



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOLOGÍA

**EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN Y MOVILIDAD DE
PARAQUAT EN DOS SUELOS AGRÍCOLAS DE LA
SUBCUENCA DEL RÍO ATOYAC, VERACRUZ**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

P R E S E N T A

CAROLINA AVILÉS JUNCO

TUTORA PRINCIPAL DE TESIS: DRA. BLANCA LUCÍA PRADO PANO
INSTITUTO DE GEOLOGÍA

COMITÉ TUTOR:

DRA. CRHISTINA SIEBE GRABACH, INSTITUTO DE GEOLOGÍA

DRA. OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ, INSTITUTO DE GEOLOGÍA

DR. MARIO VILLALOBOS PEÑALOSA, INSTITUTO DE GEOLOGÍA

DRA. ANNE HANSEN HANSEN, INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA, HIDROLOGÍA

CIUDAD DE MÉXICO

FEBRERO, 2017



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.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Geología de la UNAM por permitirme seguir adelante con mi desarrollo profesional.

Al CONACYT por otorgarme el apoyo económico que me permitió llevar a buen término este trabajo.

A mi asesora la Dra. Blanca Lucia Prado por su incondicional apoyo, por sus enseñanzas, por enfrentarme a la resolución de problemas -ejercicio que fue la base fundamental de mi aprendizaje-, por ofrecerme siempre oportunidades para seguir aprendiendo y mejorar mi desarrollo profesional, por su dedicación y preocupación constante, por su amistad, alegría, paciencia y sobre todo por su enorme generosidad.

A los miembros de mi jurado: Dra. Crhistina Siebe Grabach, Dra. Olivia Zamora Martínez, Dra. Anne Hansen Hansen y Dr. Mario Villalobos Peñalosa por su dedicación, atención y observaciones, mismas que contribuyeron a mejorar este trabajo. En especial agradezco a la Dra. Christina por sus enseñanzas en el salón de clase y en el campo, por haberme inculcado una enorme pasión por los suelos y la vocación de continuar estudiándolos y preservándolos.

A la Dra. Lucy Mora Palomino, Responsable del Laboratorio de Edafología Experimental, por su apoyo en la realización de los análisis físicos y químicos de las muestras de suelo utilizadas en este trabajo, por su asesoría y asistencia en el montaje de experimentos de adsorción en lote y movilidad de paraquat en columnas empacadas de suelo. Muchas gracias Lucy por tu amistad, por tu paciencia, por estar siempre atenta y dispuesta a ayudarnos, por brindarnos la libertad de acertar y equivocarnos sin miedo.

A la Dra. Olivia Zamora Martínez, responsable del Laboratorio de Cromatografía, LANGEM, UNAM, por su asesoría en el diseño de experimentos de adsorción y por la realización de los análisis de paraquat en las muestras de trabajo, por sus enseñanzas en el manejo de los materiales de laboratorio y en el procesamiento de datos, por su enorme paciencia y cuidado.

Al Lic. René Alcalá Martínez, responsable del Laboratorio de Física de Suelos, por el apoyo prestando en la realización de los análisis físicos de las muestras de suelo usadas en este estudio, por su amistad, por su cuidado en la enseñanza de las técnicas de análisis y en el procesamiento de datos, por su generosidad y su compañía.

A la M. en C. Kumiko Shimada Miyasaka, responsable del Laboratorio de Edafología Ambiental y a Lucero por su incondicional apoyo y asesoría en la realización de los análisis químicos de las muestras de suelo empleadas en este trabajo, por su confianza y su disposición en todo momento.

Al M. en C. Javier Tadeo León responsable técnico del Laboratorio de Espectroscopía Atómica, por su apoyo en la determinación de metales totales en las muestras de vinaza empleadas en este trabajo.

A la M. en C. Iris Suárez Quijada, responsable técnico del invernadero del departamento de edafología del Instituto de Geología, UNAM, por el préstamo de las instalaciones del invernadero para el montaje de las columnas de suelo usadas en este trabajo.

A mis compañeros y amigos del Instituto de Geología de quienes también aprendí mucho y que hicieron más amena y alegre esta etapa de mi vida: Arturo, Mario, Sara, Daniel, Ingrid, Bere, Montse, Ari, Maricarmen, Arely, “señor” Mario, Eli, Dani, José Manuel y Lucero.

Agradezco especialmente a don Daniel que en paz descansa y su familia, a don Abraham y su familia, a Isaúl, y a todas y todos los compañeros de la Coordinadora de Pueblos en Defensa del Río a Atoyac quienes me enseñaron que vivir con dignidad es defender lo que es de todos y no conformarse con el bienestar propio. Por su hospitalidad, por su acompañamiento en el muestreo y en las entrevistas a los productores de la Cuenca del Río Atoyac, río que gracias a su lucha y su empeño sigue nutriendo la vida de varias decenas de pueblos del centro de Veracruz. Me siento en deuda con todas y todos ustedes por no haber logrado generar un estudio que contribuyera, aunque fuese mínimamente, a frenar los graves problemas de devastación ambiental y sanitaria que se viven en la cuenca por causa de la operación desregulada de alcoholeras, basureros, rastros y otras empresas privadas de diversa índole. Sé que en la lucha nos encontraremos y que habrá muchas formas de seguir peleando juntos por rescatar nuestra patria.

A mis compañeros de lucha, a mis hermanos y amigos de JEN y de la NCCP, que son mi empeño de vida, con quienes comparto el dolor, el coraje y la esperanza, quienes me han enseñado a sentir y escuchar de otra forma, a ver con otros ojos, a cuestionar todas mis certezas si es que alguna vez las tuve y recomponer otras certezas, pero ahora compartidas. No los menciono a todos porque afortunadamente somos ya muchos, pero ojala un día seamos tantos que desbordemos las páginas y las calles y las costas y los montes.

A Paolo, quien pasó largas tardes y noches ayudándome con los experimentos, dándome ánimos y convenciéndome de que tenía sentido terminar, por sus sabias palabras y su cariño.

A mi familia a quienes les debo la vida y la enorme alegría de tenerlos, por estar siempre cerca, y siempre amorosos.

Resumen

El estado de Veracruz es una de las 14 entidades con mayor uso de plaguicidas en el país. En dicho estado, la región hidrológica del Papaloapan, constituye la zona de mayor producción cañera en la entidad, dentro de esta región se ubica la subcuenca del río Atoyac-Cotaxtla que se nutre de los deshielos del pico de Orizaba. La abundancia de agua en la subcuenca, ha permitido, desde hace siglo y medio, el establecimiento de empresas de todos los ramos industriales entre los que destacan la industria azucarera (ingenios y alcohólicas), la de producción del café y más recientemente la de producción de cítricos, principalmente de limón persa de exportación. El desarrollo de la agroindustria en la cuenca, ha traído consigo el uso de grandes cantidades de agroquímicos (fertilizantes y plaguicidas) para el abonado de los suelos agrícolas y el control de plagas y malezas en los monocultivos. Actualmente los principales herbicidas utilizados en la zona, especialmente en los campos de caña y limón persa pero también de maíz, café, frijol entre otras plantas alimentarias, son el glifosato, la ametrina, el 2,4-D y el paraquat. De los cuales, el paraquat es uno de los plaguicidas más usados, es además el herbicida de mayor toxicidad aguda comercializado a nivel mundial en los últimos 50 años y debido a su elevada toxicidad para el ser humano y organismos no blanco ha sido prohibido en 32 países alrededor del mundo. En México el paraquat está catalogado como un plaguicida de uso restringido pese a lo cual se comercializa de manera desregulada, por ello la comprensión de su dinámica y destinos ambientales, constituye una tarea de suma importancia. El presente trabajo consistió en el estudio de la adsorción y movilidad del paraquat en dos suelos agrícolas de la subcuenca del Río Atoyac sujetos a prácticas de manejo contrastantes: un cambisol destinado al cultivo de maíz de temporal y un fluvisol cultivado con limón persa de riego al que le son incorporadas vinazas –desechos líquidos, derivados del proceso de destilación de la melaza de la caña- de manera esporádica. Debido a las características físico químicas de las vinazas (alto contenido de materia orgánica disuelta, pH ácido y elevada conductividad eléctrica), mismas que se ha demostrado tienen un papel relevante en el comportamiento de diversos contaminantes en el suelo, también se evaluó el efecto de estas aguas residuales en la movilidad y adsorción de paraquat en el fluvisol.

