} + \frac{1}{C_{max}} \quad (2.8)$$

Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich es uno de los más usados y posee dos constantes (K_F y N). Se expresa como:

$$C_S = K_F C_L^N \quad (2.9)$$

Donde:

C_S : concentración adsorbida (mg soluto / g suelo)

K_F : constante de Freundlich ($L g^{-1}$)

C_L : concentración en solución (ppm)

N : coeficiente empírico o parámetro de ajuste

Siendo su forma lineal:

$$\text{Log}C_S = \text{Log}K_F + N\text{Log}C_L \quad (2.10)$$

El modelo se basa en la hipótesis de que sólo interviene la fisisorción y no hay asociación de moléculas después de su adsorción. Presenta una limitación importante, pues no admite fenómenos de saturación; la capacidad C_S se incrementa hasta el infinito con el aumento de C_L .

2.7 Procesos de transformación

Los procesos de transformación o degradación que afectan a los plaguicidas se pueden dividir según su origen en tres grandes grupos: procesos de degradación química, degradación microbiana (biodegradación) y fotodegradación. Estos conducen a la desaparición del producto, generalmente con formación de compuestos de menor toxicidad, por lo que reducen la contaminación de plantas y aguas superficiales y subterráneas (Cruz-Guzmán, 2007).

2.7.1 Degradación química

Las reacciones de degradación química más frecuentes son las reacciones hidrolíticas, sustitución y las reacciones redox, y pueden ocurrir tanto en disolución, como catalizadas por la superficie de las partículas del suelo. Los factores más importantes que afectan el proceso de degradación química son el pH, potencial redox, temperatura y composición de la disolución y de la fracción coloidal del suelo. La adsorción del plaguicida por los coloides del suelo, puede tener un doble efecto, ya que protege al plaguicida de la degradación química, pero también puede potenciarla.

En general, las reacciones químicas de degradación de pesticidas, salvo en casos puntuales, tienen menos importancia medioambiental que las biológicas, puesto que la tasa de reacción es más lenta, debido a la competencia de los oxidantes por la materia orgánica (Cruz-Guzmán, 2007).

2.7.2 Biodegradación

La biodegradación es el proceso mediante el cual los microorganismos tales como: algas, hongos, actinomicetos y bacterias, degradan compuestos orgánicos naturales o sintéticos. Los compuestos orgánicos son fuentes de carbono, nitrógeno y energía para los microorganismos, por lo que convierten estos compuestos en otros más simples y por último en CO_2 , CH_4 y H_2O .

La biodegradación cambia la estructura molecular de los herbicidas y el grado de transformación determina si se lleva a cabo una degradación o la mineralización. La primera se refiere a la descomposición del herbicida en otras moléculas orgánicas más sencillas, llamadas metabolitos y la mineralización es la descomposición del herbicida en compuestos como: H_2O , CH_4 , CO_2 y sales.

Para que el proceso de biodegradación se efectúe, se deben reunir las siguientes condiciones:

1. Los microorganismos deben de tener las enzimas necesarias para metabolizar los compuestos a degradar.
2. La población de microorganismos tiene que estar presente donde se encuentre el compuesto químico.
3. El compuesto debe de estar biodisponible.
4. Las condiciones microambientales serán las adecuadas (pH, temperatura, etc.) para el crecimiento microbiano.
5. Existir un aceptor final de electrones para el caso de la biodegradación y los microorganismos existentes en el sistema.

Estos cuatro puntos muestran una relación entre la biodegradación y los microorganismos existentes en el sistema (Guillén, R., 2001).

2.7.3 Fotodegradación

Consiste en la transformación del plaguicida inducida por luz solar, que puede tener lugar mediante reacciones de oxidación, reducción, hidrólisis, sustitución e isomeración.

El proceso de fotodescomposición, depende de factores como la intensidad y tiempo de exposición del plaguicida a la radiación solar, presencia de catalizadores fotoquímicos, pH del suelo, grado de aireación del mismo, estado en el que se encuentra el plaguicida (sólido, en solución, vapor, etc.), grado de adsorción y estructura química del plaguicida (Cruz-Guzmán, 2007).

2.7.4 Descripción matemática

El estudio de la cinética de biodegradación en ambientes naturales es a menudo empírico, reflejando el conocimiento elemental de la actividad y las poblaciones microbianas en el ambiente. Un modelo matemático que se aproxima a la cinética de biodegradación, fue establecido por Hamaker (1972).

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \mu C^n \quad (2.11)$$

Donde C: Concentración del sustrato (molL^{-1})

t: Tiempo (s)

μ : Coeficiente de degradación (s^{-1})

n: Parámetro de ajuste (adimensional)

Este modelo puede ajustar la desaparición del sustrato a una curva, variando los valores de μ y n hasta obtener el mejor ajuste. A partir de esta ecuación, es evidente que la velocidad es proporcional a la concentración elevada a una potencia. El modelo de la velocidad a una potencia, se obtiene con base en la comparación de varias curvas experimentales.

La cinética de biodegradación puede seguir un modelo de orden cero, primero y segundo. En el orden cero, la velocidad es independiente de la concentración del herbicida. Se describe con la siguiente ecuación:

$$C = C_o - \mu t \quad (2.12)$$

Donde C: concentración final (ppm)

C_o : es la concentración inicial (ppm)

μ : es la constante de velocidad de reacción de orden cero (s^{-1})

t: es el tiempo (s)

El tiempo de vida media del compuesto que es descrito por esta ecuación se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{C_o}{2\mu} \quad (2.13)$$

En la cinética de primer orden, al inicio de la degradación la concentración del herbicida decae rápidamente, decreciendo la velocidad al final del proceso; por lo tanto, en las reacciones de primer orden desaparece un porcentaje del herbicida por unidad de tiempo.

La ecuación que describe esta cinética es la siguiente:

$$C = C_o e^{-\mu t} \quad (2.14)$$

Mientras que el tiempo de vida media

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\mu} = \frac{0.693}{\mu} \quad (2.15)$$

En una cinética de segundo orden, la velocidad es proporcional a la concentración del herbicida elevada al cuadrado o en otras circunstancias a la concentración de dos herbicidas, involucrando cambios de concentración de los dos compuestos. Esta cinética se describe con la siguiente ecuación

$$\frac{1}{c} = \mu_2 t + \frac{1}{c_0} \quad (2.16)$$

Mientras que el tiempo de vida media está descrito por:

$$t_{1/2} = \frac{1}{\mu C_0} \quad (2.17)$$

Las cinéticas de biodegradación permiten evaluar coeficientes de biodegradación, con los que se obtiene la vida media de los herbicidas, parámetro que ayuda a evaluar la persistencia de los herbicidas en el ambiente.

2.9 Movimiento del agua en suelo

El movimiento de agua pura en el suelo, fue descrito por Henry Darcy en 1856. La ley de Darcy describe el volumen de agua que circula a través de una superficie, con respecto al tiempo; asumiendo que el suelo es un espacio poroso homogéneo y saturado, la expresión de la Ley de Darcy, para describir un flujo vertical en términos de carga hidráulica es la siguiente:

$$q = -K \left(\frac{\delta H}{\delta z} \right) \quad (2.18)$$

Donde

q: densidad de flujo o velocidad de flujo (L/s)

$\frac{\delta H}{\delta z}$: es el gradiente de presión de agua en el medio, también conocida como carga hidráulica. Representa la variación de la carga hidráulica en la dirección del flujo.

K: conductividad Hidráulica (cm/s)

La conductividad hidráulica se define como la capacidad del medio poroso para transmitir agua y se ve afectada por la textura, tamaño y forma de los poros, y la viscosidad del agua en el medio. El suelo presenta una resistencia al flujo de

agua, debida a las fuerzas de interacción entre las moléculas del líquido y el suelo. La conductividad hidráulica es un parámetro que varía a lo largo del perfil del suelo, ya que éste es un medio heterogéneo.

Richards (1931) (mencionado en Juayerk, 2012) describe el flujo de agua tanto para condiciones saturadas, como no saturadas, en forma unidimensional; con la ley de Buckingham-Darcy relacionando la densidad de flujo o velocidad de flujo q , con la conductividad hidráulica y el gradiente de humedad volumétrica o del potencial de agua del suelo, mediante la relación:

$$q = -K(h) \left[\frac{\partial h}{\partial z} - 1 \right] \quad (2.19)$$

q : velocidad de percolación profunda del agua (L/s),

$K(h)$: conductividad hidráulica del suelo no saturado K (L/s), en función del potencial matricial,

h : Potencial matricial del agua en el suelo (L),

z : profundidad en la dirección que evalúa el movimiento del agua (L).

Esta ecuación asume dos hipótesis principales:

I. La fuerza que provoca el flujo isotérmico del agua en un suelo rígido y no saturado es la suma del potencial matricial (de presión) y el potencial gravitacional. El potencial presión del aire es cero.

II. La conductividad hidráulica del suelo no saturado es una función del contenido de agua o del potencial de presión.

Los experimentos realizados en el presente trabajo se realizaron en régimen permanente, por lo que se considera un estado estacionario. La aplicación del principio de conservación de masa al flujo de agua, en un suelo indeformable, establece la siguiente ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial q}{\partial z} = 0 \quad (2.20)$$

Sustituyendo la ecuación (2.19) en la (2.20), se obtiene la ecuación diferencial de flujo insaturado del agua, a través del perfil del suelo y subsuelo, denominada la forma potencial matricial de la Ecuación de Richards (Jury et al., 1991 mencionada en Juayerk, 2012):

$$\frac{\partial}{\partial z} \left\{ K(h) \left[\frac{\partial h}{\partial z} - 1 \right] \right\} = 0 \quad (2.21)$$

Los valores h y $K(h)$ son propiedades hidrofísicas del suelo.

Las fuertes variaciones de $k(h)$ con la presión o la humedad, confieren a esta ecuación un carácter fuertemente no lineal.

2.10 Procesos de transporte de contaminantes en el suelo

Los pesticidas como el 2,4-D cuando son descargados al medio ambiente se transportan a través del suelo por diferentes mecanismos de transporte como la advección, dispersión y difusión molecular. En la figura 2.8 se presentan esquemas de los tipos de transporte antes mencionados.

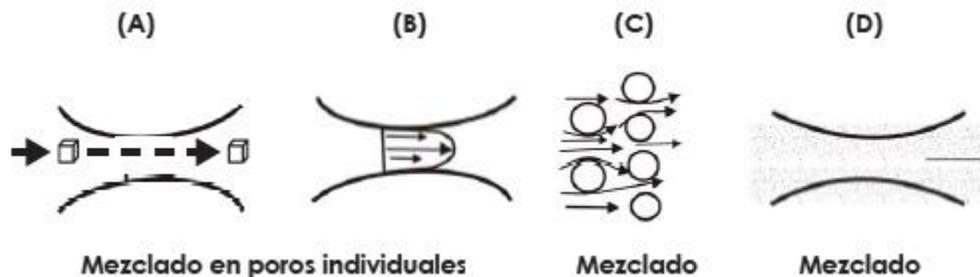


Figura 2.8. Procesos de transporte de pesticidas en el suelo (A) advección, (B) y (C) dispersión mecánica y (D) difusión molecular (Guillén, 2008).

Transporte por advección

El contaminante disuelto que no interactúa con el medio poroso es transportado por el agua a una velocidad igual a la de infiltración; este proceso se llama transporte advectivo o convectivo. La cantidad de contaminante transportado está en función de la concentración del contaminante y la cantidad de agua que fluye a través del medio poroso; esta última depende del suministro de agua al suelo.

Matemáticamente el transporte convectivo se puede expresar como

$$f_z = v_x n C \quad (2.22)$$

Donde

- f_z : flujo de masa unidimensional (g s^{-1})
- v_x : velocidad lineal promedio "Darcy" (L s^{-1})
- n : porosidad efectiva del suelo
- C : concentración promedio de soluto (g L^{-1})

Transporte por dispersión

Cuando se adiciona un pesticida al suelo y empieza a moverse con el agua, éste se dispersa y migra por diferentes caminos, a través de los poros o las grietas del suelo. Existen tres factores fundamentales que intervienen en la dispersión, los cuales son:

- La fricción del fluido en las paredes de los poros: el fluido se moverá más rápido en la parte central de los canales formados por los poros, que en la pared de los canales.
- Longitud del recorrido: algunas moléculas del pesticida se infiltrarán en el medio poroso por trayectorias más largas, mientras que otras lo harán por caminos más cortos.

- Tamaño de poro: algunos poros son más grandes que otros, lo cual permite que los pesticidas migren más rápido en los macroporos que en los microporos.

El coeficiente de dispersión (D) se expresa con la siguiente ecuación:

$$D = \alpha v + D_m \quad (2.23)$$

Donde:

α : Dispersividad (m)

v: Velocidad de poro en una sola dirección (ms^{-1}), se define como la velocidad Darcy dividida por la porosidad del medio o contenido de humedad si el suelo es no saturado

D_m : Difusión molecular (m^2s^{-1})

Transporte por difusión molecular

El contaminante disuelto en el agua se transporta cuando no hay flujo, de mayor a menor concentración en un medio. Este proceso se denomina difusión molecular. La difusión se presenta mientras exista un gradiente de concentración, aún cuando el fluido no esté en movimiento.

El flujo de masa que se difunde es proporcional a una constante por el gradiente de concentración del soluto, a través de la región de interés. Esta ley fue postulada por Bertholot a principios de 1800 y probada experimentalmente por Fick, cincuenta años más tarde. Se conoce como la primera ley de Fick:

$$F_{dif} = -D_{mol}\theta_v \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (2.24)$$

Donde:

F_{dis} : flujo de soluto por difusión ($\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$)

D_{mol} : coeficiente de difusión molecular de la sustancia en el medio poroso (cm^2s^{-1})

θ_v : humedad volumétrica del suelo

$\partial C/\partial z$: variación de la concentración en la dirección z

El signo negativo indica que el movimiento es de la zona de mayor a menor concentración y gradiente de concentración ($\partial C/\partial z$) en la ecuación, representa la fuerza motriz.

El coeficiente de difusión molecular varía con las propiedades físicas y químicas del suelo y del soluto (es decir, la textura del suelo, contenido de humedad, concentración del soluto y pH), de la interacción del soluto en el suelo y la temperatura (Guillén, 2008).

2.10.1 Movimiento de solutos en el suelo

Existen compuestos que se mueven a través del suelo, empleando como medio de transporte la fase líquida de dicho suelo. El movimiento de solutos en el suelo, se ve determinado tanto por la naturaleza del soluto, como por el líquido en el cual están disueltos los compuestos. En general, los compuestos en el suelo, pueden existir en tres fases: disueltos en el agua, como vapor en la atmósfera del suelo y como fase estacionaria adsorbida en la materia orgánica del suelo o en las superficies minerales. La concentración total (C_t) del compuesto, expresada en unidades de masa por volumen de suelo, se representa así (van Genuchten, 1989):

$$C_t = aC_g + \theta_v C + \rho_a C_1 \quad (2.25)$$

a: contenido volumétrico de aire (L^3L^{-3}),

C_g : concentración gaseosa del compuesto (masa del compuesto en vapor por volumen de aire),

θ_v : humedad volumétrica del suelo,

C: concentración del compuesto en la solución del suelo expresada como masa del soluto por volumen de solución ($m L^{-3}$),

ρ_a : densidad aparente del suelo,

C_1 : concentración del compuesto adsorbido expresada como masa del soluto por masa de suelo seco (m m^{-3}).

Para el caso de un soluto poco o no volátil ($C_g \approx 0$), se considera la migración del soluto en la fase sólida y en la fase líquida. Entonces, la concentración del soluto es igual al soluto presente en la solución del suelo.

$$C_t = \theta_v C + \rho_a C_1 \quad (2.26)$$

Ecuación de transporte unidimensional para solutos no reactivos

Cuando el agua está en movimiento, los mecanismos que propician el movimiento del soluto, se suman para obtener el flujo del soluto, en el medio en que se mueven.

$$F_s = F_c + F_{dif} + F_{dis} \quad (2.27)$$

F_s : flujo del soluto en el suelo ($\text{g L}^{-2}\text{s}^{-1}$)

F_c : flujo por convección ($\text{g L}^{-2}\text{s}^{-1}$)

F_{dif} : flujo por difusión ($\text{g L}^{-2}\text{s}^{-1}$)

F_{dis} : flujo por dispersividad ($\text{g L}^{-2}\text{s}^{-1}$)

Sustituyendo las ecuaciones (2.22), (2.23) y (2.24) en la ecuación (2.27) queda de la siguiente manera

$$F_s = qC - D\theta_v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.28)$$

Esta ecuación refleja el flujo del soluto en el suelo (Leij and van Genuchten, 1999 mencionado en Juayerk, 2012).