La evaluación de la adsorción de paraquat en los suelos, se llevó a cabo mediante la realización de experimentos de adsorción en lote, cuyos resultados se sintetizaron en expresiones gráficas denominadas isotermas de adsorción, mismas que se ajustaron a modelos de adsorción empíricos para después obtener los parámetros de adsorción del herbicida en cada suelo. La forma de las isotermas obtenidas (tipo H), indicó que los suelos presentan una elevada afinidad por el paraquat y que la retención del herbicida es mediada por interacciones de tipo específico. El modelo de adsorción que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el de Freundlich, lo que revela que en el rango de concentraciones probadas (50 – 200 mg.kg⁻¹) los suelos no posee un límite máximo en su capacidad de adsorción y que su superficie se encuentra provista con sitios que presentan diferentes grados de afinidad por el compuesto. El coeficiente de partición de Freundlich (K_f) y los porcentajes de adsorción para el rango de concentraciones probadas, resultaron superiores en el cambisol que en el fluvisol, pese a que el primero presentó una menor CIC, lo que refleja que aun cuando el paraquat es un catión divalente, el intercambio iónico no es el principal mecanismo

mediador de su adsorción en los suelos. Los bajos porcentajes de desorción observados en el fluvisol (13.6%) y el cambisol (11.83), confirmaron el predominio de mecanismos de quimiosorción en la interacción del herbicida con la fase adsorbente e indicaron que, bajo las dosis de paraquat aplicadas en campo, no existe un riesgo real de lixiviación del compuesto hacia el subsuelo.

Respecto a la influencia de la vinaza en la adsorción-desorción de paraquat en el fluvisol, se encontró que ésta produjo un ligero incremento en la capacidad de adsorción del suelo, sobre todo a concentraciones iniciales elevadas (superiores a los 100 mg.L⁻¹), al mismo tiempo que causó un decremento en la afinidad del herbicida por el suelo. Por otra parte la vinaza incrementó la intensidad del proceso de desorción de paraquat, principalmente a bajas concentraciones iniciales del compuesto.

La evaluación de la movilidad de paraquat en los suelos estudiados se llevó a cabo mediante la realización de experimentos de desplazamiento en columnas empacadas de suelo. Los resultados de dichos experimentos se expresaron gráficamente a través de curvas de elución, las cuales fueron analizadas por el método estadístico de momentos temporales para la obtención de los parámetros de transporte. Las curvas de elución obtenidas, demostraron que los suelos ejercieron una notable restricción a la movilidad de paraquat, además de que el transporte del herbicida en su matriz ocurrió en condiciones de no equilibrio químico. De manera general, los suelos mostraron una elevada capacidad de disipación de paraquat, siendo esta mayor en el fluvisol suministrado con vinaza, lo que se asoció a que la vinaza posiblemente aportó nuevos sitios de adsorción, favoreciendo la retención de una mayor cantidad de paraquat en el suelo. Por otra parte la menor disipación del paraquat y menor retardo observados en el cambisol pudieron ser consecuencia de que bajo las condiciones experimentales impuestas por los experimentos de transporte, el paraquat no alcanzó el equilibrio de adsorción en este suelo, quedando en solución y por lo tanto susceptible de moverse. Esto último dio cuenta de la importancia de evaluar la retención de contaminantes como el paraquat en condiciones dinámicas, sobre todo cuando se pretende hacer previsiones de su destino ambiental.

Índice

1. Introducción	10
2. Objetivos	13
2.1 Objetivo general.....	13
2.2 Objetivos particulares	13
3. Hipótesis	14
4. Marco Teórico	15
4.1 Los plaguicidas	15
4.2 El destino de los plaguicidas en el suelo	21
4.3 El suelo, sus propiedades y sus funciones	27
4.3.1 Los componentes del suelo	28
4.4 Procesos que gobiernan el destino de los plaguicidas en el suelo	32
4.4.1 Retención	32
4.4.2 Transporte.....	41
4.5 El paraquat.....	56
4.5.1 Modo de acción	56
4.5.2 Toxicidad	57
4.5.3 Características físico-químicas y destino de paraquat en el suelo.....	59
5. Descripción de la zona de estudio.....	64
5.1 Subcuenca media del Río Atoyac.....	64
5.2 Actividad agrícola en los municipios de Carrillo Puerto y Cuitláhuac.....	66
5.3 Sitios de muestreo.....	68
6. Metodología	72
6.1 Descripción de suelos en campo y toma de muestras	74
6.2 Caracterización de los suelos en laboratorio.....	74
6.2.1 Análisis físicos.....	75
6.2.2 Análisis químicos	76
6.3 Caracterización química de la vinaza	77
6.4 Experimentos de adsorción y desorción	79
6.4.1 Experimento para determinar el tiempo de equilibrio de adsorción	79
6.4.2 Primer ensayo de adsorción-desorción en el fluvisol	80
6.4.3 Experimento para optimizar la relación suelo-solución	81

6.4.4 Segundo ensayo de adsorción-desorción en el fluvisol	82
6.4.5 Ensayo de adsorción en el cambisol	82
6.4.6 Evaluación del efecto de la vinaza en la adsorción de paraquat	82
6.5 Experimentos de movilidad de paraquat en columnas de suelo empacadas	83
6.5.1 Columna 1 (C1)	84
6.5.2 Columna 2 (C2)	86
6.5.3 Columna 3 (C3)	87
6.5.4 Determinación de los parámetros de transporte de paraquat a partir de la curvas de elución por el método de momentos temporales	88
7. Resultados y discusión	91
7.1 Descripción de perfiles de suelo	91
7.2 Caracterización físico-química de los suelos	102
7.3 Caracterización química de las vinazas	103
7.4 Experimentos de adsorción y desorción de paraquat en los suelos estudiados	106
7.4.1 Estimación del tiempo de equilibrio de adsorción (cinéticas de adsorción)	106
7.4.2 Primer ensayo de adsorción en el fluvisol	108
7.4.3 Experimento para determinar la relación suelo-solución óptima	109
7.4.3 Isotermas de adsorción	111
7.4.4 Isotermas de desorción	116
7.5 Efecto de la vinaza en la adsorción de paraquat	125
7.5.1 Isotermas de adsorción en presencia de vinaza	126
7.5.2 Isotermas de desorción en presencia de vinaza	129
7.6 Experimentos de movilidad	134
7.6.1 Análisis de las curvas de elución	137
7.6.2 Comparación de las curvas de elución	138
8. Conclusiones	145
9. Bibliografía	147
10. Anexos	157

Índice de figuras

Figura 1. Consumo anual de plaguicidas en México del 2000 al 2013 (FAOSTAT, 2016).....	17
Figura 2. Procesos que controlan el destino ambiental de los plaguicidas en los suelos. Esquema modificado de Andreu y Picó (2004).....	22
Figura 3. Tipos de Isotermas de adsorción. Esquema modificado de Evangelou (1998).....	37
Figura 4. Curvas de elución de un soluto inerte para tres tipos de procesos que intervienen en su transporte (tomada de Pallud, 2000).....	53
Figura 5. Curvas de elución para un soluto reactivo (tomada de Pallud, 2000).	54
Figura 6. Localización de la subcuenca del Río Atoyac.....	64
Figura 7. Vegetación y uso de suelo en los municipios de la subcuenca del río Atoyac (CEIEG, 2015).	65
Figura 8. Superficie sembrada con cultivos de temporal y de riego en los municipios de Cuitláhuac y Carrillo puerto de 2006 a 2012 (SAGARPA, 2013).....	67
Figura 9. Sitios de muestreo.....	69
Figura 10. Secuencia de procedimientos realizados para caracterizar la adsorción y transporte de paraquat en el suelo.....	73
Figura 11. Dispositivo experimental: 1) Columna de suelo empacada, 2) Bomba peristáltica para mantener un flujo constante a través de la columna, 3) Balanza para verificar el flujo aplicado, 4) Solución de riego (CaCl_2 0.01 M), 5) Electrodo de pH y conductividad eléctrica para monitorear en línea el pH, CE y temperatura del lixiviado, 6) Monitor de pH, CE y temperatura, 7) Colector de fracciones para discretizar el flujo de lixiviado.	85
Figura 12. Columna empacada en punta de pipeta.	86
Figura 13. Dispositivo experimental: 1) Columna de suelo empacada en una punta de pipeta, 2) Bomba peristáltica para mantener un flujo constante a través de la columna, 3) Balanza para verificar el flujo aplicado, 4) Solución de riego (Vinaza diluida 50 veces con CaCl_2 0.01 M), 5) Electrodo de pH y conductividad eléctrica, 6) Monitor de pH, CE y temperatura, 7) Colector de fracciones para discretizar el flujo de lixiviado.	87
Figura 14. Ubicación de la parcela de maíz en donde se realizó el perfil 1.	92
Figura 15. Perfil 1.	93
Figura 16. Ubicación de la parcela de limón donde se realizó el perfil 2.....	97
Figura 17. Perfil 2	97
Figura 18. Cinéticas de adsorción de paraquat en los suelos estudiados. Los símbolos llenos representa la proporción de la concentración inicial de paraquat que se encuentra adsorbida al tiempo t. La concentración inicial (C_0) es de 21.3 mg.kg^{-1} en el cambisol y 23.6 mg.kg^{-1} en el fluvisol.	108
Figura 19. Isoterma de adsorción de paraquat en el fluvisol. La línea punteada y la línea continua muestran los valores de concentración correspondientes al límite inferior y superior del intervalo de linealidad del método de cuantificación, respectivamente (0.08 a 8 mg.L^{-1}).	109
Figura 20. Isotermas de adsorción de paraquat en el cambisol y el fluvisol. Las líneas punteadas representan las isotermas reconvertidas de la linealización de Langmuir y las líneas continuas representan las isotermas reconvertidas de la linealización de Freundlich. Rango de	

concentraciones evaluadas (C_0): 50, 75, 125, 150, 175 y 200 mg.L^{-1} , tiempo de equilibrio: 2 h, relación suelo-solución: 1:40.	112
Figura 21. Ajuste de los resultados de adsorción en el fluvisol y el cambisol al modelo de isoterma de Freundlich.....	113
Figura 22. Ajuste de los resultados de adsorción en el fluvisol y el cambisol al modelo de isoterma de Langmuir.....	113
Figura 23. Isotermas de desorción de paraquat en fluvisol (a) y Cambisol (b). Rango de concentraciones evaluadas (C_0): 50, 75, 125, 150, 175 y 200 mg.L^{-1} , tiempo de equilibrio: 2 h, relación suelo-solución: 1:40.	119
Figura 24. Isotermas de desorción de paraquat en el fluvisol (a) y el cambisol (b), contrastadas con las isotermas de adsorción respectivas. Se aprecia en ambos casos el fenómeno de histéresis. Rango de concentraciones evaluadas (C_0): 50, 75, 125, 150, 175 y 200 mg.L^{-1} , tiempo de equilibrio: 2 h, relación suelo-solución: 1:40.	120
Figura 25. Ajuste de los datos de adsorción obtenidos en el fluvisol a los modelos de isotermas de Freundlich (a) y Langmuir (b).	123
Figura 26. Ajuste de los datos de desorción obtenidos en el cambisol a los modelos de isotermas de Freundlich (a) y Langmuir (b).	124
Figura 27. Isotermas de adsorción de paraquat en el fluvisol en presencia (puntos rojos) y ausencia de vinaza (puntos verdes). Las líneas punteadas representan las isotermas reconvertidas de la linealización de Langmuir y las líneas continuas las isotermas reconvertidas de la linealización de Freundlich. Rango de concentraciones evaluadas (C_0): 50, 75, 125, 150, 175 y 200 mg.L^{-1} , tiempo de equilibrio: 2 h, relación suelo-solución: 1:40.	127
Figura 28. Ajuste de los datos de adsorción obtenidos en el fluvisol adicionado con vinaza a los modelos de isotermas de Freundlich (a) y Langmuir (b).....	128
Figura 29. Isotermas de desorción de paraquat en el fluvisol en presencia de vinaza, contrastadas con la isoterma de adsorción respectiva. Rango de concentraciones evaluadas (C_0): 50, 75, 125, 150, 175 y 200 mg.L^{-1} , tiempo de equilibrio: 2 h, relación suelo-solución: 1:40.	130
Figura 30. Ajuste de los datos de desorción obtenidos en el fluvisol a los modelos de isotermas de Freundlich (a) y Langmuir (b).	131
Figura 31. Curva de elución de paraquat en la columna 1 (fluvisol). En el eje x se muestra el tiempo adimensional expresado en volúmenes de poro y en el eje y la concentración adimensional, expresada como fracción de la concentración del pulso. La línea punteada indica el tiempo medio de elución o centro de masa de la curva obtenido por el método de momentos. Concentración del pulso (c_0): 5488 mg.L^{-1} para alcanzar una dosis de fortificación en el suelo de 5000 mg.kg^{-1} . Características del flujo: permanente, saturado, con velocidad (q) de 0.018 cm.min^{-1}	135
Figura 32. Curva de elución de paraquat en la columna 2 (fluvisol con vinaza). En el eje x se muestra el tiempo adimensional expresado en volúmenes de poro y en el eje y la concentración adimensional, expresada como fracción de la concentración del pulso. La línea punteada indica el tiempo medio de elución o centro de masa de la curva obtenido por el método de momentos. Concentración del pulso (c_0): 6410 mg.L^{-1} para alcanzar una dosis de fortificación en el suelo de 5000 mg.kg^{-1} . Características del flujo: permanente, saturado, con velocidad (q) de 0.018 cm.min^{-1}	136

Figura 33. Curva de elución de paraquat en la columna 3 (cambisol). En el eje x se muestra el tiempo adimensional expresado en volúmenes de poro y en el eje y la concentración adimensional, expresada como fracción de la concentración del pulso. La línea punteada indica el tiempo medio de elución o centro de masa de la curva obtenido por el método de momentos. Concentración del pulso (c_0): 6410 mg.L^{-1} para alcanzar una dosis de fortificación en el suelo de $6138.39 \text{ mg.kg}^{-1}$, Características del flujo: permanente, saturado, con velocidad (q) de $0.018 \text{ cm.min}^{-1}$ 136

Figura 34. Curvas de elución de paraquat en las columnas 1, 2 y 3. En el eje x se muestra el tiempo adimensional expresado en volúmenes de poro y en el eje y la concentración adimensional, expresada como fracción de la concentración del pulso. Las líneas punteadas indican los tiempos medios de elución obtenidos por el método de momentos..... 139

Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación de los herbicidas con base en diferentes criterios. Adaptado de Rosales y Esqueda (sin año), Bejarano (2002), Mallory y Retzinger (2003), Albert (1997) y FAO (1996).	20
Tabla 2. Mecanismos de interacción que median la adsorción de plaguicidas y otros contaminantes orgánicos en el suelo (Sposito, 2008; Yaron, 1996; Koskinen y Harper, 1990).....	35
Tabla 3. Momentos temporales teóricos derivados del modelo clásico de transporte unidireccional de solutos adsorbibles, para los casos en que la aplicación del soluto se realiza a manera de pulso (Kamra <i>et al.</i> , 2001; Jacobsen <i>et al.</i> , 1992).	56
Tabla 4. Toxicidad de paraquat para diferentes especies de mamíferos (Neumeister e Isering, 2011; FAO, 2008; CICOPLAFEST, 2004; EC, 2003).	58
Tabla 5. Principales características físico-químicas del paraquat	62
Tabla 6. Dosis de paraquat aplicadas en campo	80
Tabla 7. Características experimentales de los ensayos de movilidad en las columnas 1, 2 y 3.	88
Tabla 8. Momentos temporales empleados en la estimación de los parámetros de transporte (Kamra <i>et al.</i> , 2001; Jacobsen <i>et al.</i> , 1992)	89
Tabla 9. Propiedades fisicoquímicas del horizonte superficial de los suelos estudiados	103
Tabla 10. Propiedades físicas y químicas de la vinaza.	105
Tabla 11. Tasas de cambio de la concentración ¹ de paraquat en solución.	106
Tabla 12. Porcentaje de paraquat adsorbido en el fluvisol.....	109
Tabla 13. Porcentajes de paraquat adsorbidos a las diferentes concentraciones y relaciones suelo-solución probadas en el fluvisol.....	110
Tabla 14. Parámetros de adsorción de paraquat estimados en el fluvisol y el cambisol con base en el modelo de Freundlich.....	114
Tabla 15. Porcentajes de desorción de paraquat en fluvisol.	120
Tabla 16. Porcentajes de desorción de paraquat en cambisol.	121
Tabla 17. Parámetros de desorción de paraquat en el fluvisol y el cambisol, estimados con base en el modelo de Freundlich.....	124
Tabla 18. Absorbancias obtenidas para las diferentes diluciones de vinaza probadas.	126

Tabla 19. Adsorción de paraquat en el fluvisol en presencia y ausencia de vinaza para cada una de las 7 concentraciones iniciales evaluadas.	127
Tabla 20. Parámetros de adsorción de paraquat en el fluvisol en ausencia y presencia de vinaza, obtenidos con base en los modelos de Langmuir y Freundlich.	128
Tabla 21. CIC del fluvisol, antes y después de haber sido adicionado con vinaza.	129
Tabla 22. Porcentajes de desorción de paraquat en el fluvisol en presencia de vinaza.	130
Tabla 23. Parámetros de desorción de paraquat estimados para el fluvisol en ausencia y presencia de vinaza, con base en los modelos de Langmuir y Freundlich.	132
Tabla 24. Comparación de los porcentajes de desorción totales en el fluvisol en ausencia y presencia de vinaza.	133
Tabla 25. Características de las curvas de elusión.	139
Tabla 26. Parámetros de transporte.	140
Tabla 27. Balance de masas.	143
Tabla 28. Estimación del diámetro promedio de partícula en el cambisol.	164
Tabla 29. Estimación del diámetro promedio de partícula en el fluvisol.	165
Tabla 30. Comparación de las dimensiones de columna estimadas con base en la guía elaborada por DEMEAU (2012) y las realmente utilizadas.	165
Tabla 31. Propiedades físicas de los suelos.	165
Tabla 32. Propiedades químicas de los suelos.	166
Tabla 33. Propiedades químicas de los suelos.	166
Tabla 34. Propiedades químicas de los suelos.	167

Glosario de símbolos

- A*** = área (cm²).
- a*** = contenido volumétrico de aire (cm³cm⁻³).
- c*** = concentración total del soluto en solución en cualquier punto de la columna (mg.cm⁻³).
- C*** = concentración del soluto en la fase líquida del suelo a la profundidad ***z*** y al tiempo ***t***, expresada en forma adimensional.
- C₀*** = concentración inicial del soluto en solución (mg.cm⁻³).
- C_{ads}*** = concentración del soluto en la fase sólida del suelo o concentración adsorbida (mg.kg⁻¹).
- C_{dis}*** = concentración del soluto en la solución del suelo o concentración disuelta (mg.L⁻¹).
- C_g*** = concentración del soluto en la fase gaseosa (mg.cm⁻³).
- C_{inic}*** = concentración inicial del soluto en un volumen establecido de suelo (mg.cm⁻³) al tiempo cero.

- C_T = concentración del soluto ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) en el tiempo $T > 0$.
- C_t = concentración total del soluto ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$).
- D = coeficiente de dispersión hidrodinámica ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$).
- d_l = degradación en la fase líquida ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).
- d_s = degradación en la fase sólida ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).
- CO = contenido de carbón orgánico en el suelo (%).
- D_{mec} = coeficiente de dispersión mecánica del soluto en el medio poroso ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$).
- D_{mol} = coeficiente de difusión molecular del soluto en el medio poroso ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$).
- F_c = flujo del soluto por convección ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$).
- F_{dif} = flujo del soluto por difusión ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$).
- F_{disp} = flujo del soluto por dispersión ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$).
- F_s = flujo estacionario de un soluto en medio poroso ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$).
- G_l = ganancia o pérdida en la fase líquida ($\text{mg}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$) en función de la distancia (Z).
- G_s = ganancia o pérdida en la fase sólida ($\text{mg}\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$) en función de la distancia (Z).
- H = carga hidráulica (cm).
- H_p = carga del potencial de presión (cm).
- H_p = carga gravitacional (cm).
- K_{CO} = coeficiente de reparto de un compuesto entre la solución y el carbón orgánico del suelo ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$).
- K_d = constante de adsorción lineal ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$).
- K_f = constante de adsorción de Freundlich ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$).
- K_L = constante de adsorción de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$).

K_{MO} = coeficiente de partición de un compuesto entre la solución y la materia orgánica del suelo ($L \cdot kg^{-1}$).

K_s = conductividad hidráulica saturada de un medio poroso ($cm \cdot s^{-1}$)

$K(\theta)$ = conductividad hidráulica del suelo insaturado ($cm \cdot s^{-1}$) en función de la humedad volumétrica (θ).

L = longitud total de la columna de suelo (cm).

M_1 = θC_{dis} = cantidad de soluto en un volumen dado de suelo ($mg \cdot cm^{-3}$).

M_2 = $\theta C_{dis} + \rho C_{ads}$ = cantidad de soluto en un volumen dado de suelo ($mg \cdot cm^{-3}$)

M_p = momento temporal de orden p .

M_s = masa de suelo seco (g).

MO = contenido de materia orgánica en el suelo (%).

n = constante de linealización empírica (adimensional).

P = número de Peclet (adimensional).

Q_{max} = capacidad máxima de adsorción o número total de sitios de adsorción en la superficie ($mg \cdot kg^{-1}$).

q = densidad de flujo o velocidad de flujo ($cm \cdot s^{-1}$).

R = coeficiente de retardo (adimensional).

S = grado de asimetría de la curva de elución.

T = vt/L = tiempo adimensional.

T_r = tiempo de residencia del soluto en el suelo (s).

T_0 = vt_{pulso}/L = duración adimensional del pulso aplicado a la columna de suelo.

$T_{0.5}$ = Tiempo de vida media del soluto (s)

t = tiempo absoluto (min).

t_0 = duración del pulso (min)

V = volumen de agua (cm^3).