Este modelo está descrito por una ecuación diferencial parcial unidimensional de dos parámetros. Se basa en tres supuestos:

- El flujo de agua ocurre en estado estacionario (régimen permanente)
- El contenido de agua en el suelo es constante
- No hay interacción entre la fase sólida y el soluto, es decir, el soluto es inerte, no reactivo.

Balance de masa

Para completar la ecuación general del transporte convectivo-dispersivo, se precisa introducir y garantizar la continuidad o conservación de la masa en el flujo. Es preciso establecer que el cambio de la concentración del soluto en solución en el tiempo, es igual al cambio del flujo con la distancia.

$$\frac{\partial M_1}{\partial t} = -\frac{\partial F_s}{\partial z} \quad (2.29)$$

$M_1 = \theta_v C$: es la cantidad de soluto en un volumen de suelo (g L^{-3}).

El cambio de flujo es negativo en función del punto de referencia; en este caso se supone que el flujo del soluto en suelo es negativo.

Entonces sustituyendo (2.28) en (2.29) se obtiene:

$$\frac{\partial \theta_v C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(qC - D\theta_v \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (2.30)$$

Ahora bajo el supuesto que θ , q y D son constantes en el medio, la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\theta_v \frac{\partial C}{\partial t} = D\theta_v \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - q \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.31)$$

Esta ecuación corresponde al caso de transporte convectivo-dispersivo unidimensional para solutos no reactivos en el suelo, cuando la dirección del flujo de agua (q), coincide con la dirección del eje z .

Ecuación de transporte unidimensional para solutos reactivos

Se introduce aquí el proceso de adsorción del soluto, en el suelo donde se mueve.

La ecuación de continuidad (2.29) debe escribirse así (van Genuchten, 1989):

$$\frac{\partial M_2}{\partial t} = - \frac{\partial F_s}{\partial z} \quad (2.32)$$

M_2 : $\theta_v C + \rho_a C_1$: es la cantidad de soluto en un volumen de suelo (g L^{-3}),

C_1 : concentración de la sustancia adsorbida (g g^{-1}),

La ecuación (2.32), se puede reescribir en forma similar a la ecuación (2.31):

$$\theta_v \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_a \frac{\partial C_1}{\partial t} = D \theta_v \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - q \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.33)$$

ρ_a : densidad aparente del suelo (g L^{-3})

Para dejar la concentración adsorbida en términos de la concentración en la solución se introduce la siguiente ecuación del proceso lineal de adsorción – desorción de equilibrio, a la ecuación (2.33):

$$C_1 = K_d C \quad (2.34)$$

C : concentración de la sustancia en la solución (g L^{-3})

C_1 : concentración de la sustancia adsorbida (g g^{-1})

K_d : coeficiente de distribución (o de adsorción), en caso de relación lineal entre C_1 y C

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_a}{\theta_v} \frac{\partial K_d C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{q}{\theta_v} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.35)$$

Como K_d es una constante, entonces se obtiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_a K_d}{\theta_v} \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{q}{\theta_v} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.36)$$

Donde $\rho_a K_d / \theta_v$ y q / θ_v son constantes

El componente de degradación

La degradación de un soluto orgánico se describe normalmente, con la ecuación de cinética de 1er orden (ecuación 2.14). Dos parámetros importantes que se obtienen de este análisis, son la tasa μ a la que se degrada el soluto y el tiempo necesario para que la concentración inicial, se reduzca a la mitad, conocido como tiempo de vida media, $T_{0.5}$. Esta ecuación, frecuentemente se presenta en la forma siguiente (Juayerk, 2012):

$$C_T = C_{inic} e^{-\mu t_{0.5}} = C_{inic} e^{-0.693/t_{0.5}} \quad (2.37)$$

Donde

C_T : concentración del soluto en el tiempo $t > 0$, ($g L^{-3}$)

C_{inic} : concentración inicial del soluto ($g L^{-3}$) en el tiempo ($t = 0$),

μ : $\ln 2/t_{0.5} = 0.693/t_{0.5}$: coeficiente que expresa la velocidad de degradación del soluto (s^{-1}),

$t_{0.5}$: tiempo de la degradación media del soluto (s).

Durante su movimiento en el suelo, una parte del soluto se encuentra en la solución y parte está adsorbida en la fase sólida, de modo que la degradación del soluto, se da tanto en la fase líquida como en la sólida. La representación de la porción de las concentraciones respectivas que se ha degradado, se expresa de la siguiente manera:

$$d_l = \theta \mu_l C \quad y \quad d_s = \rho \mu_s C_1 \quad (2.38)$$

Donde

d : degradación del soluto ($g L^{-3} s^{-1}$),

l y s : hacen referencia a las fases líquida y sólida, respectivamente,

C : concentración de la sustancia en solución (g L^{-3})

C_1 : concentración de la sustancia adsorbida (g g^{-1})

Introduciendo las consideraciones de las expresiones (2.37) y (2.38), la ecuación (2.36) se escribe (Juayerk, 2012):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_a K_d}{\theta} \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial z} - \theta \mu_1 C - \rho \mu_s K_d C \quad (2.39)$$

Donde $\rho K_d/\theta$, D , q/θ , $\theta \mu_1$ y $\rho \mu_s$ son constantes.

El componente de producción o pérdida

Bajo ciertas condiciones y de acuerdo al tipo de solutos es posible que las reacciones o transformaciones que ocurren en el suelo, den lugar a producción del soluto. Por otra parte, hay otros procesos que involucran la pérdida del soluto del sistema como precipitación, absorción por las raíces de las plantas o por volatilización, que se desprecia en el modelo. Del mismo modo que con la degradación, este componente se contabiliza para cambio de distancia, tanto en la fase líquida, como en la fase sólida y se describen así (Juayerk, 2012).

$$G_l = \theta \gamma_l(z) \quad y \quad G_s = \theta \gamma_s(z) \quad (2.40)$$

G_l y G_s representan la ganancia o pérdida del soluto en la fase líquida y sólida, respectivamente ($\text{g L}^{-3} \text{s}^{-1}$). Los valores G_l y G_s pueden depender de la distancia z .

γ_l y γ_s son las intensidades específicas de la ganancia o la pérdida del soluto, como función de la distancia z en la fase líquida ($\text{g L}^{-3} \text{s}^{-1}$) y en la fase sólida (s^{-1}), respectivamente.

Finalmente, la ecuación completa que describe el proceso de transporte de un soluto reactivo en el suelo, es de la siguiente forma (Toride et al., 1999 mencionado en Juayerk, 2012).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_d K_d}{\theta} \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial z} - \theta \mu_l C - \rho \mu_s K_d C + \theta \gamma_l(z) + \theta \gamma_s(z) \quad (2.41)$$

Esta es la ecuación de transporte convectivo-dispersivo, para solutos reactivos con el medio. Bajos los supuestos establecidos al inicio, la ecuación anterior puede escribirse también como:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - \mu C + \gamma(z) \quad (2.42)$$

$v = q/\theta$: velocidad promedio del agua en los poros del suelo

$R = 1 + [(\rho K_d)/\theta]$: retardo

$\mu = \mu_l + \rho K_d \mu_s / \theta$

$\gamma(z) = \gamma_l(z) + \rho \gamma_s(z) / \theta$

Debe notarse que cuando los coeficientes de degradación en la fase líquida μ_l y en la fase sólida μ_s son idénticos:

$$\mu = \mu_l R \quad (2.43)$$

En algunos casos R es menor que 1, lo que ocurre cuando la sustancia química está sujeta a exclusión aniónica, es decir, por similitud de cargas negativas del soluto y de las partículas de adsorción del suelo, el soluto es sujeto a una adsorción negativa (exclusión o repulsión), por lo que se provoca su salida rápida del suelo. En este caso $(1 - R)$ puede verse como el volumen relativo de exclusión aniónica, y $(- K_d)$ como el volumen específico de exclusión, expresado en volumen de agua por masa de agua ($L^3 g^{-1}$).

2.11 Experimentos de transporte

Los distintos experimentos de transporte de solutos, se basan en monitorear el desplazamiento del soluto, inducido por el movimiento del agua. Tres tipos de experimentos son los más comunes:

- Columnas empacadas,
- Columnas inalteradas y
- Lísímetros.

La columna empacada consiste en empacar homogéneamente el suelo, que ha sido pasado por una malla de determinado diámetro, a determinada densidad aparente.

La columna inalterada consiste en una columna de suelo, que se extrae del campo con el mínimo de perturbación posible, para preservar su estructura y su heterogeneidad.

Un lisímetro, es una versión más grande de una columna inalterada.

En los tres casos, el experimento consiste básicamente en inyectar una solución conteniendo un trazador de agua y el soluto de interés en la parte superior del suelo. En los experimentos en columnas empacadas y en columnas inalteradas, el desplazamiento del trazador y del soluto se realiza a lo largo de la columna, con un flujo de una solución que reproduce la solución del suelo, a modo de no alterar las características fisicoquímicas en el interior de la columna. A la salida de la columna se recolectan los lixiviados con cierta periodicidad y se determinan las concentraciones del trazador y del soluto. En el caso de los lisímetros, el desplazamiento del trazador y del soluto, puede inducirse en la misma forma descrita para las columnas, o bien se deja que ocurra naturalmente, por efecto de la infiltración del agua de lluvia.

Las columnas inalteradas, permiten evaluar el efecto de la estructura natural del suelo sobre el transporte de solutos y por tanto, valorar la distribución e interconexión de la porosidad del suelo no alterado.

Inyección del soluto

Se consideran dos tipos de inyecciones de soluto: el pulso, que es una inyección instantánea de una determinada concentración de soluto y el segundo, consiste en que la concentración de la solución que es inyectada, varía con el tiempo. Se habla de un cambio positivo, si la concentración de la solución aumenta (de 0 a C_{mA}) y de un cambio negativo, cuando la concentración disminuye (de C_{mA} a 0).

Trazadores del agua en los experimentos de transporte de solutos

Los trazadores reflejan el flujo de agua y el transporte de masa, dentro de un sistema hidrológico. Se utilizan para caracterizar los procesos de transporte y transferencia de masa en acuíferos y para cuantificar procesos hidrológicos.

Existen diferentes trazadores (solutos estables, partículas en suspensión, isótopos, etc.). Lo importante es que sean fáciles de analizar en concentraciones bajas, no alteren las propiedades del agua, no interaccionen con el suelo, no sean absorbidos ni adsorbidos, ni sufran procesos de intercambio iónico o isotópico. Que sean estables, química y biológicamente en el medio y que viajen a la misma velocidad del agua.

Curvas de elusión

Cuando un fluido (o solutos) se pasa a través de una matriz de suelo, que contiene otro líquido en el espacio poroso, el aplicado desplaza gradualmente al pre-existente. El análisis del efluente recolectado de la columna de suelo, a una profundidad dada, muestra un cambio en la composición de la solución, con respecto al tiempo. La representación gráfica de la concentración de estos solutos con respecto al tiempo o volumen acumulado de aguas o el volumen de poro, se

conoce como curvas de elusión. El volumen de poro se obtiene multiplicando el volumen total de la columna, por el contenido de humedad volumétrico del suelo.

En la figura 2.9 se presenta una curva de elusión como ejemplo (Raymundo, 2008).

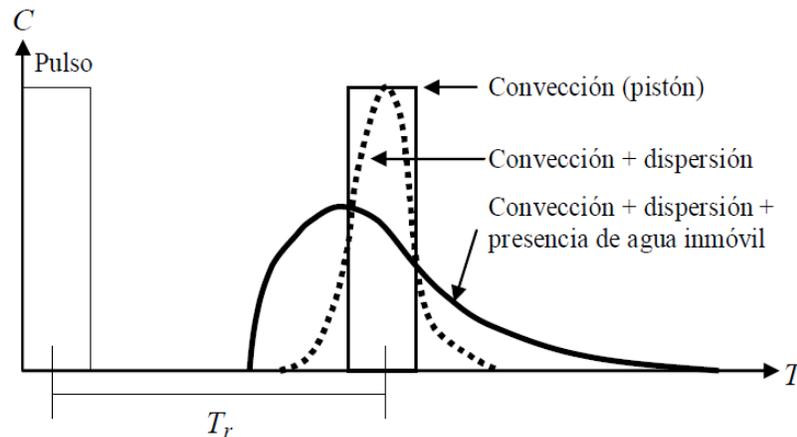


Figura 2.9. Curvas de Elusión (Rattan and Sukla, 2004)

El análisis de la curva de elusión del trazador del agua, permite definir los procesos hidráulico-dispersivos, con el fin de desacoplarlos de los procesos químicos y biológicos.

El análisis de las curvas de elusión del soluto, permite la definición de los procesos implicados en el transporte del soluto a través de la matriz del suelo y la estimación de los parámetros que dan cuenta de estos procesos. El pulso de entrada tiene una forma de pistón, que se muestra en la figura 2.9. Idealmente se espera que el soluto de salida, sea el mismo que el de entrada, por lo que se confía en obtener una gráfica de pistón para el soluto de salida, es decir que el soluto no sufre cambio alguno por su paso a través del suelo. En caso de que la gráfica del soluto de salida tenga una forma más suave, se podría interpretar que el soluto tuvo algún tipo de interacción química con el suelo, aunque también se

puede deber a la forma de la red del suelo, que haría variar la velocidad y salida del soluto (Rattan, 2004).

3. METODOLOGÍA

La metodología utilizada para alcanzar los objetivos establecidos en el presente trabajo se esquematiza en la figura 3.1.

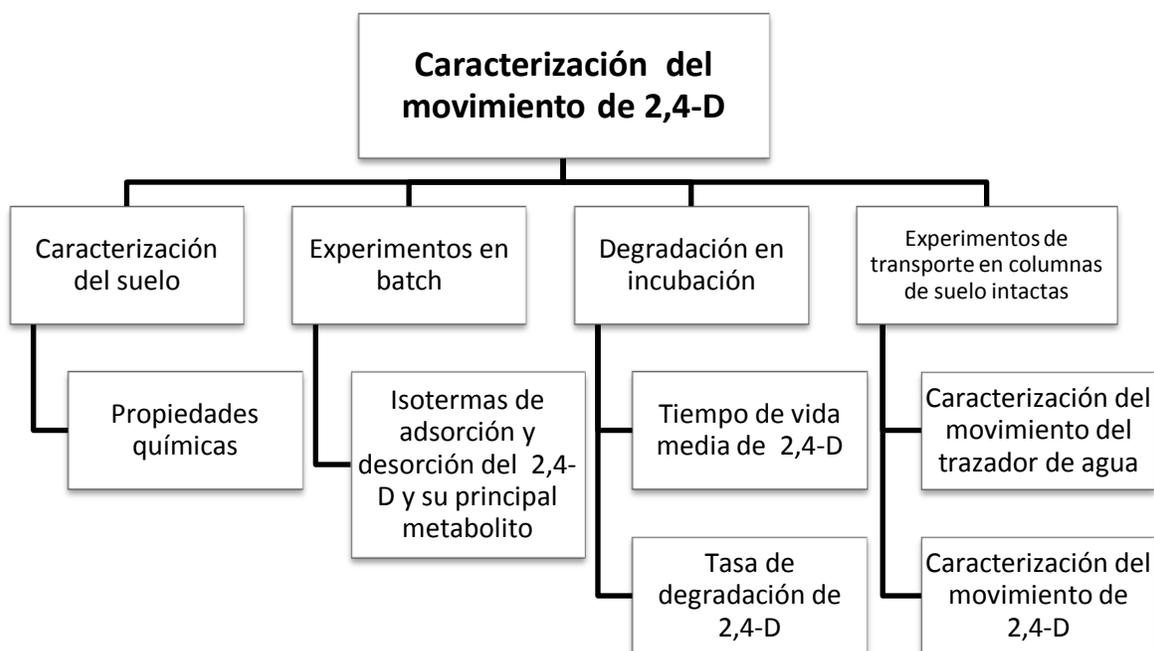


Figura 3.1. Metodología para evaluar la migración de 2,4-D en suelos

A continuación se describen cada uno de los bloques metodológicos.

3.1 Área de estudio

Tabasco presenta un relieve poco montañoso. Un 60% de su territorio está cubierto por ríos, lagunas y pantanos. Su sistema fluvial está constituido por los caudales del río Usumacinta y Grijalva, que desembocan en el golfo de México. Su clima es cálido húmedo con influencia marítima. Cuenta con suelos catalogados como vertisoles y fluvisoles (Guillén, 2001).