- V_p = volumen de poro (ml o cm^3)
- v = velocidad promedio del agua en los poros ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$).
- Z = distancia adimensional.
- z = profundidad en la dirección del flujo (cm).
- Γ_w = tasa de pérdida o aporte de agua por consume local.
- ρ_a = densidad aparente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).
- ρ_r = densidad real ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).
- φ_g = potencial gravitacional.
- φ_m = potencial matricial.
- φ_n = potencial neumático.
- φ_o = potencial osmótico.
- φ_p = potencial de presión.
- φ_t = potencial del agua en el suelo o potencial hidráulico.
- η = porosidad total (%).
- θ = humedad volumétrica del suelo ($\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$),
- λ = dispersividad del suelo (cm).
- μ = coeficiente de degradación del soluto en la fase líquida o en la fase sólida del suelo (s^{-1}).
- μ'_p = momento temporal normalizado de orden p .
- μ_p = momento central de orden p .
- γ_l = intensidad de específicas de ganancia o la pérdida de soluto como función de la distancia (Z), en la fase líquida ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).
- γ_s = intensidad de específicas de ganancia o la pérdida de soluto como función de la distancia (Z), en la fase sólida ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

1. Introducción

Los plaguicidas son agroquímicos empleados en el mantenimiento de las labores agrícolas y en la actualidad constituyen el grupo de sustancias tóxicas que están siendo diseminadas en el ambiente en mayores cantidades. Por ello la comprensión de su dinámica y destinos ambientales, así como sus efectos en los ecosistemas y seres vivos constituyen tareas de suma importancia. En México, los estudios realizados acerca de la distribución geográfica de plaguicidas en aire, agua, sedimento y suelo, así como en torno a los factores que regulan su dinámica en dichas matrices se han enfocado principalmente en compuestos organoclorados y en menor medida organofosforados (Hernández-Antonio y Hansen, 2011). Recientemente también se han venido realizando estudios acerca de la dinámica en el suelo y el destino ambiental de herbicidas como la atrazina, el 2-4-D y el imazapir (Prado *et al.*, 2016; Prado *et al.*, 2014a, 2014b; Müller *et al.*, 2012; Soto *et al.* 2012; Raymundo *et al.*, 2011; Soto *et al.*, 2011; Raymundo *et al.*, 2010; González-Márquez y Hansen, 2009; Raymundo *et al.*, 2009; González-Márquez, 2005). A pesar de ello aún falta mucho por estudiar acerca de los plaguicidas que están siendo usados hoy en día, su dinámica y destinos ambientales, así como sobre los riesgos que implican para la salud, la economía, el ambiente y la estabilidad social (Albert, 2005).

En México, la falta de información acerca del uso adecuado de los plaguicidas y sus efectos, así como la ausencia de una política pública que permita controlar su uso y hacer efectivas las medidas legales de protección a jornaleros agrícolas, campesinos y al ambiente, han generado un grave problema de salud pública, así como la contaminación del suelo, el agua y el aire; a pesar de lo cual, aún no se han establecido mecanismos suficientes y eficientes para su monitoreo y control, así como para la atención de las intoxicaciones y enfermedades derivadas de su uso (Albert, 2005). La COFEPRIS (2002) en su primer diagnóstico nacional de salud ambiental y ocupacional, menciona que “es difícil obtener información actualizada y fidedigna de la magnitud y gravedad de los problemas que causan los plaguicidas”.

El estado de Veracruz es una de las 14 entidades con mayor uso de plaguicidas en el país (COFEPRIS, 2002). La gran mayoría de los jornaleros agrícolas en este Estado carecen de información y recursos para exigir el cumplimiento de la normatividad relacionada a su uso, equipos de protección, información clara y verídica sobre los riesgos que implican, asistencia médica, etc. (Albert, 2005). A esto se suma la escasa atención de las autoridades en los diferentes niveles de gobierno, al daño causado por estas sustancias en la productividad de los suelos, la contaminación de aguas superficiales y subterráneas, la muerte de insectos benéficos y diversas especies de plantas y animales. El último informe anual de la Asociación Mexicana de la Industria Fitosanitaria S. A. (AMIFAC, 2012), refiere que el estado de Veracruz ocupa el sexto lugar entre los estados con mayor número de reportes por intoxicación con plaguicidas, con 141 casos de intoxicación reportados en el 2002, por cada uno de los cuales se estiman al menos 5 casos no reportados (COFEPRIS, 2002). Es decir que en el año de 2002 se presentaron 705 casos de intoxicación por plaguicidas. Lo anterior sugiere que en el estado existe una carencia de

mecanismos para la información y prevención de los riesgos asociados al uso de estas sustancias tanto en la salud como en el ambiente.

La región hidrológica del Papaloapan, en el centro del estado de Veracruz, constituye la zona de mayor producción cañera en la entidad, dentro de esta región se ubica la subcuenca del río Atoyac-Cotaxtla que se nutre de los deshielos del pico de Orizaba. La abundancia de agua en la subcuenca, ha permitido, desde hace siglo y medio, el establecimiento de empresas de todos los ramos industriales entre los que destacan la industria azucarera (ingenios y alcoholeras), la de producción del café y más recientemente la de producción de cítricos, principalmente de limón persa de exportación. El desarrollo de la agroindustria en la cuenca, ha traído consigo el uso de importantes cantidades de agroquímicos (fertilizantes y plaguicidas) para el abonado de los suelos agrícolas y el control de plagas y malezas en los monocultivos. Actualmente los principales herbicidas utilizados en la zona, especialmente en los campos de caña y limón persa pero también de maíz, café, frijol entre otras plantas alimentarias, son el glifosato, la ametrina, el 2,4-D y el paraquat (Tribunal Permanente de los Pueblos, Capítulo México, 2013). Debe mencionarse que aunado al uso de grandes cantidades de agroquímicos, el desarrollo de la industria azucarera en la cuenca, especialmente de la industria alcoholera, ha traído consigo el vertimiento de miles de litros de vinaza –un residuo líquido derivado de la destilación de la melaza de la caña- en los suelos agrícolas de la región, ya sea a través del fertirriego o bien de su incorporación al agua de riego que procede de arroyos ríos y canales donde estos residuos son vertidos de manera clandestina.

De los herbicidas antes mencionados, el paraquat y el glifosato son dos de los más consumidos en la región y se disputan el primer lugar en ventas en México (Albert, 2005). El paraquat es además el herbicida de mayor toxicidad aguda comercializado a nivel mundial en los últimos 50 años y debido a su elevada toxicidad para el ser humano y organismos no blanco ha sido prohibido en 32 países alrededor del mundo (Watts, 2010). En México el paraquat está catalogado como un plaguicida de uso restringido (CICOPLAFEST, 2004) pese a lo cual se comercializa de manera desregulada por lo que representa un problema de salud pública y ambiental. Las vastas evidencias acerca de los efectos tóxicos que generan en la salud de diversos organismos, demanda la comprensión de su comportamiento en los suelos agrícolas de nuestro país por ser éstos los principales receptores y reguladores de su destino ambiental (Albert, 2005).

El paraquat es un compuesto muy soluble en agua cuyo comportamiento en los suelos se caracteriza por una fuerte adsorción y rápida inmovilización en la fase sólida, misma que ocurre por medio del establecimiento de interacciones electrostáticas entre el compuesto y los componentes del suelo cargados negativamente (Gondar *et al.*, 2012; Muhamad *et al.*, 2011; Roberts *et al.*, 2002; Smith y Mayfield, 1977). Se ha observado que la afinidad del paraquat por las arcillas con carga permanente negativa principalmente las arcillas trilaminares expansivas es superior a la que presenta el compuesto por otros componentes edáficos como la materia orgánica y los óxidos de Fe (Islas *et al.*, 2010; Amodham, 2006; Smith y Mayfield, 1977; Mitayantha, *et al.*, 1975). Autores como Knight y Tomlinson (1967) suponen la existencia de dos tipos de sitios para la adsorción de paraquat en los suelos, sitios de alta afinidad presentes en las

arcillas laminares y sitios de baja afinidad situados en la materia orgánica, siendo los primeros los responsables de su fijación e inactivación en el suelo. Pese a que la movilidad del paraquat en los suelos es limitada, no debe menospreciarse su posible lixiviación en suelos con bajos contenidos de arcilla y pH ácidos que se encuentran sujetos a aplicaciones continuas del herbicida, así como su transporte por erosión y migración vertical cuando se halla adsorbido a partículas coloidales que son arrastradas por el agua a través del suelo (Oyung *et al.*, 2004).

El presente trabajo consistió en conocer y comparar la adsorción y movilidad de paraquat en dos suelos agrícolas de la subcuenca del Río Atoyac sujetos a prácticas de manejo contrastantes – un cambisol destinado al cultivo de maíz de temporal, en el que se realiza una aplicación anual de paraquat alcanzándose una dosis en el suelo de 3.5 mg.kg^{-1} (suponiendo que se incorpora en el primer cm de suelo) y un fluvisol en el que se cultiva limón persa bajo un esquema de riego rodado y se aplica paraquat cada mes o mes y medio, alcanzándose una dosis promedio en el suelo de 6.6 mg.kg^{-1} , esto con el propósito de dilucidar cuales de las características fisicoquímicas de ambos suelos pudieran ser responsables de las diferencias observadas en la magnitud e intensidad con que ocurren dichos procesos. Asimismo se evaluó el efecto de la vinaza que se incorpora al fluvisol con el agua de riego en la adsorción y movilidad del paraquat, ya que debido a sus características físico-químicas (alto contenido de materia orgánica disuelta, pH ácido, elevada conductividad eléctrica y alto contenido de cationes metálicos) se prevé que puede tener un efecto negativo la retención del herbicida, lo que cobra relevancia si se considera la frecuencia de aplicación del herbicida en este suelo y el hecho de que en el sitio donde yace, existe un acuífero somero situado a aproximadamente 49 cm de la superficie del terreno.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Describir los procesos de adsorción-desorción y movilidad del herbicida paraquat en dos suelos agrícolas, un fluvisol y un cambisol, para aportar herramientas a la comprensión de su comportamiento en el suelo y a la previsión de su destino ambiental.

2.2 Objetivos particulares

- Evaluar los mecanismos y la capacidad de adsorción y desorción del paraquat en el horizonte superficial de los suelos estudiados a través de experimentos de adsorción en lote.
- Evaluar y comparar la movilidad del paraquat en los suelos estudiados mediante la realización de experimentos de desplazamiento en columnas empacadas de suelo.
- Determinar y comparar el papel que juegan los diferentes componentes y las características de los suelos estudiados en los procesos de adsorción, desorción y movilidad del paraquat.
- Determinar el efecto de la vinaza que se incorpora al fluvisol a través del agua de riego, sobre la adsorción-desorción del herbicida.
- Determinar el efecto de la vinaza en la movilidad del paraquat en el fluvisol mediante la realización de experimentos de desplazamiento en columnas empacadas de suelo.

3. Hipótesis

- 1) La comparación del comportamiento del paraquat en suelos con propiedades físico-químicas diferentes, permitirá poner de manifiesto el papel que las características y componentes de los suelos, tienen en los procesos de adsorción, desorción y movilidad del herbicida. Puesto que el paraquat se presenta en solución como un catión divalente cuya adsorción se encuentra mediada primordialmente por el establecimiento de interacciones electrostáticas entre el herbicida y los componentes del suelo cargados negativamente, se prevé que su adsorción será mayor y más fuerte en el suelo que presente la mayor CIC y el mayor contenido de arcilla, así como mayor la restricción de su movilidad.
- 2) Respecto al efecto de la vinaza en la adsorción-desorción y movilidad del herbicida en el fluvisol, se prevén que éste afectará negativamente la adsorción del paraquat en el suelo y reducirá el tiempo de retención del compuesto al: 1) aportar materia orgánica disuelta a la cual se enlace, capaz de transportarlo en solución, 2) aportar cationes metálicos capaces de desplazar al herbicida del complejo de intercambio, 3) reducir el pH de la solución del suelo favoreciendo la protonación de los sitios de intercambio y la repulsión del paraquat por tratarse de un herbicida catiónico.

4. Marco Teórico

4.1 Los plaguicidas

Los plaguicidas son sustancias o mezclas de ellas, de origen natural o sintético utilizadas para prevenir, destruir y controlar plagas. Actualmente representan el mayor grupo de sustancias tóxicas diseminadas por el ser humano en el ambiente principalmente para el sostenimiento de las labores agrícolas, pero también en el ámbito forestal, pecuario, doméstico, urbano e industrial (Fernández *et al.*, 2012). Por el tipo de organismos blanco que controlan se clasifican como herbicidas, insecticidas, fungicidas, bactericidas, nematocidas, acaricidas, rodenticidas y molusquicidas (Pierzynski *et al.*, 2005, CICOPLAFEST, 2004). El inicio de su producción y consumo data de finales del siglo XIX, durante el auge de la revolución industrial, que trajo consigo el crecimiento de las áreas urbanas y la necesidad de garantizar una mayor capacidad de producción, protección, almacenamiento y transporte de los productos del campo para satisfacer las necesidades alimentarias de poblaciones crecientes (Arata, 1984). Fue en este periodo de la historia que se empezaron a utilizar de manera relativamente amplia productos inorgánicos como el queroseno, el azufre, el sulfato de cobre con cal, el acetoarsenito de cobre, entre otros (Albert y Loera, 2005).

Los plaguicidas sintéticos se comenzaron a producir en la primera mitad del siglo XX, a raíz del descubrimiento de las propiedades insecticidas del DDT en 1939, que inicialmente fue distribuido por el gobierno de E.E.U.U como un insumo de uso militar para proteger a los soldados de los insectos transmisores de la malaria en los países ocupados del pacífico sur (Murray, 1994; Ramírez, 2001). Al término de la segunda guerra mundial muchas de las industrias químicas norteamericanas productoras de DDT (Monsanto, Hercules, Dupont y Merk) tenían una capacidad instalada de producción mucho mayor a la requerida por el mercado mundial; fue entonces que la venta de DDT se liberó para uso civil y se inició la búsqueda de otros compuestos sintéticos con propiedades biocidas. Así a partir de 1945 los países productores de estas sustancias se dieron a la tarea de promover la apertura de nuevos mercados para comercializarlas, dando pie al “Boom” algodonero de los años 50 y 60 en Centroamérica y a la puesta en marcha del modelo agroexportador de la Revolución Verde en México. El crecimiento de la agroindustria en los países de Latinoamérica, principalmente de América Central, fue el principal motor del desarrollo de la industria química norteamericana en la segunda mitad del siglo veinte; de ahí que Estados Unidos fuese el principal promotor de créditos y apoyos en países como Nicaragua, El Salvador y Guatemala para la importación de plaguicidas de fabricación norteamericana y más adelante de la construcción de manufacturas locales productoras de estas sustancias que permitieron a los países exportadores reducir gastos por pago de aranceles. Para finales de 1970 Latinoamérica era la región con mayor consumo de plaguicidas entre los países en vías de desarrollo (Murray, 1994).

Aunque en México, el uso de plaguicidas sintéticos comenzó alrededor de 1948, año en el que se introdujeron al país el DDT y otros compuestos organoclorados (derivados halogenados de hidrocarburos), fue hasta la puesta en marcha de la Revolución Verde, que se dio pie a la

sustitución de la agricultura tradicional por la agricultura industrial y con ello se generalizó el uso de plaguicidas en los campos (Albert, 2005). La llamada “modernización” de la agricultura mexicana devino en un conjunto de paquetes tecnológicos y relaciones sociales que se expresaron en la dependencia de semillas de alto rendimiento, el uso intensivo de productos derivados del petróleo (fertilizantes y plaguicidas), la mecanización de los procesos productivos para el ahorro de fuerza de trabajo; el suministro de agua en sistemas de riego intensivo; el control transnacional de la producción de insumos agrícolas y la dependencia de los pequeños productores de mecanismos financieros externos (Martínez y Bejarano, 1992).