Para el estudio se tomaron muestras de dos diferentes zonas del estado de Tabasco, indicadas en la figura 3.2.

Sitio Centro

Se ubica en el municipio Centro, en la localidad de Guineo 2da. sección. En esta zona de estudio se cultiva maíz, plátano y pasto.

La zona Centro de Tabasco, presenta clima cálido húmedo con abundantes lluvias en verano (93.14%) y cálido húmedo con lluvias todo el año (6.86%). La precipitación media anual es de 1500-3000 mm y con una temperatura media de 24-28 °C (INEGI, 2011).

Sitio Teapa

El segundo sitio se encuentra en el municipio Teapa, en la localidad de Teapa., el cual se encuentra cercano a un río.

La zona de estudio presenta un clima cálido húmedo, con lluvias todo el año. La precipitación media anual es de 2000-4500 mm, con una temperatura promedio de 24-26 °C (INEGI, 2011).

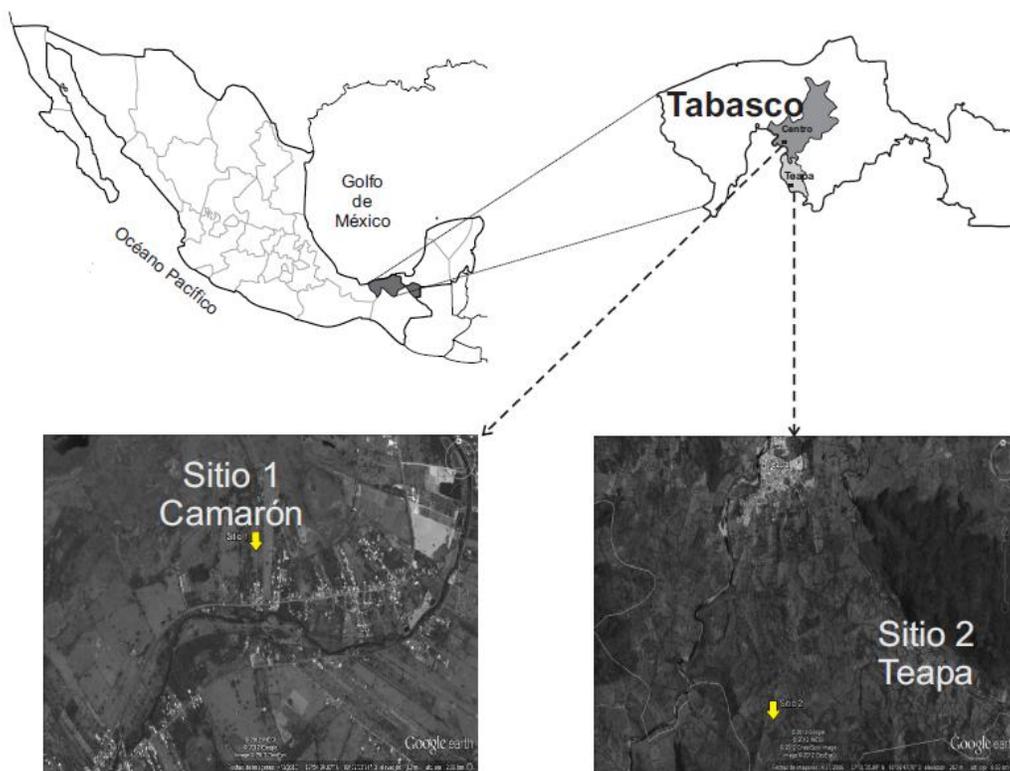


Figura 3.2. Ubicación del campo experimental

3.2 Muestreo y caracterización de los suelos

La recolección y caracterización de los suelos, fue llevada a cabo por *Esperanza Huerta Lwanga*, para el proyecto que lleva por título “Estudio de la fauna del suelo y su efecto en la estructura del suelo”.

La caracterización de los suelos se realizó en El Colegio de la Frontera Sur Unidad Villahermosa, Departamento de Agroecología. Se evaluó granulometría, contenido de nitrógeno y carbono total y pH de los suelos. Además en el laboratorio de Edafología del Instituto de Geología, se determinó humedad y contenido de hierro y aluminio.

Para realizar los experimentos de sorción, degradación y movilidad del pesticida en los suelos, se enviaron al Instituto de Geología dos monolitos no perturbados

de suelo, con dimensiones de 25 x 25 x 30 cm y diez monolitos de 7.5 x 7.5 x 15 cm, que se almacenaron en un cuarto frío a 4 °C hasta su análisis.

3.2.1 Contenido de agua

Para determinar el contenido de agua, se pesaron 5 g de suelo húmedo en un recipiente de aluminio previamente pesado (P_H); la muestra se secó en una estufa a 105 °C, durante 48 horas. Transcurrido el tiempo, el recipiente se colocó en un desecador hasta que alcanzó la temperatura ambiente y se pesó (P_S) la muestra.

El procedimiento de secado y pesado, se realizó hasta obtener peso constante. El contenido de agua se calculó con la siguiente ecuación

$$\text{Contenido de agua}[\%] = \left(\frac{P_H - P_R}{P_S - P_R} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Donde

P_R : peso del recipiente (g)

P_H : peso del recipiente con muestra húmeda (g)

P_S : peso del recipiente y la muestra después de secado (g)

3.2.2. Extracción de hierro y aluminio

Disoluciones y reactivos

- Solución A: Se preparó 1 L de disolución de citrato de sodio 0.24 M y bicarbonato de sodio 0.2 M en agua destilada.
- Solución B: Se preparó 1 L de disolución de sulfato de magnesio 0.1 M en agua destilada.
- Ditionito de sodio en polvo.

Desarrollo del experimento

Las muestras que se utilizaron fueron secadas al aire, tamizadas (< 2 mm) y molidas en mortero de ágata.

Se pesó 1 g de muestra de suelo seco y tamizado en un tubo Falcon. Se consideraron dos blancos y una muestra patrón. Se agregaron 20 mL de la solución A los tubos tapados con vidrio de reloj y se sumergieron en baño María previamente llevado a una temperatura de 75 °C. Se agregó 0.4 g de ditionito de sodio y se mantuvieron los tubos en baño María por 15 minutos. Una vez transcurrido el tiempo, se centrifugaron las muestras a 3000 rpm por 5 minutos, y el sobrenadante se decantó a matraces aforados de 100 mL. Se agregaron nuevamente 20 mL de solución A y 0.4 g de ditionito de sodio al sedimento de los tubos, y se conservaron 15 minutos en baño María. Seguido de esto, se centrifugaron las muestras y se llevó el sobrenadante a los matraces. Se agregaron 10 mL de la solución B, al sedimento; se mezcló con un agitador de vidrio y se centrifugaron las muestras por 5 minutos a 3000 rpm. El sobrenadante se decantó al matraz aforado de 100 mL. Se aforó el matraz de 100 mL con agua destilada.

La determinación de hierro y aluminio en las muestras se llevó a cabo por medio de Espectrofotometría de Absorción Atómica de flama.

3.2.3 pH

Se realizó la medición de pH en matrices distintas: agua destilada y disolución de KCl 1 M, con la finalidad de identificar si los suelos en estudio tenían carga variable.

La relación suelo-solución utilizada fue de 10 g de suelo por 25 mL de agua destilada o disolución de KCl 1 M. Se agitaron las muestras por 24 horas a 120 rpm, antes de realizar la medición.

3.2.4. Carga superficial del suelo

La carga superficial de los suelos fue determinada por medio de la medición del Potencial Zeta. Con la finalidad de determinar el Punto Isoeléctrico, se midió el potencial zeta a diferentes valores de pH, en el rango de pH 2 a 11.

Preparación de disoluciones

Se prepararon disoluciones de CaCl_2 8 mM con los siguientes pH: 2, 4.2, 5.4, 6.6, 7.5, 8 y 11. El pH fue ajustado con disoluciones de HCl y NaOH 2 M.

Desarrollo del experimento

Los suelos fueron secados al aire. Se pesó en un frasco 8 mg de suelo, seguido se añadió 5 mL de la disolución a un determinado pH, a tal suspensión se le aplicó energía ultrasónica para generar una suspensión, con partículas del orden de 2 μm . La relación suelo-solución utilizada fue de 8 mg de suelo por 100 mL de solución.

Con el equipo zetasizer nano ZS90 equipado con un láser de 633 nm, se realizó la medición del potencial zeta. Se utilizó la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski, para transformar los datos de velocidad de migración a valores de potencial zeta. Se asignó al índice de refracción el valor de 2 a la fase dispersa y al índice de refracción del medio, el valor de 1.2.

3.3 Experimentos para evaluar la adsorción y desorción del herbicida en el suelo

El análisis de la capacidad de adsorción y desorción del suelo para 2,4-D y 2,4-DCP, se realizó en sistema batch. A continuación se describen las etapas consideradas.

Preparación de disoluciones estándar

Las isothermas de adsorción, se obtuvieron utilizando cinco concentraciones distintas de 2,4-D y 2,4-DCP, que son 0.1, 2, 5, 12 y 20 ppm y un blanco. Estas disoluciones fueron preparadas a partir la disolución stock del pesticida y su metabolito, y la disolución de CaCl_2 8 mM.

Para la preparación del stock, se pesaron 99.3 mg de 2,4-D y 113.1 mg de 2,4-DCP, se aforó a 50 mL con metanol grado cromatográfico. La concentración de la disolución fue de 1986 ppm de 2,4-D y 2262 ppm de 2,4-DCP.

Para realizar las disoluciones estándar que fueron utilizadas para la isoterma de adsorción de 0.1 y 2 ppm, fue necesario realizar dos diluciones de la disolución stock, de 10 y 397 ppm, en función de la concentración del 2,4-D, aforando estas disoluciones con la solución reconstituyente.

A continuación en la tabla 3.1, se enlistan las disoluciones estándar así como la forma en que fueron preparadas.

Tabla 3.1 Concentración de disoluciones de experimentos en batch

No de tubo	Volumen de stock (mL)	Volumen de CaCl ₂ (mL)	Concentración (ppm)
1	0	20	0.00
2	0.20	19.8	0.10
3	0.10	19.9	1.98
4	0.05	19.95	5.00
5	0.12	19.88	11.90
6	0.20	19.8	19.90

Desarrollo de Experimento en Batch

Los suelos fueron secados al aire y se pasaron por el tamiz de 2 mm. La relación suelo-solución 1:4 (p/v) y el tiempo de equilibrio 24 horas a 25 °C, fueron obtenidos siguiendo la metodología de Candela et al. (2003).

Muestras triplicadas equivalentes a 5 g de suelo en base seca fueron mezcladas con 15 mL de la solución de KCl 8 mM, tal mezcla se dejó en equilibrio en un agitador tipo rotatorio durante 24 horas. Transcurrido el tiempo, se adicionó a la mezcla el volumen de disolución stock y disolución reconstituyente respectivo (tabla 3.1), para llegar a la concentración y volumen final deseado (20 mL). Los tubos se agitaron durante 24 horas a 120 rpm. Transcurrido ese tiempo, se dejaron reposar por otras 24 horas. Se eliminó todo el sobrenadante, el cual se filtró por una membrana de 0.45 µm. Las muestras fueron almacenadas en cuarto frío a 4 °C, hasta su posterior análisis.

Para evaluar la desorción del herbicida del suelo se agregó disolución de cloruro de calcio 8 mM, equivalente al peso del sobrenadante retirado. Nuevamente se dejó en agitación por 24 horas, una vez transcurrido el tiempo, se dejó sedimentar el suelo por 24 horas, para poder retirar el sobrenadante, el cual se filtró con una membrana de 0.45 µm. Las muestras fueron almacenadas en cuarto frío a 4 °C, hasta su análisis.

3.4 Extracción de 2,4-D y 2,4-DCP del suelo

La preparación de la solución extractante y la metodología de extracción de 2,4-D y su principal metabolito en el suelo, se llevó a cabo tomando como referencia la metodología de Ismail et al. (2009).

Preparación de disolución extractante

La relación utilizada, disolvente orgánico:agua fue 4:1 (v/v). Para conservar el 2,4-D en forma molecular, se acidifica las soluciones con ácido acético (85%) hasta llegar a pH 3; posteriormente se ajustó a pH 2.2 con ácido fosfórico (85%).

Metodología de extracción

En tubos de vidrio de 20 mL se pesó un gramo de suelo en base seca por triplicado y se mezcló con 5 mL de disolución extractante. La mezcla se dejó en equilibrio en un agitador tipo rotatorio a 120 rpm y temperatura ambiente durante 4 horas. Transcurrido el tiempo, las muestras se dejaron sedimentar 24 horas. El sobrenadante se filtró por una membrana de 0.45 µm. Las muestras fueron almacenadas en cuarto frío a 4 °C, hasta su análisis.

Se realizaron extracciones por triplicado para las dos muestras de cada uno de los dos sitios de estudio, así como para la división en cinco partes, de las cuatro columnas de suelo al final del experimento de transporte.

3.5 Degradación de 2,4-D

Se realizó la determinación del tiempo de vida media en los cuatro suelos estudiados, con seis repeticiones para cada uno de ellos.

Preparación de disoluciones estándar

- Disolución extractante. Descrita en el apartado 4.4

- Disolución stock. Para la preparación de la disolución stock se pesaron 0.011 g de 2,4-D aforando a 50 mL con agua desionizada; la concentración del stock fue de 220 ppm.
- Disolución estándar. Las disoluciones se prepararon de acuerdo a la humedad de cada muestra, ya que se trabajó con humedad de 40% para todas las muestras, mientras que la cantidad de 2,4-D es la misma en todas. A continuación en la tabla 3.2, se muestra un esquema de los volúmenes aplicados de las disoluciones de 2,4-D 220 ppm y CaCl_2 8 mM, a cada una de las muestras.

Tabla 3.2. Volumen requerido de las disoluciones de 2,4-D y CaCl_2 para preparación de la disolución de cada una de las muestras para el experimento de degradación.

Suelo	Vol. de disol. de 2,4-D 220 ppm (mL)	Vol. de disol. de CaCl_2 8 mM (mL)
C1	1	6.5
C2	1	5.5
C3	1	3.5
C4	1	2

Desarrollo del experimento de degradación, periodo largo

El experimento de degradación del herbicida 2,4-D, se llevó a cabo durante 30 días; la toma de muestra y su posterior tratamiento se realizó cada quinto día.

Se pesaron 25g de suelo, en frascos de vidrio de 250 mL, con tapas metálicas. Enseguida se adicionó la disolución de 2,4-D correspondiente (ver tabla 4.2), hasta obtener una mezcla homogénea. Los frascos se mantuvieron en condiciones de temperatura constante a 25 °C, durante todo el transcurso del experimento.

Al momento de montar los reactores de degradación se realizó la primera toma de alícuota, que se considera como tiempo cero. Los siguientes seis análisis fueron realizados cada cinco días. Para cada uno de ellos se pesó un gramo de suelo en

base seca, en tubos Falcon y se mezcló con 5 mL de la disolución extractante, sólo en el caso del primer análisis se utilizó como disolvente, metanol, los posteriores análisis, se llevaron a cabo con metanol y acetonitrilo. La mezcla se dejó en agitación a 120 rpm durante 4 horas, a temperatura constante (25 °C). Transcurrido el tiempo, las muestras fueron centrifugadas a 12'000 rpm durante 5 minutos. El sobrenadante se filtró por medio de una membrana de 0.45 µm. Las muestras fueron almacenadas en un congelador a -20 °C.

En la figura 3.3 se muestra el procedimiento del experimento de Degradación.