Después de 10 años de uso intensivo de plaguicidas organoclorados, el desarrollo de resistencia en las plagas, así como la elevada persistencia de estos compuestos en el ambiente y su capacidad para acumularse en los organismos y biomagnificarse en las redes tróficas, motivó la comercialización de nuevas familias de compuestos químicos, entre las que cabe destacar a los organofosforados (menos persistentes pero de mayor toxicidad), sintetizados en Alemania, en el curso de investigaciones orientadas al desarrollo de armas químicas con propiedades neurotóxicas; los carbamatos, piretroides, dinitroanilinas, triazinas, anilidas, derivados del ácido fenoxiacético, ftalmidas, bencimidazoles, tiocarbamatos y cumarinas. Algunos de los plaguicidas más usados en el mundo han sido el 2,4-D del grupo de los derivados fenoxi, el diurón del grupo de los tiocarbamatos, el glifosato del grupo de los organofosforados y el paraquat del grupo de los bipyridilos (Albert, 1997).

El uso excesivo de plaguicidas sintéticos por ya más de 70 años ha traído numerosas consecuencias negativas para el ambiente, la calidad de los alimentos, la biodiversidad, la dinámica de los ecosistemas y la salud humana. Hoy en día se sabe que muchas de estas sustancias son potentes carcinógenos, mutágenos y teratógenos lo que pone en duda la pertinencia de su uso. Asimismo obliga a cuestionar la dinámica de su producción y consumo, ya que al menos en el ámbito agrícola la producción mundial de alimentos es suficiente para satisfacer los requerimientos nutricionales de la población desde los años 70 y la situación de hambre crónica que padecen 842 millones de personas (FAO, 2013) es resultado, entre otros factores, de que cerca del 40% de los alimentos producidos se tira por problemas de distribución, especulación, almacenamiento y transporte (Restrepo, 1998); no obstante el aumento en el rendimiento de los cultivos para garantizar la seguridad alimentaria de poblaciones crecientes sigue siendo una de las principales excusas públicas para promover el consumo indiscriminado de insumos y tecnologías lesivas para la salud y el ambiente.

Respecto a la diseminación de los plaguicidas en el ambiente se ha demostrado que sólo un pequeño porcentaje de estas sustancias alcanzan las plagas para cuyo control fueron destinados. De acuerdo con Pimentel (1995), solo el 0.1% de los plaguicidas alcanzan las especies blanco, el resto afectan a otros organismos y contaminan el suelo, el agua y la atmósfera. Gao y colaboradores (2012) mencionan que el 98% de los insecticidas y el 95 % de los herbicidas alcanzan otro destino diferente de las plagas para el control de las cuales fueron diseñados. Entre

los efectos adversos que generan cabe destacar: a) el desarrollo de resistencia en las plagas, lo que conduce a la aplicación de mayores cantidades de estos insumos, b) la eliminación de insectos benéficos y la reducción del éxito reproductivo de las plantas que polinizan c) la desaparición de especies y la afectación de niveles tróficos completos en las cadenas alimenticias, d) el empobrecimiento de la dieta campesina por la desaparición de especies alimentarias e) el encarecimiento de la producción, f) la afectación de la salud de trabajadores del campo y consumidores y g) la contaminación de suelos, agua y aire (Restrepo, 1998; Albert, 1997; Albert, 2005).

En México el paradigma del uso de plaguicidas como el medio más efectivo para combatir las plagas y evitar así la pérdida de las cosechas, aunado a la ausencia de apoyos gubernamentales y asesoramiento técnico para el desarrollo de otras tecnologías que permitan prevenirlas y controlarlas, ha devenido en graves problemas económicos, ambientales y de salud pública; pese a lo cual no existen datos actualizados sobre la cantidad de plaguicidas que se consumen en el país, ni programas de gobierno que permitan monitorear y regular su presencia en suelos y cuerpos de agua subterráneos y superficiales. La última modificación a la NOM-127-SSA1-1994 que establece los límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, sólo regula la presencia de 2,4-D y 7 plaguicidas organoclorados en el agua para consumo humano.

De acuerdo con la base de datos de la FAOSTAT (2016), del año 2000 al 2013 se utilizaron en el país, 492,934 toneladas de fungicidas y bactericidas, 387,758 toneladas de herbicidas y 322,477 toneladas de insecticidas, que suman un total de 1,203,170 toneladas de compuestos químicos empleados en el control de plagas. Si se considera que el 99.9% de estas sustancias alcanzan un destino diferente de aquel para el que fueron designadas, se encuentra que más de 1,201,967 toneladas de plaguicidas fueron a parar al aire, los suelos y los cuerpos de agua continentales y costeros en el periodo referido (Figura 1).

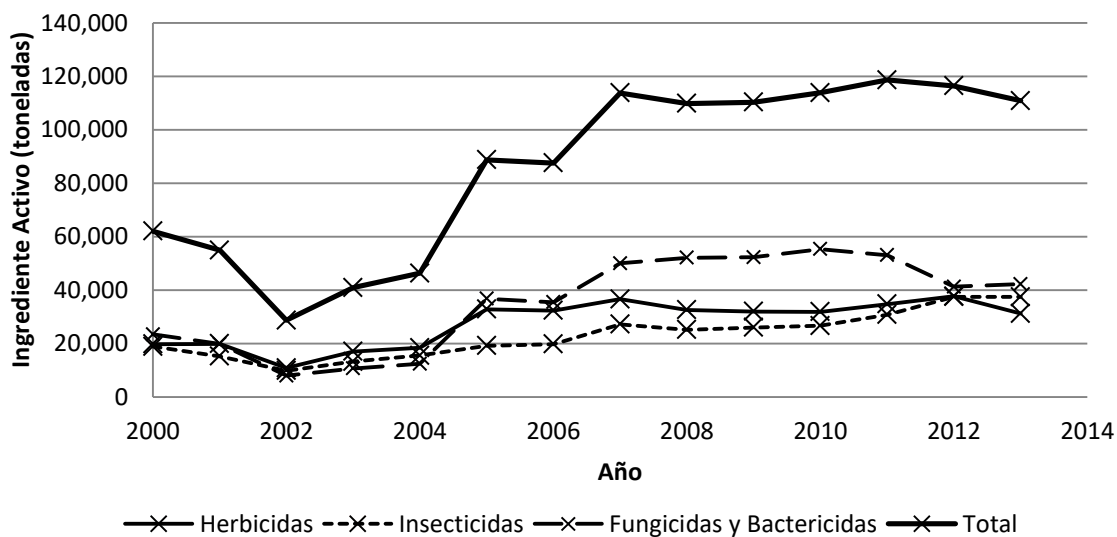


Figura 1. Consumo anual de plaguicidas en México del 2000 al 2013 (FAOSTAT, 2016).

La misma organización (FAOSTAT, 2013) reporta que en 2012 el valor de las importaciones de plaguicidas en México superó los 545 millones de dólares, mientras que el valor de exportaciones fue de más de 269 millones de dólares, representando ambos, los máximos alcanzados de 1961 al 2012. La Comisión Federal para la Protección Contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) tiene registrados 782 ingredientes activos usados como plaguicidas en México, en más de 5600 formulaciones comerciales, de ellos 186 son considerados altamente peligrosos por presentar alguna de las siguientes características: tener alta toxicidad aguda, provocar efectos tóxicos de largo plazo por exposición crónica (como carcinogenicidad, mutagenicidad, toxicidad reproductiva y alteración endócrina), presentar una toxicidad ambiental relevante por su capacidad de bioacumularse y su persistencia en agua o sedimentos, y estar incluidos en los protocolos de Estocolmo, Rotterdam o Montreal (RAPAM, 2013). Cabe resaltar que entre los plaguicidas altamente peligrosos cuyo uso es permitido por la COFEPRIS y recomendado por la SENASICA, 85 no están autorizados en la Unión Europea por sus efectos en la salud y/o el ambiente (RAPAM, 2014).