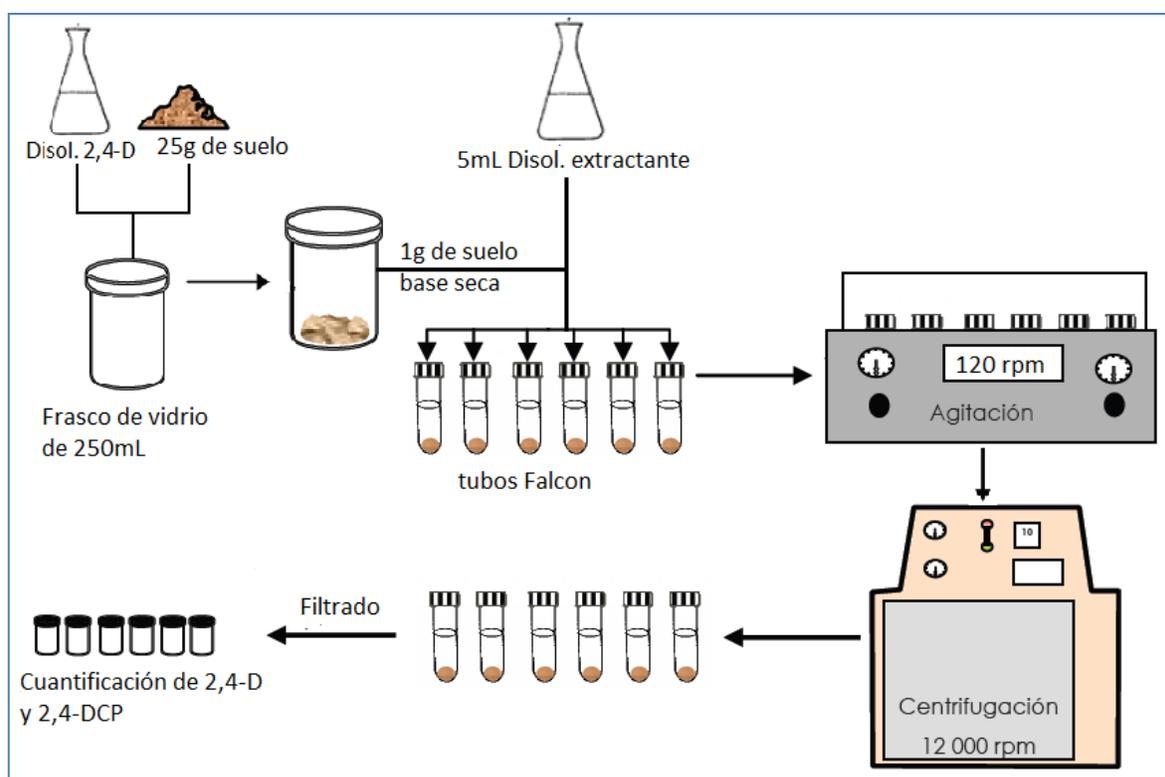


Figura 3.3. Diagrama de flujo para la cuantificación de degradación de 2,4-D en suelo.

Desarrollo del experimento de degradación, periodo corto

El experimento se llevo a cabo de igual manera que el “Experimento de degradación periodo largo”, descrita en el apartado 4.7.2; a diferencia que las tomas de muestra fueron diario por un periodo de 5 días.

3.6 Experimento de transporte de solutos en columnas de suelo intactas

Disoluciones empleadas

- Disolución reconstituyente: se utilizó disolución de CaCl_2 8 mM para mantener la fuerza iónica del suelo.
- Pulso: se utilizó una disolución de CaCl_2 8 mM, como base para preparar una solución de concentración 0.08 M en KBr (como trazador del agua) y 12 mgL^{-1} de 2,4-D.

Columnas intactas de suelo

Para realizar la columna de suelo intacta a partir del monolito, fue necesario humedecer el suelo; hecho ésto, se comenzó a diseñar una columna con las dimensiones necesarias (diámetro y altura), para permitir el paso del cilindro (cilindros de acero inoxidable o acrílico, de 10 cm de diámetro y 15 cm de altura). Ya alcanzadas las dimensiones deseadas, se procedió a introducir la columna de suelo dentro del cilindro. Las columnas fueron almacenadas a 4°C , hasta su uso.

Fueron elaboradas 4 columnas intactas de suelo, dos columnas por cada sitio de estudio, con medidas de 8.5 cm de diámetro interno y 13 cm de longitud. En la figura 3.4 se muestra como ejemplo, una columna de suelo intacta.



Figura 3.4 Columna de suelo intacta

Experimento de desplazamiento

Previo al lanzamiento, la columna se retiró del cuarto frío y se mantuvo a temperatura ambiente por un día. Posteriormente, se pesó la columna y se tomó una muestra de la parte superior, para determinar la humedad gravimétrica del suelo.

La columna de suelo se colocó sobre la base de un simulador de lluvia, manteniendo su orientación vertical del campo. Para evitar la pérdida de suelo de la parte inferior de la columna, definir el tamaño de coloide en suspensión del lixiviado y asegurar un buen contacto entre la base del simulador y el suelo, en la base de la columna se colocó una reja de acero inoxidable sobre la cual se puso un filtro de nitrocelulosa de 0.45 μm de diámetro y arena químicamente pura.

En la parte superior de la columna, se esparcieron granos de arena fina, para evitar que el goteo de la lluvia simulada dañara la superficie del suelo. Se colocó un simulador de lluvia compuesto de un reservorio de 500 mL con nueve agujas de goteo (0.5 mm de diámetro), previamente llenado con la disolución reconstituyente. En la figura 3.5, se muestra la base de la columna con filtro, la parte superior del simulador de lluvia y la columna de suelo intacta en la base del mismo.



Figura 3.5 Base de columna preparada (izquierda), simulador de lluvia (centro) y columna montada en la base y con granos de arena fina en la parte superior (derecha).

Una vez que se montó la columna con el simulador de lluvia, el reservorio se conectó por medio de capilares a un recipiente que contenía la solución reconstituyente, el fluido era bombeado al reservorio, a través de una bomba peristáltica. El fluido de salida de la columna (lixiviado) era transportado desde la base de la columna por la bomba peristáltica. En su camino, el lixiviado pasaba por electrodos de pH, temperatura y conductividad eléctrica, antes de llegar a un colector de fracciones. La información colectada obtenida de los electrodos, era almacenada en un data logger, lo que permitió conocer las variaciones de dichos parámetros a lo largo del experimento. El lixiviado fue finalmente reunido automáticamente, en tubos de ensayo con capacidad de 5 y 10 mL en el recolector de fracciones. Estas muestras se almacenaron en el cuarto frío (4 °C), hasta su posterior análisis.

El equipo fue montado como se muestra en la figura 3.6.

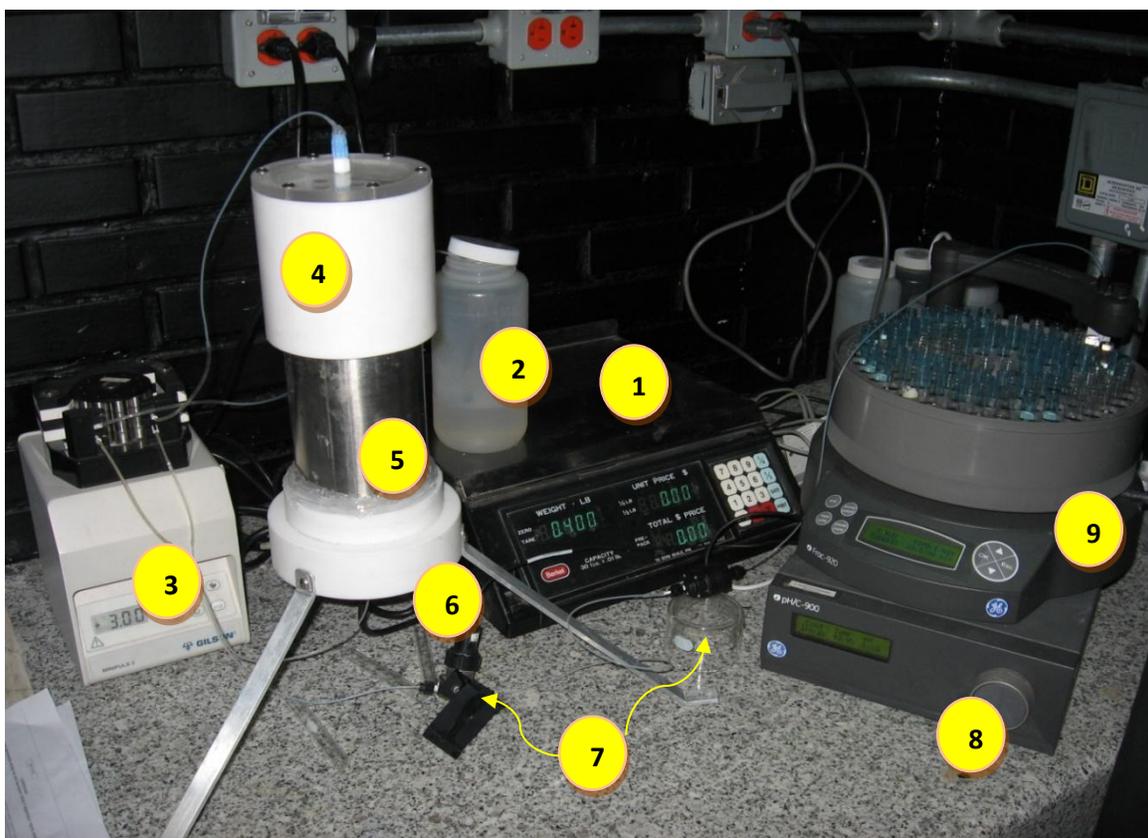


Figura 3.6 Dispositivo experimental: 1) Balanza, 2) Recipiente contenedor de solución aplicada, 3) Bomba peristáltica, 4) Simulador de lluvia, 5) Columna intacta de suelo en cilindro de acero, 6) Base de columna, 7) Electrodo de pH y CE, 8) Monitor de pH y CE y 9) Colector de fracciones.

Desarrollo del experimento

El experimento se llevó a cabo bajo régimen de no saturación, por lo que el flujo con el que se trabajó fue inferior al valor consultado en tablas de conductividad hidráulica, en función de la textura de suelo de cada muestra.

En un principio, la solución que se aplicó a la columna, fue de CaCl_2 8 mM, hasta que la columna alcanzó régimen permanente: flujo de entrada y salida de la columna, pH y conductividad eléctrica del lixiviado y también el contenido de humedad del suelo, permanecieron constantes. Una vez que se alcanzó esta condición, se aplicó el pulso (solución compuesta por el herbicida en estudio y el trazador del agua), se cambió la solución del reservorio y se pesó la columna. Dicha solución se aplicó por lo menos, medio volumen de poro, el cual se obtuvo del producto del volumen total de la columna y la humedad volumétrica del suelo.

Transcurrido el tiempo, se cambió nuevamente la solución, por la solución de CaCl_2 8 mM, con la que se continuó aplicando hasta que el valor de CE, permaneció constante y similar al valor del régimen permanente.

A partir del valor de la constante de adsorción K_d obtenida del experimento en batch, se determinó el tiempo experimental del desplazamiento en columna, para cada una de las columnas. Una vez finalizado este tiempo, la columna fue desmontada del simulador, pesada y almacenada en el cuarto frío (4°C).

Análisis del trazador del agua

Se analizó la concentración de bromuro en el lixiviado, por medio de la técnica instrumental de conductimetría, utilizando un electrodo específico de bromuro (Orion ion plus Sure - Flow).

3.7 Cuantificación de 2,4-D y 2,4-DCP

La cuantificación de 2,4-D y su principal metabolito, se realizó por Cromatografía de Líquidos de alta resolución (HPLC). Se utilizó un módulo de separación Waters® 1500, equipado con una bomba binaria Waters® 1525, un detector UV-DAD Waters® 2998 ajustado a 225 nm, automuestreador Waters® 717 plus, una columna Grace Davison® C₁₈ (100 mm x 4.6 mm, 3 µm de tamaño de partícula). Las condiciones cromatográficas de medición fueron: sistema de bombeo isocrático de seis minutos con flujo de 1 mL/min, volumen de inyección de 10 µL, fase móvil de 40% buffer (H₂PO₄ / H₃PO₄) / 60% AcCN, temperatura ambiente. El tiempo de retención del 2,4-D fue de 5.7 minutos y del 2,4-DCP de 7.2 minutos.

El desarrollo la metodología para la determinación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético y 2,4-diclorofenol, se llevó a cabo en el Instituto de Geología en el laboratorio de agua, a cargo de la Dra. Olivia Zamora Martínez, en el proyecto que lleva por título “Desarrollo y validación de una metodología para la determinación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético y 2,4-diclorofenol en muestras ambientales por medio de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución-UV-DAD”.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Propiedades físico-químicas de los suelos en estudio

A continuación se presentan los valores obtenidos de las propiedades físicas y químicas de los suelos en estudio (tabla 4.1).

Tabla 4.1. Propiedades físicas y químicas de los suelos

	Suelo 1	Suelo 2	Suelo 3	Suelo 4
Sitio	Centro		Teapa	
Tipo de Suelo	Fluvisol	Fluvisol	Vertisol	Vertisol
Clase textural	Arcilla	Arcilla	Franco arcillo arenosa	Arcilla
% Arcilla ($> 2 \mu\text{m}$)	65	64	32	49
% Limo ($50\mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$)	31	30	21	21
% Arena ($2\text{mm} - 50\mu\text{m}$)	4	6	47	30
% Carbono total	2.23	1.53	1.29	2.42
% Nitrógeno total	0.18	0.23	0.24	0.16
pH agua (1:4)	6.9	5.9	6.1	6.0
pH KCl 1M (1:4)	5.3	5.2	4.6	5.2
ΔpH (pH KCl – pH H_2O)	-1.6	-0.7	-1.5	-0.8
Aluminio (mg g^{-1})	0.5	0.4	0.5	1.1
Hierro (mg g^{-1})	3.9	4.2	4.1	5.4

La clasificación de los suelos se realizó en el Colegio de la Frontera Sur Unidad Villahermosa por la investigadora Esperanza Huerta Lwanga, para dicho grupo de trabajo los suelos de los sitios Centro y Teapa son fluvisol y vertisol, respectivamente.

Clase textural

La clase textural de los suelos se estableció con base al triángulo de texturas (figura 2.5) a partir de la proporción de las fracciones de limo, arena y arcilla. Los suelos 1, 2 y 4 fueron clasificados como arcillosos y el suelo 3, franco arcillo arenoso. Cabe mencionar que la cantidad de arcilla es apreciable en las muestras, alrededor del 64% para los suelos del sitio Centro y 40% para el sitio Teapa.

Carbono y Nitrógeno total

A partir del valor del carbono total se puede obtener indirectamente una estimación del contenido de materia orgánica, al utilizar el factor de 1.742, asumiendo que la materia orgánica tiene 58% de carbono orgánico.

Con base en los criterios de clasificación de la norma oficial mexicana NOM-021-RECNAT-2000, tabla 4.2, se concluye que los suelos 1 y 4 tienen contenido medio de materia orgánica, mientras que el 2 y 3 están clasificados como bajo. Por otro lado, los cuatro suelos cuentan con un alto contenido de nitrógeno de acuerdo a lo establecido en la norma mencionada.

Tabla 4.2. Criterios de evaluación de un suelo con base en el contenido de Materia orgánica y Nitrógeno (NOM-021-RECNAT-2000).

Clase	Materia Orgánica %	Nitrógeno total %
Muy bajo	< 0.5	< 0.05
Bajo	0.6 – 1.5	0.05 - 0.10
Medio	1.6 – 3.5	0.10 – 0.15
Alto	3.6 – 6.0	0.15 – 0.25
Muy alto	> 6.0	> 0.25

pH

De acuerdo a la norma NOM-021-RECNAT-2000, el valor de pH obtenido del suelo 1 indica que se trata de un suelo neutro. Por otro lado los suelos 2, 3 y 4 se clasifican como moderadamente ácidos.

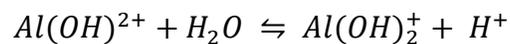
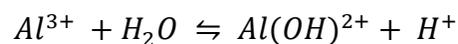
Tabla 4.3. Criterios de evaluación de un suelo con respecto a su pH (NOM-021-RECNAT-2000).

Categoría	Valor de pH
Fuertemente ácido	< 5.0
Moderadamente ácido	5.1 - 6.5
Neutro	6.6 - 7.3
Medianamente alcalino	7.4 - 8.5
Fuertemente alcalino	8.5

También se determinó el pH de los suelos en solución de cloruro de potasio, para obtener un indicativo de la carga superficial del suelo.

Se observa una disminución de pH en la disolución de cloruro de potasio, respecto al que fue determinado en agua; debida a que los cationes como Al^{3+} e H_3O^+ fijados en la superficie del material arcilloso y/o materia orgánica se intercambian por el potasio de la disolución. De este modo, la lectura de pH en cloruro de potasio, representa la concentración de protones procedentes del material del suelo y los que se generan por la hidrólisis del aluminio.

A continuación se presentan las reacciones de hidrólisis del aluminio que generan iones H_3O^+ . Las especies $Al(OH)^{2+}$ y $Al(OH)_2^+$ predominan en suelos con pH 5 – 6, que es el pH de las muestras.



El valor de la diferencia de pH KCl – pH H_2O (ΔpH) proporciona un indicativo del signo y la magnitud de la carga superficial del suelo. De acuerdo a Uehara and Gillman (1981), un valor de ΔpH positivo, cero o no menor a -0.35, generalmente indica un suelo con carga variable. Con base en este criterio, se puede decir que los suelos en estudio no son de carga variable.

Contenido de hierro y aluminio

El contenido de aluminio y hierro en los suelos 1, 2 y 3 es similar, alrededor de 0.5 y 4 mg por gramo de suelo, respectivamente. Mientras que en la muestra 4 tiene cantidades mayores que el resto.

Punto de carga cero – Potencial zeta

En el rango de pH en el que se trabajó (2 a 10), se determinó el potencial zeta como un indicativo de la carga de la superficie de los coloides del suelo. En la figura 4.1 se observa que a medida que el pH disminuye, el valor del potencial zeta aumenta, tendencia que se presenta en los cuatro suelos.

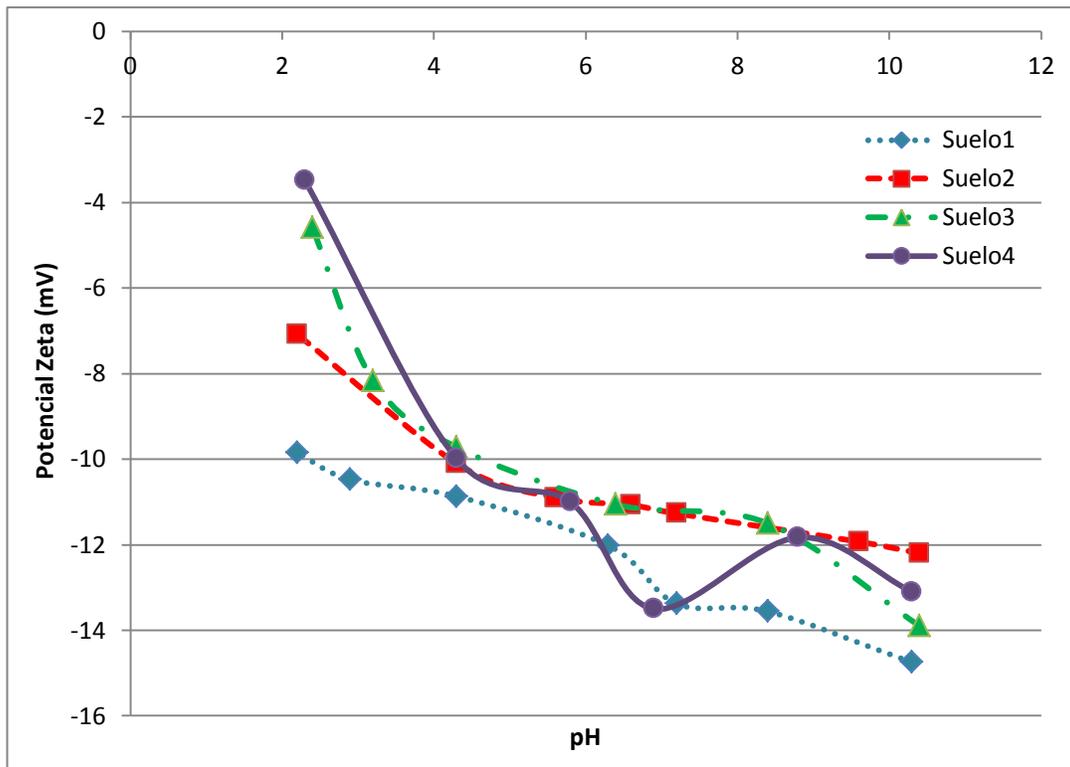


Figura 4.1. Gráficas de potencial zeta en función del pH de la suspensión de las cuatro muestras de suelo.

Los valores que obtuvimos del potencial zeta para las cuatro muestras de suelo fueron negativos, por lo que dentro del rango de pH que se midió no fue posible determinar el valor de pH en el cual la carga neta de la superficie de los coloides

es cero, es decir, el pH_{PCC} . En la figura 4.1, se observa que a menor pH, el valor de la carga aumenta. Radovic et al. (2000), indica que cuando el pH de la solución es menor que el pH_{PCC} (pH de punto de carga cero), la carga total será positiva, mientras que si el pH de la solución es mayor que el pH_{PCC} , la superficie estará cargada negativamente; con base en lo anterior podemos concluir que el pH_{PCC} está por debajo de pH 2 y que la carga neta es negativa para las cuatro muestras de suelo.

Por otro lado, se observa que el suelo 4, que es el que cuenta con mayor contenido de aluminio y hierro, la variación del potencial zeta es mayor que en el resto de las muestras, mientras que ocurre el caso contrario para el suelo 1, donde la variación del potencial zeta es mínimo (2 unidades) y su contenido de hierro y aluminio es el menor que las demás muestras. Por lo tanto, existe una correlación positiva de la variación de la carga superficial con el contenido de aluminio y hierro.

4.2 Isotermas de adsorción y desorción

Las isotermas se elaboraron con los tres modelos descritos con anterioridad, que son, lineal, de Freundlich y de Langmuir. Los mejores factores de correlación, fueron obtenidos principalmente con el modelo lineal y en algunos casos con el de Freundlich; dichas isotermas de adsorción y desorción para los dos compuestos en estudio se presentan en las figuras 4.2, 4.3, 4.4 y 4.5.

En diferentes estudios se ha reportado que la adsorción-desorción de 2,4-D en suelos sigue el modelo lineal, Barriuso et al. (1992); Dubus et al. (2001), Reddy and Gambrell (1987) y Spark and Swift(2002); y el de Freundlich, Sameni et al. (2011), y Baskaran et al. (1995). Los resultados obtenidos se discuten por separado para cada suelo.

Suelo 1

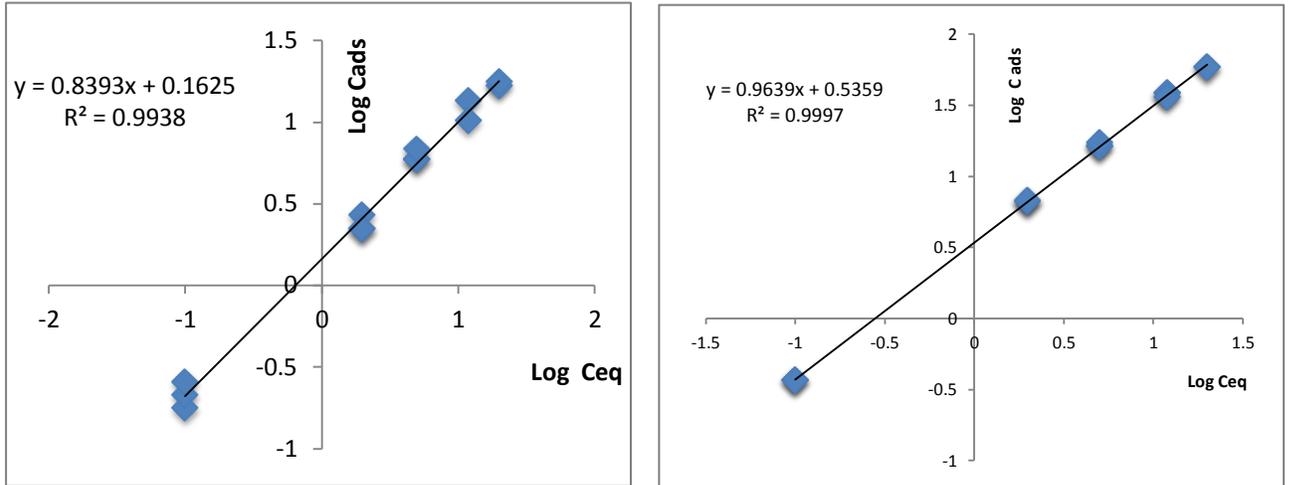


Figura 4.2. Isothermas de adsorción de 2,4-D (izquierda) y de 2,4-DCP (derecha); descritas con el modelo de Freundlich, correspondientes al suelo 1.

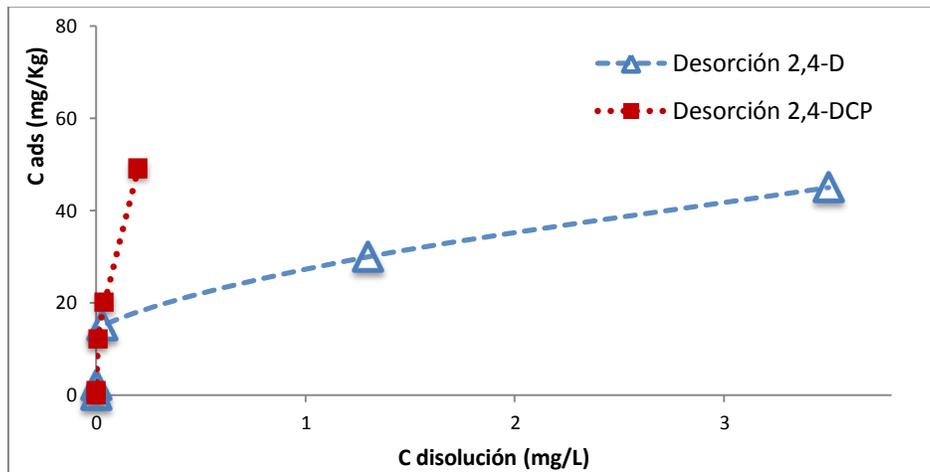


Figura 4.3. Isothermas de desorción de 2,4-D (triángulos huecos) y de 2,4-DCP (cuadrados).

Las isothermas de adsorción del 2,4-D y 2,4-DC del suelo 1, se ajustaron mejor al modelo de Freundlich. El valor de la constante de Freundlich, N_F , fue de 1.16 y 1.04 para el pesticida y su metabolito, respectivamente. El valor de dicho parámetro indica el incremento de la tasa de adsorción con la concentración del soluto, (Bekbölet et al., 1998). Con el resultado observado, se puede decir que las isothermas de adsorción de los dos compuestos tienden a la linealidad, ya que el valor de N_F , es muy cercano a la unidad (Rao and Davidson, 1978).

En la figura 4.3, se observa que la forma de la curva de la isoterma de desorción de los dos compuestos, se clasifica como una isoterma tipo H; la cual es indicativa de gran afinidad entre el soluto y el adsorbente. Sin embargo de los resultados obtenidos en la desorción no fue posible ajustarlas a un modelo.

Suelo 2

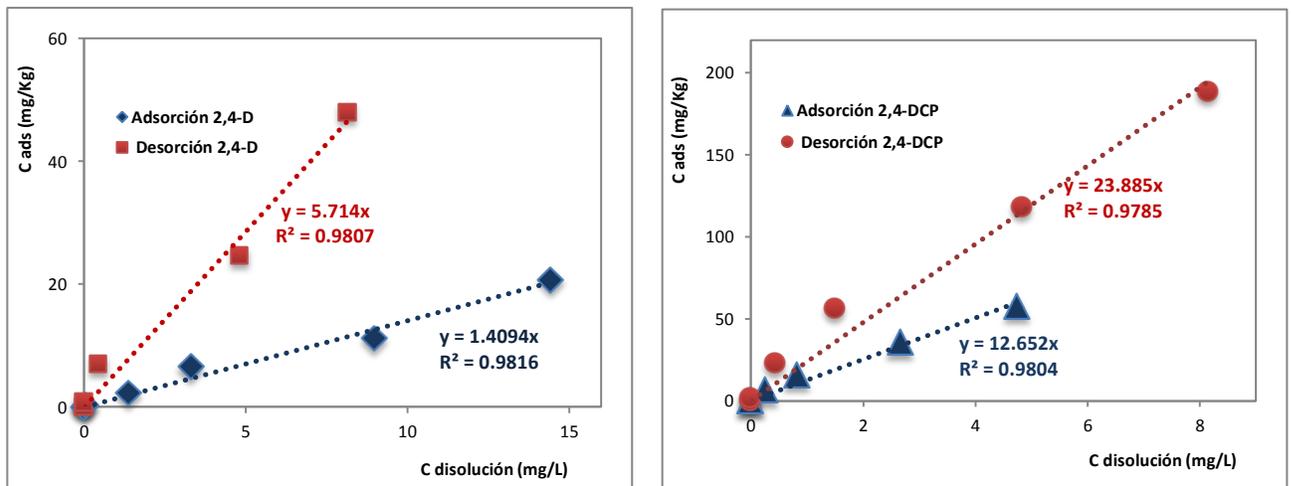


Figura 4.4. Isothermas de adsorción (rombos/triángulos) y desorción (cuadrados/círculos); a la izquierda 2,4-D y a la derecha 2,4-DCP, correspondientes al suelo 2.

De acuerdo a la forma de las curvas que describen las isothermas de adsorción-desorción del 2,4-D y su metabolito en el suelo 2, figura 4.4, se clasifican como isothermas tipo C ó de reparto constante (lineales), la cual indica que se mantiene en equilibrio la masa del soluto en la solución acuosa y la masa del soluto adsorbida en la matriz sólida.

Suelo 3

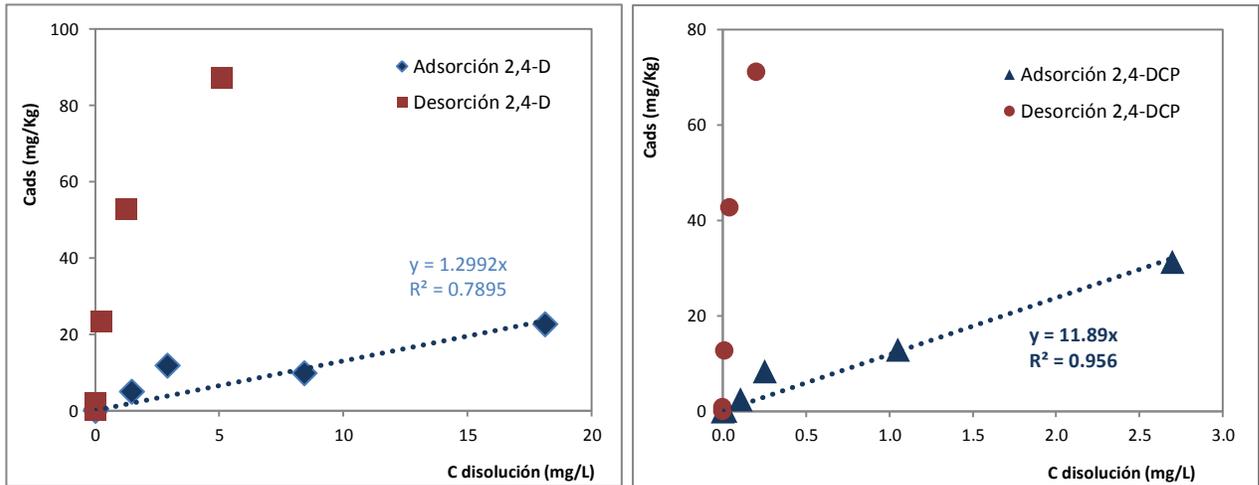


Figura 4.5. Isothermas de adsorción (rombos/triángulos) y desorción (cuadrados/círculos); a la izquierda 2,4-D y a la derecha 2,4-DCP, correspondientes al suelo 3.

En la figura 4.5, se observa que las curvas que describen las isothermas de adsorción del 2,4-D y 2,4-DCP, correspondientes al suelo 3, siguen una tendencia lineal, por lo que las describe la isoterma tipo C. Sin embargo, las isothermas de desorción son tipo H, donde el adsorbente (suelo) tiene gran afinidad por el adsorbato (2,4-D y su metabolito) y en concentraciones bajas (en este caso de 0.15 a 5.2 ppm) la desorción es nula, por lo que se puede decir que al herbicida tiende a estar en la fracción sólida que en la líquida. No fue posible ajustarlas las isothermas de desorción a un modelo.

Suelo 4

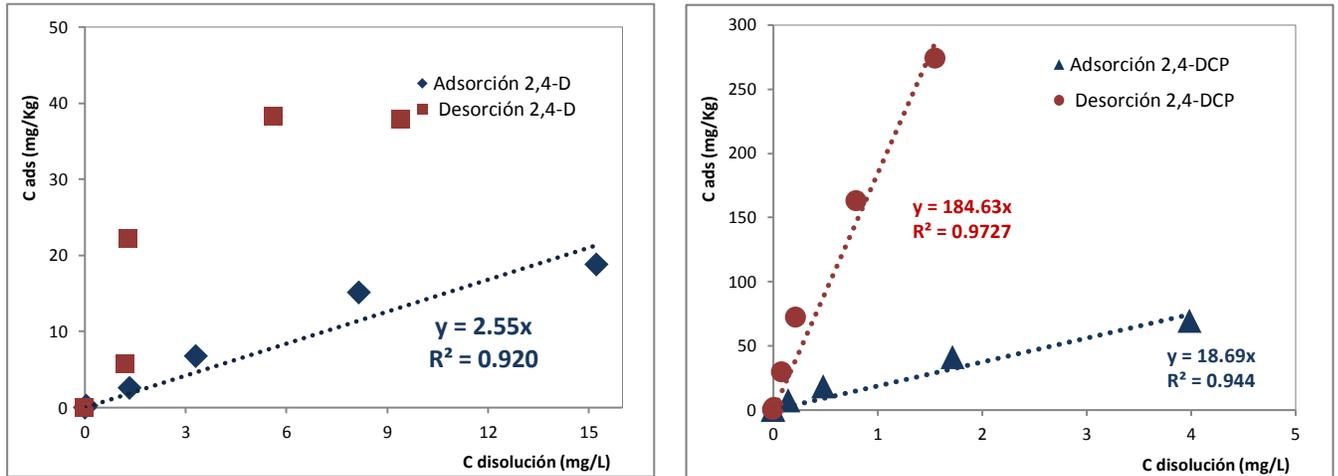


Figura 4.6. Isothermas de adsorción (rombos/triángulos) y desorción (cuadrados/círculos); a la izquierda 2,4-D y a la derecha 2,4-DCP, correspondientes al suelo 4.

En la figura 4.6, se puede observar que las isothermas de adsorción del 2,4-D y 2,4-DCP y la de desorción del 2,4-diclorofenol son lineales. Por otro lado, se observa que la tendencia que describe la isoterma de desorción del pesticida es la tipo L, a medida que transcurre la adsorción aumenta la dificultad para que las moléculas de soluto encuentren sitios de adsorción vacantes y cuando alcanza un máximo, se mantiene en ese valor independientemente de la concentración inicial.

En las figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6, se observa que la desorción es mayor que la adsorción, para los dos compuestos en estudio. Si tomamos como ejemplo el caso del suelo 2, ya que fue en el único en el que se obtuvieron los valores de K_d de desorción de los compuestos, la desorción es 4 veces mayor que la adsorción para el 2,4-D y 1.8, en el caso del 2,4-DCP. Con base en esto, se concluye que los compuestos se adsorben poco en el suelo, pero la adsorción es fuerte (Ismail et al. 2009).

En las isothermas se observa histéresis, lo que significa que los procesos de adsorción y desorción siguen diferentes rutas en el suelo (Poggi-Varaldo, 2002).

Tabla 4.4. Valores de Kd de adsorción/desorción, coeficiente de Freundlich y r^2 obtenidos para cada uno de los suelos evaluados con 2,4-D

Suelo	2,4-D				
	Adsorción			Desorción	
	Kd / K _F	N _F	r ²	Kd	r ²
1	1.47	1.16	0.993	---	---
2	1.41	---	0.981	5.89	0.913
3	1.30	---	0.789	---	---
4	2.55	---	0.936	---	---

Tabla 4.5. Valores de Kd de adsorción/desorción y r^2 obtenidos para cada uno de los suelos evaluados con 2,4-DCP

Suelo	2,4-DCP				
	Adsorción			Desorción	
	Kd / K _F	n _F	r ²	Kd	r ²
1	3.43	1.04	0.999	---	---
2	12.65	---	0.980	23.88	0.978
3	11.89	---	0.956	---	---
4	18.69	---	0.944	184.60	0.972

Por otro lado, en las tablas 4.4 y 4.5, se observa que los valores de los coeficientes de distribución del metabolito, son mucho más altos que los del pesticida, varía de 2 hasta 16 unidades, en el caso de los suelos 1 y 4, respectivamente. Lo que significa, que los cuatro suelos presentan mayor afinidad por el 2,4-diclorofenol que por el 2,4-D. Este hecho, se puede asociar a la diferencia estructural que presentan estas dos moléculas; Dubus et al (2001) reporta que el valor del pKa del 2,4-D es de 2.6 y Cea L. (2006) reporta que el pKa de 2,4-DCP es de 7.8. Es decir el pesticida y su metabolito, se encontrarán en forma molecular con valores de pH menores que del pKa (2.6 y 7.8, respectivamente). Por lo que dentro del rango de pH de los suelos, en el que se realizó el experimento Batch, de pH 6 a 7, el 2,4-D se encontraba en forma aniónica mientras el fenol se encontraba en forma molecular. En la figura 4.7, se muestran las moléculas del 2,4-D y del 2,4-diclorofenol en la forma en que se encontraban, bajo las condiciones en las que se realizó el experimento.

Como resultado de que el pesticida se encuentre en forma aniónica, presenta un bajo grado de adsorción, tanto en la materia orgánica como en la arcilla, debido a la repulsión electroestática entre el 2,4-D anión y la carga negativa de las partículas del suelos, con base en los resultados obtenidos en el análisis de la carga superficial.

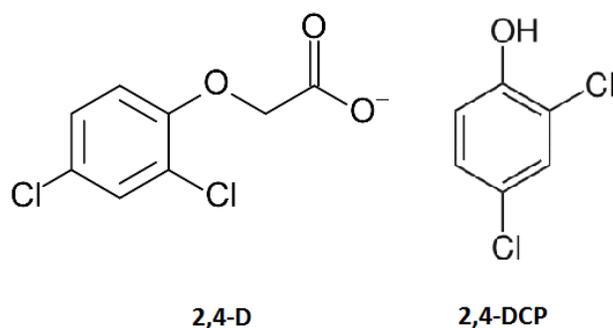


Figura 4.7. Estructura del 2,4-D y su metabolito, 2,4-DCP.

Se analizó la adsorción de los compuestos con base en el contenido de materia orgánica. En los suelos del sitio Centro se observó que la MO se correlaciona de manera negativa con la adsorción, ya que el suelo 1 tiene 1.2% más de materia orgánica, pero los coeficientes de distribución son similares en el caso del pesticida, $K_{d\ 2,4-D} = 1.47$ y 1.41 ; mientras que para el metabolito, se observa una gran diferencia $K_{d\ 2,4-DCP} = 3.4$ y 12.6 para los suelos 1 y 2, respectivamente. Los suelos del sitio Teapa, muestran una correlación positiva, $K_{d\ 2,4-D} = 1.47$ y 1.41 y $K_{d\ 2,4-DCP} = 3.4$ y 12.6 para los suelos 3 y 4.

Diferentes estudios se han realizado para determinar las propiedades del suelo que intervienen en la adsorción de 2,4-D; Ismail et al. (2009), Reddy and Gambrell (1987), Boivin et al. (2005), han encontrado que la adsorción de 2,4-D en suelos se encuentra positivamente correlacionada con el contenido de materia orgánica del suelo, debido a interacciones hidrófobas y a la presencia de grupos funcionales como -OH, -CONH, -NHR, -NH₂, y -COOH (Brady, 1990 mencionado en Ismail et al. 2009). Autores como Barriuso et al. (1992) coinciden que el contenido de materia orgánica está positivamente correlacionado con la adsorción,

pero el autor indica que esta correlación se debe al contenido de óxidos de hierro y aluminio presentes en la MO, ya que es improbable que la sorción de este pesticida involucre pocas cargas positivas de grupos funcionales orgánicos como un mecanismo significativo (Dubis et al. 2001).

Con ese antecedente, en el presente trabajo se propone que el contenido de materia orgánica influye de manera sobre negativa la adsorción del pesticida y su metabolito en suelos del sitio Centro (1 y 2), debido a que la carga negativa neta de la MO neutraliza la carga positiva de los óxidos de hierro y aluminio (Barriuso et al. 1992). Pero en el caso de los suelos del sitio de Teapa (3 y 4), la adsorción muestra correlación positiva con dicho parámetro, por lo que la materia orgánica es un indicativo de la influencia en la movilidad del pesticida en el sitio Teapa.

Comparando los valores de K_d con el contenido de hierro y aluminio se observa una correlación positiva, ya que los suelos 2 y 3 tienen concentraciones similares de estos elementos, alrededor de 0.4 y 4.1, respectivamente, así mismo los coeficientes de distribución también son similares, $K_{d,2,4-D} = 1.41$ y 1.30 y $K_{d,2,4-DCP} = 12.6$ y 11.9 . Mientras que el suelo 1, se obtuvo un bajo valor del coeficiente de distribución, $K_{d,2,4-DCP} = 3.4$, pero también el contenido de hierro es el más bajo respecto al resto de las muestras (3.9 mg g^{-1}). En el suelo 4, el que mayor contenido de hierro y aluminio tiene (5.4 y 1.1, respectivamente), se obtuvieron los coeficientes de distribución para 2,4-D y 2,4-DCP, más altos, 2.55 y 18.69.

Dicho comportamiento se debe a que la molécula de 2,4-D, como ya se mencionó con anterioridad, se encuentra en forma de anión bajo las condiciones de trabajo. Por lo que su adsorción involucra interacciones con cargas positivas en el suelo, intercambio iónico y también fuerzas de van der Waals. En estos suelos, las cargas positivas son generadas por los óxidos de hierro y aluminio. Similar a este resultado, Hiradate et al. (2007) encontró que la adsorción de 2,4-D por un Andosol, es regulada por la reacción de intercambio de ligante en la cual los

hidróxidos de hierro y aluminio con superficie activa fueron reemplazados por el grupo carboxílico del 2,4-D.

En resumen podemos decir que el componente principal para la adsorción en los cuatros suelos en estudio son los óxidos de hierro y aluminio, por lo que el proceso se debe a interacciones aniónicas, entre dichos elementos que se encuentran en la superficie de la materia orgánica y/o arcillas y los dos compuestos en estudio.

Respecto al metabolito, con base a los resultados obtenidos de la adsorción del 2,4-DCP, se llega a la conclusión de que la adsorción está positivamente correlacionada principalmente con el contenido de hierro, lo cual ya se ha indicado en otros estudios como Kung and McBride, 1991 mencionado en Cea, 2006.

Otro de los factores determinantes que se ha estudiado en la adsorción de 2,4-D es el pH, el cual se ha reportado que está positivamente correlacionado con la adsorción del 2,4-D (Reddy and Gambrell, 1987). En el presente trabajo no se encontró alguna correlación entre el pH y la adsorción del pesticida y/o su metabolito, ya que la diferencia de valores de pH no fue significativa en las muestras en estudio.

4.3 Extracción de 2,4-D y 2,4-DCP del suelo

A partir de los valores obtenidos (tabla 4.6), se observa que la extracción del 2,4-D, es más eficiente con metanol que con el acetonitrilo, 29 y 22%, respectivamente. Mientras que en la extracción del 2,4-DCP, el % de recuperación fue de 6.5% con acetonitrilo y 0.8% con metanol. Dicho comportamiento se puede deber a la solubilidad de los compuestos en cada uno de los disolventes orgánicos utilizados. Desafortunadamente, no se encontró reportado en literatura la solubilidad del pesticida o de su metabolito, en dichos disolventes. El único dato encontrado fue que el 2,4-D es muy soluble en alcoholes y acetona, para tener

como referencia un valor, se encontró reportado la solubilidad del 2,4-D en etanol al 95% es de 100 mg / 100 mL (INECC).

Se concluye que la recuperación del 2,4-D es mejor con el metanol y para el 2,4-DCP con el acetonitrilo.

Tabla 4.6 Recuperación de extracción de 2,4-D y 2,4-DCP de suelos con metanol y acetonitrilo acidificado.

Suelo	2,4-D		2,4-DCP	
	Metanol	AcCN	Metanol	AcCN
1	31.4	25.5	0.4	5.1
2	27.3	18.1	0.6	7.8
3	28.7	25.0	0.7	6.5
4	27.8	21.7	1.6	7.3

La baja eficiencia de la recuperación se debe a que, a diferencia de la metodología en la que se basó el procedimiento de extracción de esta tesis (Ismail et al., 2009) las muestras estaban 4 veces más diluidas, ya que no se contó con el equipo necesario para concentrar las muestras.

4.4 Degradación de 2,4-D

Para describir la cinética de degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético se utilizó el modelo de orden cero, debido a que con dicho modelo se obtuvieron mejores factores de correlación. En la figura 4.8 se muestra la gráfica de la cinética de degradación del 2,4-D.

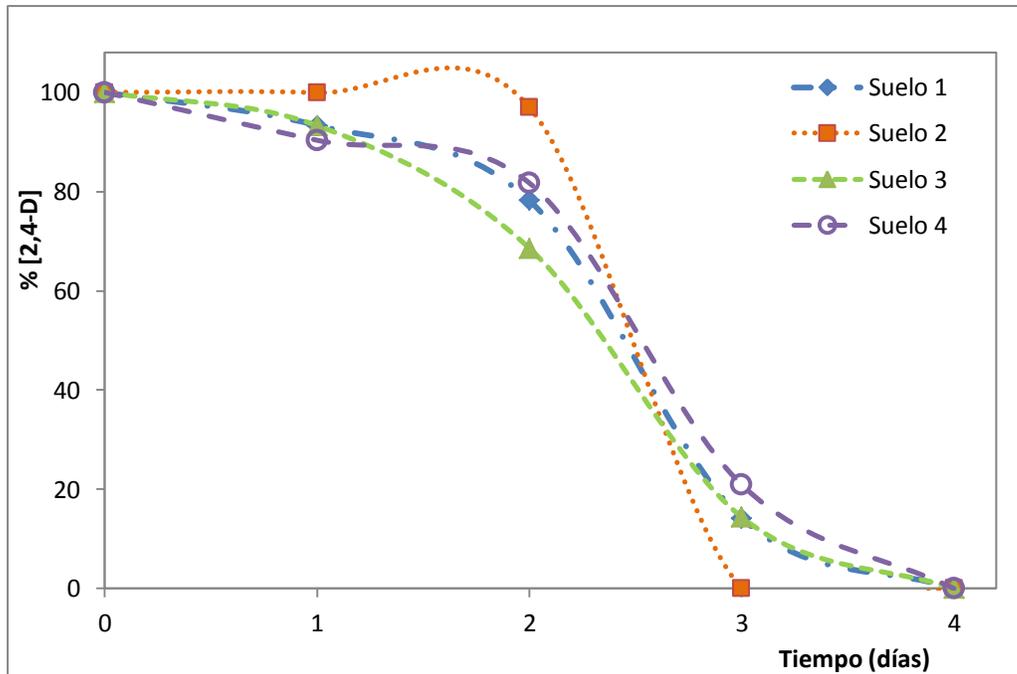


Figura 4.8. Cinética de degradación de 2,4-D.

En general se observa una lenta degradación en el primer día, debido a la adaptación de los microorganismos, es probable que en este periodo los microorganismos hayan inducido enzimas para la degradación del contaminante (Guillén, 2001).

En la figura 4.8 se observa que la degradación del pesticida del día 2 al 3, es la fase rápida del proceso de degradación; dicho comportamiento, se puede observar con mayor facilidad en la grafica del suelo 2, ya que hasta el día 2 se había degradado un 33% del pesticida y al tercer día se degradó totalmente. La degradación del 2,4-D fue total al cuarto día de incubación, en los cuatro suelos.

El tiempo de vida media y la constante de velocidad se calculó de acuerdo a las ecuaciones 2.12 y 2.13 descritas en el apartado 2.9.4. A excepción del suelo 2, se utilizaron los resultados de la extracción con metanol para realizar el modelo. En la tabla 4.7, se describen los valores del tiempo de vida media y la constante de velocidad del pesticida.

Tabla 4.7 Tiempos de vida media y constantes de velocidad para cada uno de los suelos en estudio.

Suelo	Tiempo de vida media $t_{1/2}$ [d]	Constante de velocidad [d^{-1}]
1	2.02	8.75
2	1.88	6.70
3	1.96	7.83
4	2.09	8.29

Los tiempos de vida media del 2,4-D, obtenidos experimentalmente son muy cortos, alrededor de dos días; como resultado, el compuesto se degrada rápidamente en los suelos en estudio. Guillen, 2001 reporta que el tiempo de vida media para el 2,4-D en un vertisol es de 1.4 en suelos húmedos. Mientras que Lui et al. 1981, reporta valores que van de 1.8 a 3.1 días. Por lo tanto los resultados obtenidos son similares a los que se ha reportado anteriormente.

El tiempo de vida media, está correlacionado con el contenido de carbono y nitrógeno debido a que la presencia de microorganismos es proporcional al contenido de dichos elementos y a su vez los microorganismos están correlacionados con la degradación de compuestos orgánicos (Liu et al. 1981).

Se observa que la relación carbono/nitrógeno, no influye de manera significativa en la degradación del pesticida, ya que la relación C/N de los suelos 2 y 3 es de alrededor de 6 y el $t_{1/2}$ es 1.9 días, mientras que en los suelos 1 y 4, la relación C/N es de 14 y su tiempo de vida media es de alrededor de 2.05 días. Prado (2006) indica que con una relación C/N < 20, resulta en una mineralización neta. Con base en lo que nos indica dicho autor, el 2,4-D se mineralizará en los suelos en estudio.

4.5 Experimento de transporte de solutos en columnas intactas de suelo

El experimento se llevó a cabo bajo régimen permanente de flujo de agua y condiciones de no saturación, por lo que el flujo se estableció por debajo de los

valores teóricos de conductividad hidráulica, con base en la textura de cada uno de los suelos, los valores se muestran en la tabla 4.8.

Tabla 4.8. Valores orientativos de conductividad hidráulica en suelos con diferentes texturas, Foth, (1990).

Clase textural	Ks (cm h⁻¹)
Arcilla	0.06
Franco arcillo limoso	0.15

En la tabla 4.9 se describen las condiciones en las cuales se llevó a cabo el experimento de transporte de solutos en columnas de suelo.

Tabla 4.9. Parámetros experimentales de las columnas de suelo. Donde ρ es densidad, θ representa la humedad y v , la velocidad.

Columna de suelo	ρ (g/cm³)	Flujo (cm³/min)	Número de Darcy (cm/min)	θ (cm³cm⁻³)	Pulso (V_o)	v(cm/min)
1	1.00	0.048	0.0008	0.57	0.47	0.0013
2	1.15	0.059	0.0009	0.47	0.39	0.0020
3	1.15	0.189	0.0030	0.54	0.34	0.0055
4	1.18	0.108	0.0017	0.51	0.88	0.0033

Se obtuvieron gráficos de la concentración de los solutos aplicados (2,4-D y Bromuro) en los lixiviados de la columna, versus el tiempo experimental, a esto se le conoce como curvas de elusión. La concentración de cada lixiviado (C) fue dividida entre la concentración de la solución aplicada en la parte alta de la columna (Pulso, C_o). Así mismo, el tiempo experimental (tiempo que duró el experimento y el tiempo de salida de cada muestra de lixiviado de la columna), se dividió entre el tiempo equivalente a un volumen de poro, con base en el flujo de agua aplicado en cada columna (cm³/min, tabla 4.9). Un volumen de poro es la cantidad de agua existente dentro de la columna de suelo, es decir, el resultado de multiplicar el volumen total de la columna (área x longitud) por el contenido de

humedad volumétrica del suelo ($\text{cm}^3\text{agua}/\text{cm}^3$ suelo). De tal forma que para evaluar y modelar el transporte de los solutos (bromuro y 2,4-D) a través de la columna, y poder comparar el comportamiento entre columnas, se construyeron las curvas de elusión adimensionales, que se obtuvieron al graficar la concentración relativa de cada lixiviado (C/C_0) versus el tiempo experimental relativo a un volumen de poro, dichas curvas se presentan en las figuras 4.10, 4.11 y 4.12.

En los experimentos de transporte de 2,4-D en columnas de suelo se utilizó el bromuro como trazador del movimiento del agua. El interés de evaluar el movimiento del agua se debe a que antes de evaluar el movimiento de un soluto que reacciona con la matriz de suelo (en nuestro caso es el herbicida 2,4-D), es necesario conocer el efecto de la estructura del suelo en el movimiento de solutos, y para conseguir esto se utiliza un soluto inerte, es decir, que no reaccione con la matriz de suelo (en nuestro caso es el bromuro). En las columnas correspondientes a los suelos 1, 2 y 3, el movimiento del agua ocurrió en equilibrio físico, lo cual significa que el agua “visitó” todos los poros del suelo; mientras que en la columna del suelo 4, el movimiento del agua ocurrió en no equilibrio físico. En este último caso la fracción de poros, que no visitó el agua fue del 10% (Tabla 4.10, parámetro θ_m/θ). Si el movimiento del agua ocurre en equilibrio físico se obtienen curvas de elusión simétricas (Figura 4.9); mientras que si el movimiento del agua ocurre en no equilibrio físico, se obtienen curvas de elusión asimétricas y con la salida anticipada (antes de un volumen de poro después de su aplicación), como en la Figura 4.11.

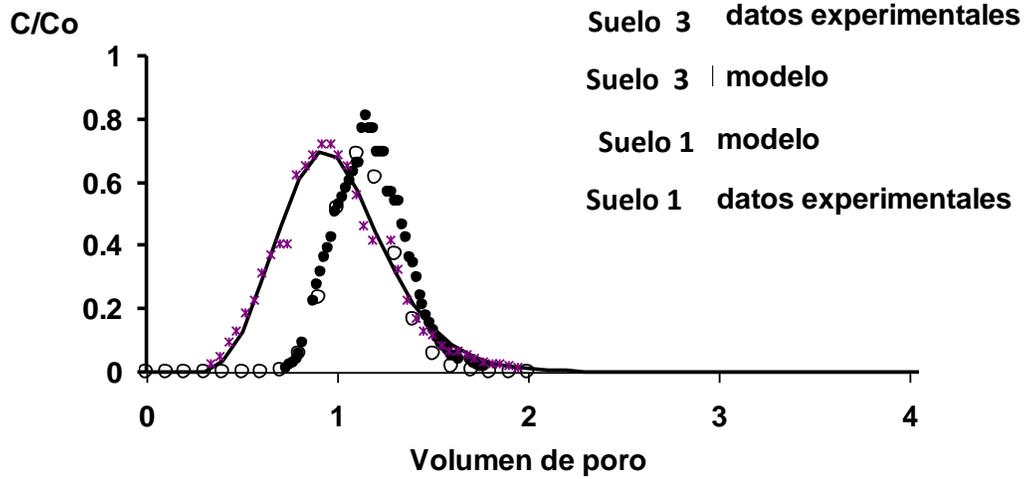


Figura 4.9. Curva de elución del bromuro (datos experimentales y curvas de salida del modelo), obtenidas en la columnas correspondientes a los suelos 3 y 1.

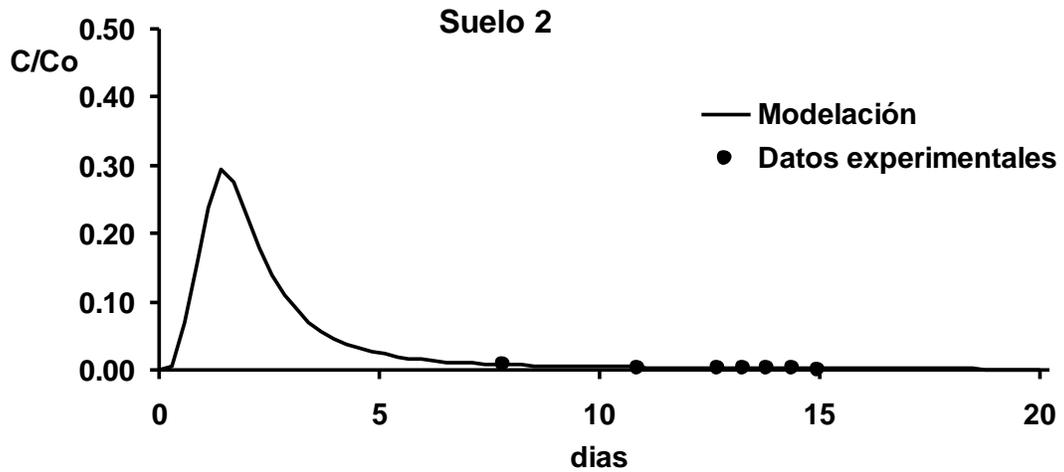


Figura 4.10. Curva de elución del 2,4-D correspondiente a la columna del suelo 2.

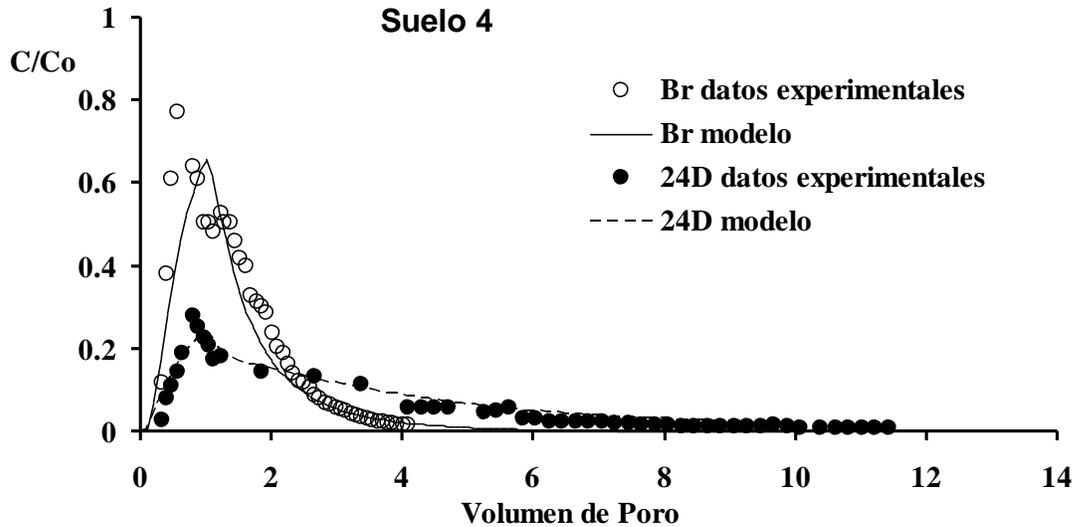


Figura 4.11. Curva de elución del 2,4-D y el trazador (bromuro) de la columna del suelo 4.

Tabla 4.10. Resultados de la modelación,

Nota: R: retardo; Kd: Coeficiente de distribución obtenido a partir de R; r^2 : coeficiente de determinación; EF: modelo de equilibrio físico; NEF: modelo de no equilibrio físico; NEQ: modelo de no equilibrio químico; θ_m/θ : fracción de agua inmóvil; ts: tiempo de residencia del soluto; X: tasa de degradación del soluto; $t_{0.5}$: tiempo de vida media; λ : dispersividad.

Suelo	Analito	R	Kd	r^2	Modelo	θ_m/θ	ts (Vo)	X (min^{-1})	$t_{0.5}$ (d)	λ (cm)
1	Br	0.8		0.98	EF		0.96			6.80
	2,4-D									
2	Br	1.2		0.82	EF		1.40			7.09
	2,4-D	5.0	1.6	0.78	NEQ		5.20	0.2835	0.0017	
3	Br	1.0		0.91	EF		1.17			1.18
	2,4-D	3.5	1.2	0.78	NEQ		3.67	0.0004	1.2034	
4	Br	1.0		0.84	NEF	0.9	1.44			5.46
	2,4-D	4.0	1.3	0.78	NEQ	0.9	4.44	0.0004	1.2034	

Con el análisis de las curvas de elución del bromuro se pudo obtener, por modelación inversa utilizando el código CXTFIT 2.1 (Toride et al. 1999), el porcentaje de agua inmóvil, y la dispersividad que afecta el movimiento de los solutos a través del suelo. Este último parámetro se debe a las heterogeneidades

en las formas y tamaño de los poros del suelo. La dispersividad aumenta con la velocidad del flujo a través del suelo, en cuanto a las características intrínsecas del suelo, son el tamaño de los poros y la capacidad de retención de humedad del suelo, los parámetros que definen la dispersividad de un suelo (Perfect et al., 2002). De este modo, a menor tamaño de poro, es decir, a mayor contenido de arcilla de un suelo, se espera una mayor dispersividad. De la misma forma, a mayor capacidad de retención de humedad, es decir, a mayor cantidad de poros pequeños y contenido de materia orgánica, se espera una mayor dispersividad. La dispersividad obtenida en los suelos estudiados, presentados en la tabla 4.10, estuvo en el rango de 1 y 5 cm en los suelos 3 y 4, y valores alrededor de 7 cm en los suelos 1 y 2. Los valores obtenidos caen en el rango de valores reportados por otros autores en suelos de características similares (Raymundo et al, 2008). Por otro lado, la mayor dispersividad obtenida en los suelos del sitio Centro en los que se utilizó un flujo mucho más pequeño en los experimentos en columnas ($0.055 \text{ cm}^3/\text{min}$) respecto al flujo aplicado en los suelos del sitio Teapa ($0.14 \text{ cm}^3/\text{min}$), se debe al mayor contenido de arcilla (64% en los suelos 1 y 2 vs alrededor de 40% en los suelos 3 y 4).

Otro resultado obtenido en los experimentos de transporte en columnas de suelo, se refiere a los parámetros de transporte del bromuro, presentados en la tabla 4.10. El uso del bromuro como trazador inerte, se debe a que es un anión raramente encontrado de forma natural en el suelo, además, la mayoría de los suelos presentan carga neta negativa en superficie, de tal forma que el anión viaja sin ser retenido por el mismo. En las columnas experimentales se observó que en los suelos 3 y 4, el bromuro se comportó en efecto como un soluto inerte. El retardo objetivo fue de 1, es decir, el tiempo de desplazamiento de la molécula de bromuro respecto al tiempo de la molécula de agua a través de la columna de suelo, fue similar.

Por otro lado, en los suelos 1 y 2, el bromuro no es un soluto inerte, por un lado se observó un retardo inferior a la unidad, ($R=0.8$) en el suelo 1, Fig. 4.10; mientras

que en el suelo 2 se observó el caso opuesto, es decir, el anión fue retenido en el suelo, se obtuvo un retardo de 1.2. El primer resultado se debe al proceso de repulsión aniónica. El movimiento acelerado del bromuro se debe a la repulsión que recibe de parte de la doble capa eléctrica que se encuentra en la superficie de las partículas del suelo. La densidad de carga de la doble capa de un suelo, es el resultado del contenido de arcillas y de materia orgánica (Rose et al. (2009) y Melamed et al. (1994)). La repulsión aniónica se ha reportado en suelos con alto contenido de arcillas (> 50%), en nuestro estudio, la repulsión aniónica se observó en el suelo con la combinación de mayor contenido de arcillas y materia orgánica. En cuanto a la retención del bromuro en el suelo, esta se explica por la presencia de óxidos de hierro y aluminio en este suelo (tabla 4.1).

Retención del 2,4-D

Los cuatro suelos estudiados mostraron capacidad de retener el herbicida durante el paso del agua a través de la columna de suelo. Lo anterior se interpreta al observar que las curvas de elusión del 2,4-D salieron después de las curvas del bromuro (Figura 4.10 y 4.11), es decir, el herbicida fue retardado en el suelo respecto a la molécula del agua.

Las curvas de elusión del herbicida fueron asimétricas en las tres columnas evaluadas. La ecuación de convección-dispersión acoplada al no equilibrio químico, describió adecuadamente los datos experimentales de las columnas evaluadas. El no equilibrio químico sugiere que la adsorción del herbicida en el suelo no se realiza de forma instantánea, existe una cinética de adsorción. En los suelos del sitio Centro, el retardo obtenido fue de 5, mientras que en los suelos del sitio Teapa los valores fueron alrededor de 4. Los tiempos de residencia del herbicida en la columna de suelo durante el experimento, fue de alrededor 5 volúmenes de poro en los suelos 1 y 2 y de 4 volúmenes de poro en los suelos 3 y 4. Respecto a la degradación del herbicida durante su paso por la columna de suelo, los tiempos de vida media obtenidos por modelación inversa de las curvas de elusión, fueron de menos de una hora para el suelo 2 y alrededor de 30 horas

en los suelos 3 y 4. En la tabla 4.10 se muestran los resultados obtenidos. Los valores del coeficiente de regresión entre los datos obtenidos experimentalmente y los calculados por el modelo fueron de 0.78. La baja correlación se debe a que el muestreo de lixiviados se inicio tarde debido a que subestimamos la degradación del herbicida durante su paso por el suelo al mismo tiempo que sobreestimamos la adsorción basándonos en resultados preliminares de los experimentos en batch. Lo anterior fue más grave en los suelos 1 y 2 en los cuales debido a las características del suelo: alto contenido de arcilla y baja conductividad hidráulica, el tiempo experimental fue mayor. Como consecuencia del muestreo tardío, el número de datos para realizar la modelación inversa fue insuficiente, dando como resultado los bajos coeficientes de correlación (Figura 4.10 y 4.11).

Adsorción estática vs dinámica

En la tesis se evaluó la capacidad de adsorción del herbicida 2,4-D de cuatro suelos, siguiendo dos metodologías que difieren en la forma de poner en contacto el suelo y el soluto. Se evaluó de forma estática en sistema batch y en forma dinámica en columnas de suelo. El valor del coeficiente de distribución K_d obtenido en columnas se estimó a partir del valor del retardo de acuerdo con la expresión:

$$Kd = \frac{\theta(R-1)}{\rho} \quad (4.1)$$

Los valores de K_d obtenidos por ambos métodos fueron similares, tabla 4.3. Este resultado no era el esperado debido a la adsorción no instantánea y a las diferencias experimentales entre los métodos utilizados, notablemente la forma de poner en contacto el suelo y el soluto, así como la relación suelo:solución tan diferentes. El resultado puede entonces atribuirse a una cinética de adsorción relativamente rápida (Maraqa et al., 1998 mencionado en Raymundo, 2008)

Degradación estática vs dinámica

La degradación de 2,4-D, también se evaluó por medio de diferentes metodologías: degradación estática, en incubación y degradación dinámica por columna de suelo.

Se obtuvieron valores de tiempo de vida media para el 2,4-D, mayores en medio estático que en dinámico. En el caso de los suelos 3 y 4, la diferencia entre estas dos técnicas fue de 0.8 días; mientras que en el suelo 2 la diferencia fue de 2 días. No se esperaba este comportamiento, debido a las limitaciones de oxígeno en la columna y a que el contacto (mezclado) suelo-pesticida era mayor en la incubación. Se esperaba que la degradación del 2,4-D fuera más lenta en las columnas que por incubación. En estudios previos se ha reportado este comportamiento, Estrella et al., 1993 indica que los valores de tiempo de vida media del compuesto son de por lo menos dos veces mayores en la columna que en incubación.

Tabla 4.11 Valores de 2,4-D y 2,4-DCP recuperados en las columnas.

Suelo	% 2,4-D y 2,4-DCP adsorbido
1	10.69
2	31.55
3	3.10
4	15.21

Los resultados obtenidos se deben, a que el modelo que se utilizó para determinar la degradación dinámica, considera adsorción reversible, por lo que no contempla el contenido de 2,4-D que quedó retenido en el suelo, considera que, esta cantidad es degradada y como resultado se obtienen tiempos de vida media menores a los reales. En la tabla 4.11 se muestra el porcentaje del pesticida y su metabolito, que se recuperó después del tratamiento de transporte de solutos, que fue contemplada por el modelo, como masa degradada de 2,4-D.

5. CONCLUSIONES

Con el conjunto de resultados obtenidos nos permitimos concluir que los principales procesos que intervienen en la movilidad del herbicida 2,4-D en los suelos de los sitios de estudio, Centro y Teapa, en Tabasco, son la adsorción y la degradación. Bajo las condiciones del estudio, los aspectos relevantes fueron:

- Las isothermas de adsorción del 2,4-D y su principal metabolito, 2,4-DCP, fueron descritas por el modelo lineal, excepto las isothermas del suelo 1, éstas se ajustaron al modelo de Freundlich, pero el factor de Freundlich, N_F , es muy cercano a la unidad, lo que indica que dichas isothermas tienden a la linealidad.
- El factor principal para la adsorción del 2,4-D y su metabolito en los suelos en estudio son los óxidos hierro y aluminio aunque para los suelos del sitio Teapa la materia orgánica también contribuye a la adsorción.
- Los suelos presentaron mayor afinidad por el 2,4-DCP que por el 2,4-D, debido a la diferencia de las estructuras moleculares. Bajo las condiciones de estudio, el herbicida se encuentra en forma aniónica, mientras que el metabolito estudiado se encuentra en forma molecular. Como resultado de que el herbicida se encuentre en forma aniónica, presenta un bajo grado de adsorción debido a la repulsión electroestática entre el 2,4-D anión y la carga negativa de las partículas del suelo.
- La tasa de desorción fue mayor que la de adsorción. La mayoría de las isothermas de desorción del 2,4-D y 2,4-DCP, fueron descritas por la isoterma tipo L o H, lo que sugiere que el herbicida y su metabolito fueron fuertemente retenidos en los suelos estudiados.
- Entre las isothermas de adsorción y desorción se observó histéresis, indicando que dichos procesos se llevan a cabo por mecanismos distintos.

- La cinética de degradación del herbicida, 2,4-D fue descrita con el modelo de orden cero. Se observa que la fase de adaptación de los microorganismos ocurre durante el primer día, mientras que la fase rápida de degradación ocurre entre el día segundo y tercer día.
- El 2,4-D, es poco persistente en los suelos en estudio, ya que los tiempos de vida media obtenidos fueron cortos, alrededor de 2 días, lo que coincide con la literatura.
- El movimiento del agua, descrito por las curvas de elusión del bromuro, ocurrió en equilibrio físico, excepto en la columna del suelo 4. Este resultado indica que únicamente en el suelo 4 hubo rutas preferenciales en el suelo, que aceleran el movimiento del herbicida hacia los estratos inferiores del suelo. En los suelos 3 y 4, el bromuro se comportó como un soluto inerte, mientras que en el suelo 1, el retardo del Br^- fue menor a uno, es decir hubo movimiento acelerado del anión debido a repulsiones aniónicas. En el caso del suelo 4, el retardo fue de 1.2, que indica retención de bromuro debido al alto contenido de hierro y aluminio.
- Las curvas de elución del 2,4-D fueron descritas adecuadamente mediante el modelo en no equilibrio químico, que indica que la adsorción del 2,4-D ocurre por dos procesos, instantánea y con cinética.
- Los valores de K_d obtenidos son muy similares por ambos métodos (estático y dinámico) lo que significa que probablemente la cinética del proceso de adsorción es rápida.
- Se obtuvieron menores tiempos de vida media en el experimento de transporte que en incubación, sin embargo, este resultado puede deberse a que debido a que el modelo que se utilizó para describir el movimiento del 2,4-D, no considera la cantidad del herbicida que queda retenida en el suelo al finalizar el experimento.

La hipótesis referente a la retención del herbicida se ratifica de forma parcial ya que en los suelos del sitio Centro fueron los óxidos de hierro y aluminio los principales adsorbentes del compuesto. Mientras que en los suelos del sitio Teapa, se observó una participación tanto de los óxidos de hierro y aluminio como de la materia orgánica como adsorbentes del herbicida.

En el caso de la segunda hipótesis se corrobora de forma parcial ya que sólo el suelo 4 presentó flujo preferencial debido a que fue uno de los suelos con menor contenido de arcilla.

Con base en los resultados procedentes de la sorción, degradación y lixiviación de esta tesis, se concluye que el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas, disminuye debido a los procesos que ocurren durante el transporte de 2,4-D hacia los estratos inferiores de los suelos en estudio.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Anon(2002) EXTTOXNET ,Extension Toxicology Network , A Pesticide Information Project of Cooperative Extension Offices of Cornell University, Michigan State University, Oregon State University, and University of California at Davis; CONTACT: 5123 Comstock Hall Cornell University, Ithaca, New York 14853-0901,(607)-255-1866. <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/exttoxnet/24d-captan/24d-ext.html>
2. Arias Estévez, Manuel; López Periago, Eugenio; Martínez Carballo, Elena; Simal Gándara, Jesús; Mejuto, Juan Carlos; García Río, Luis. (2007). *The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources*. Agriculture, Ecosystems and Environment.
3. Barriuso, E., Feller, Ch., Calvet, R., Cerri, C. (1992). *Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian Oxisols*. Geoderma Vol. 53 pp.: 155-167.
4. Bejarano, G.F., Harikrishan, V. R. y Usha S. (2007) *2,4-D, Respuestas a preguntas frecuentes. Razones para su prohibición mundial*. 1ra edición, RAPAM México.
5. Bekbölet, M., Yenigün, O. and Yücel, I. (1998). *Sorption studies of 2,4-D on selected soils*. Water, air and soil pollution 111: 75 – 78, 1999.
6. Boivin, A., Amellal S., Schiavon, M., van Genuchten, T.M.(2005) *2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) sorption and degradation dynamics in three agricultural soils*. Environment Pollution 138: 92-99
7. Candela, S., Fabregat, M., Solé, M., y Rodríguez-Pacheco, R. (2003). *Estudios cinéticos de transporte del herbicida 2,4-D en columnas de laboratorio*. Estudios de la zona no saturada del suelo Vol. VI.
8. Cea Lemus Mara Ximena (2006). *Mecanismos fisicoquímicos involucrados en la retención de compuestos organoclorados en un suelo alofánico*. Universidad de la frontera. Temuco, Chile.

9. Centro Virtual de la Información del Agua (Agosto 2008). *El agua*. Consultado el 02 de Octubre de 2012 en http://www.agua.org.mx/index.php?option=com_content&view=category&id=1118&Itemid=100048
10. CICOPLAFEST 2004. *Comisión Intersecretarial para el Control de proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas*. Consultado en <http://www2.ine.gob.mx/sistemas/plaguicidas/busquedas.html>
11. Cruz-Guzmán Alcalá, M. (2007). *La Contaminación de Suelos y Aguas: Su Prevención con Nuevas Sustancias Naturales*. Universidad de Sevilla.
12. D. A. Rose, F. Abbas, M. A. Adey. *The effect of surface-solute interactions on the transport of solutes through porous materials*. European Journal of Soil Science Volume 60, Issue 3, pp. 398–411, June 2009
13. *Diccionario de Especialidades Agroquímicas Fertilizantes, Plaguicidas y productos orgánicos*. PLM 2004.
14. Dubus, I.G., Barriuso, E. and Calvet, R. (2001). *Sorption of weak organic acids in soils: clofencet, 2,4-D and salicylic acid*. Chemosphere, Vol. 45 pp.: 767-774.
15. Estrella, R.; Brusseau, M.; Maier, R.; Pepper, I.; Wierenga, P. and Miller, R. (1993). *Biodegradation, Sorption, and Transport of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Saturated and Unsaturated Soils*. Applied and Environmental Microbiology Vol. 59 No 12 pp.: 4266-4273
16. Flores Serrano Javier (2009). *Agricultura Ecológica*. México Ediciones Mundi-Prensa pp.: 46-48
17. Foth, H. D. (1990) *Fundamentals of soil science*. 8th ed., John Wiley & Sons EUA
18. Gandhi, Renu; Snedeker, M. (Marzo, 1998) *Pesticides and breast cancer risk: an evaluation of 2,4-D*. Program on breast cancer and environmental risk factors, Cornell University College of Veterinary Medicine. Consultado en http://envirocancer.cornell.edu/FactSheet/Pesticide/FS14.2_4-D.cfm
19. Gold, A.J., Morton, T.G., Sullivan, W.M., McClory, J., 1988. *Leaching of 2,4-D and dicamba from home lawns*. Water Air and Soil Pollution 37, 121-129.

20. Guillén Garcés, Rosa Angélica (2001). *Influencia de la biodegradación en la migración de herbicidas (2,4-D y Atrazina) en suelos tropicales*. Facultad de Ingeniería. División de estudios de Posgrado. Universidad Nacional Autónoma de México.
21. Guillén Garcés y Rosa Angélica (2008). *Influencia del nitrógeno sobre la migración de atrazina en el suelo*. Instituto de Geología. Universidad Nacional Autónoma de México.
22. Hinrich, B. L. (1993) *Química del Suelo*. Limusa, México.
23. Hiradate, S., Furubayashi, A., Uchida, N. and Fujii, Y. (2007). *Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by an Andosol*. Journal of Environmental Quality. Vol. 36 pp. 101-109.
24. IFEN, 2004. *Pesticides in water. Sixth Annual Report 2002 data, no. 42*. Institut Francais de l'Environnement, Paris, pp. 33.
25. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Consultado en <http://www.inecc.gob.mx/>
26. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI) 2011. Anuario estadístico de Tabasco. Consultado en <http://www.inegi.org.mx/sistemas/mexicocifras/default.aspx>
27. Ismail, B. S., Sameni, M. and Halimah, M. (2009) *Adsorption, desorption and mobility of 2,4-D in two Malaysian agricultural soils*. Asian Journal of Agricultural Research 3 (3): 67-77
28. Juayerk Herrera Narcedalia (2012). *Caracterización del movimiento del agua en suelos arcillosos del Valle del mezquital, Hidalgo, México*. Instituto de Geología, UNAM.
29. Lui, D., Strachan, W., Thomson, K. and Kwasniewska, K. (1981). *Determination of the Biodegradability of Organic Compounds*. American Chemical Society vol. 15 no. 7 pp 788 – 793.
30. Maron, S. & Prutton, C. (2006). *Fundamentos de Fisicoquímica*. Limusa, México. pp: 861-863.

31. Melamed, R., Jurinak, J.J., Dudley, L.M. (1994). Anion Exclusion-Pore Water Velocity Interaction Affecting Transport of Bromine through an Oxisol. *Soil Science Society of America Journal*, vol. 58 No. 5, p. 1405-1410.
32. Perfect, E.; M. C. Sukop and G. R. Haszle. (2002). *Prediction of Dispersivity for Undisturbed Soil Columns from Water Retention Parameters*. *Soil Science Society of America Journal*. Vol. 66, p. 696–701.
33. Poggi-Varaldo, H., Rinderkne-Seijas, N., Caffarel-Méndez, S. (2002). *Irreversibilidad en el comportamiento adsorptivo-desorptivo de contaminantes en suelos y sedimentos: evaluación cuantitativa por medio de un coeficiente de histéresis diferencial*. *Interciencia* vol. 27 no. 4 pp. 180 – 185
34. Prado Pano, Blanca Lucia (2006). Etude du mouvement de l'eau et du transfert réactif du nitrate dans les sols volcaniques du bassin versant élémentaire de la Loma, Mexique. Université Joseph Fourier-Grenoble I, Francia.
35. Radovic, L.R., C.C. Moreno. y U.J. Rivera., *Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions*. In *Chemistry and Physics of Carbon*. A Serie of Advances. 1^a Edition, 293-297, Marcel Dekker, New York (2000)
36. Rao, P.S.C and Davidson, J.M. (1978). *Adsorption and movement of selected pesticides at high concentrations in soils*. *Water research* Vol. 13 pp. 375-380.
37. Raymundo, E. (2008) *Parámetros de transporte de atrazina en un Andosol y un Vertisol de México*. Colegio de Postgraduados.
38. Raymundo, E., Prado, B., Nikoskii I., Mendoza, R. (2011) *Sorción degradación y lixiviación de Imazapyr en un suelo volcánico de México*. *Tecnología y ciencias del agua*, vol. II núm.3, pp. 61-75
39. Raymundo E, Nikoskii I, Duwig C, Prado B, Hidalgo C, Gavi F, Figueroa B. (2008). *Transporte de Atrazina en un Andosol y un Vertisol de México*. *Revista de Ciencia y Tecnología de América – Interciencia*, 34, 5. pp. 330 - 337

40. Reddy, K.S. and Gambrell, R.P. (1987). *Factors affecting the adsorption of 2,4-D and methyl parathion in soils and sediments*. Agriculture, ecosystems and environment, Vol. 18, pp.: 231-241.
41. Rose, D. A., Abbas F. and Adey M. A. (2009). The effect of surface-solute interactions on the transport of solutes through porous materials. *European Journal of Soil Science*, vol. 60 issue 3 pp. 398-411.
42. Sameni, M., Ismail, B.S., Halimah, M. (2011). *Sorption kinetics of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in selected agricultural soils of Malaysia*. *Research Journal of Environmental Toxicology* Vol 5 (1), pp.: 39-48.
43. Sánchez Martín, M.J., Sánchez Camazano, M. (1984). *Los plaguicidas. Adsorción y evolución en el suelo*. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología
44. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (31 de Diciembre de 2002). *Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000 que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de los suelos, estudio, muestreo y análisis*. Consultada en: <http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3335/1/nom-021-semarnat-2000.pdf>
45. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (26 de junio de 2006). *Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005 que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listos de los residuos peligrosos*. Consultado en http://www.semarnat.gob.mx/leyesy normas/Pages/nom_residuos.aspx
46. Spak, K.M., Swift, R.S. (2002). *Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption*. *The Science of the total environment*. Vol 298, pp.: 147-191.
47. Uehara, Goro and Gilman, Gavin (1981). *The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable charge clays*. Westview tropical agriculture series, no. 4. pp.: 40-57.

48. van Genuchten MTh, Wagenet RJ (1989) *Two site/two region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions*. Soil Science Society of America Journal. 53: 1303-1310.