En el ámbito de la investigación científica en México, se han realizado numerosos trabajos con la intención de comprender el comportamiento y distribución de plaguicidas en sustratos ambientales (suelo, sedimento, agua, aire y biota); sin embargo, la mayoría se enfocan en compuestos organoclorados y organofosforados debido a su elevada persistencia en el ambiente y/o elevada toxicidad para diversos organismos (Waliszewski *et al.*, 2000; Hernández-Romero *et al.*, 2004; Wong *et al.*, 2010). Más recientemente se han realizado estudios para determinar los riesgos de contaminación por plaguicidas pertenecientes a otras familias químicas que actualmente están siendo usados ampliamente en los suelos agrícolas del país y que suscitan preocupación por su elevada toxicidad y/o presencia en cuerpos de agua subterráneos y superficiales, como es el caso de la atrazina y el 2,4-D. Al respecto González-Márquez y Hansen (2009), estudiaron el efecto de la salinidad sobre la adsorción de atrazina en muestras de suelo procedentes del distrito de riego 063 en Guasave, Sinaloa, encontrando que la presencia de sodio en el sistema agua-suelo favorece la adsorción del herbicida, y restringe su biodegradación y migración a cuerpos de agua subterráneos. Asimismo Prado y colaboradores (2014) estudiaron la adsorción degradación y transporte de atrazina en dos suelos agrícolas de México, un andosol y un vertisol y encontraron que el principal componente responsable de la retención del herbicida en ambos suelos es la materia orgánica humificada; también observaron que la atrazina es más móvil en el vertisol y por lo tanto mayor el riesgo de contaminación de cuerpos de agua subyacentes a este tipo de suelo, además de que la capacidad de adsorción de atrazina en el andosol disminuye a medida que se incrementa el contenido de carbono orgánico disuelto (DOC) en la solución del suelo, lo que asocian a la formación de complejos entre el DOC y la atrazina que son más móviles que el herbicida por sí solo. Respecto al 2,4-D, Casasola (2013) y Prado *et al.* (2016), evaluaron su adsorción, degradación y migración en dos suelos agrícolas de Tabasco y hallaron que el compuesto posee un tiempo de vida media corto en ambos suelos (alrededor de 2 d) y que el herbicida y su metabolito (2,4-DCP) son fuertemente retenidos en la matriz edáfica debido a la presencia de óxidos de hierro y aluminio. Por otra parte Raymundo y colaboradores (2011)

encontraron que más del 99% del Imazapyr aplicado a columnas inalteradas de un suelo alofánico era recuperado en los lixiviados, lo que sugiere un elevado potencial de lixiviación del herbicida en andosoles. Otros esfuerzos han sido dirigidos a diagnosticar la contaminación por plaguicidas de uso actual en diversas matrices ambientales, es el caso del estudio realizado por Hernández-Antonio y Hansen (2011) en dos zonas agrícolas de la costa de México (una distrito de riego en Guasave, Sinaloa y una zona agrícola de referencia) quienes encontraron la presencia de atrazina y su metabolito desetilatrazina en el agua de los ríos y las norias de una de las zonas, así como la presencia de plaguicidas organoclorados en una laguna costera y en muestras de sedimentos (los organoclorados se evaluaron por su elevada persistencia en el ambiente, pese a que se han dejado de usar); o el estudio realizado por Moreno-Villa y colaboradores (2012) que encontraron la presencia de insecticidas piretroides en muestras de suelo y agua procedentes de los Valles del Yaqui y Mayo en Sonora. Puesto que el comportamiento de los plaguicidas en las diferentes matrices ambientales está definido en función de las propiedades del compuesto en cuestión, las propiedades de la matriz y las condiciones ambientales que imperan en el sitio en que son aplicados, es difícil hacer generalizaciones que permitan prever su destino ambiental, por ello esfuerzos significativos deben ser realizados en este sentido, sobre todo para prever el destino de aquellas sustancias de mayor uso y toxicidad.

Los herbicidas

Los herbicidas son sustancias utilizadas para inhibir o interrumpir el crecimiento y desarrollo de las plantas no deseadas en los cultivos, actualmente constituyen el grupo de plaguicidas más usados en México y el mundo, seguidos de los insecticidas y fungicidas (Albert, 2005). Los herbicidas se clasifican con base en diversos criterios, los cuales se resumen en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de los herbicidas con base en diferentes criterios. Adaptado de Rosales y Esqueda (sin año), Bejarano (2002), Mallory y Retzinger (2003), Albert (1997) y FAO (1996).

Criterio	Tipos	Descripción
Época de aplicación	Preemergentes	Se administran después de la siembra de la semilla e impiden el crecimiento de las malezas en germinación o recién emergidas
	Postemergentes	Se aplican después de la emergencia de la maleza y el cultivo
Selectividad	Selectivos	Afectan a un tipo de plantas en particular
	No selectivos	Resultan tóxicos para todo tipo de vegetación
Modo de acción	De contacto	Sólo afectan a los órganos de la planta con los que entran en contacto y tienen un transporte limitado dentro de la misma.
	Sistémicos	Son aplicados al suelo o al follaje. La planta los absorbe y transporta a todos sus órganos.
Sitio de acción	Mallory y Retzinger (2003) reúnen a los herbicidas en 27 grupos de acuerdo a su sitio de acción, entre ellos refieren a inhibidores del ensamblaje de microtúbulos, auxinas sintéticas, inhibidores de la fotosíntesis, inhibidores de la síntesis de lípidos, inhibidores de la síntesis de carotenoides, inhibidores de la síntesis de ácidos grasos de cadena larga, inhibidores de la síntesis de aminoácidos aromáticos, inhibidores de la síntesis de glutamina, inhibidores del transporte de ácido indolacético, inhibidores de la síntesis de pared celular, inhibidores de mitosis y disruptores de membrana.	
Familia química y ejemplos de principios activos miembros	Bipiridilos	Dicuat, Paraquat
	Triazinas	Atrazina, Cianazina, Metirbuzin, Prometrina, Propazina, Simazina
	Ureas sustituidas y uracilos	Diurón, Isoproturón, Linurón, Fluometurón, Terbacil
	Difenil éteres	Acifluorofen, Bifenox, Oxifluorofen
	Oximas	Alloxydim, clethodim, cycloxydim, sethoxydim, tralhoxydim
	Ésteres de ácidos ariloxi-fenoxialcanoicos	diclofop-metil, fluazifop-butil, fenoxaprop-etil, fenthiaprop-etil, haloxyfop-metil y quizalofop-etil
	Tiolcarbamatos	EPTC, Butylate, Perbulate, Trillate, Veronlate
	Cloracetamidas	Alachlor, Butachlor, CDAA, Metolachlor, Propachlor
	Dinitroanilinas	Trifluralin, Benefin, Oryzalin, Pedimentalin
	Carbamatos	Azulam Propham
	Ácidos ariloxi-alcanoicos	2,4-D, 2,4-DB, Dichlorprop, MCPA, MCPB, Mecoprop
	Ácidos Aril carboxílicos	Dicamba, 2,3,6 TBA, Chloramben, Chlorpyralid
	Ácidos quinolino carboxílicos	Quimerac, Quinclorac
	Sulfonilureas	Bensulfuron-metil, Chlorimuron, Chlorsulfurón, Metsulfuron-metil, Primisulfuron-metil, Sulfometuron-metil, Thifensulfuron, Trisulfuron
Imidazolinonas	Imazapyr, Imazamethabenz-metil, Imazaquin, Imazethapir	
Otras	Glifosato, Glufosinato de amonio, Bentazon, Bromoxynil (nitrilo), Propanil (anilida)	

La naturaleza tóxica de los plaguicidas y su cada vez mayor presencia y disseminación en el agua, el suelo y el aire, constituyen un riesgo latente, por ello la comprensión de los procesos que afectan su comportamiento y su destino desde el sitio de aplicación constituye una tarea importante que puede llevar a regular su uso o a restringirlo en caso de ser necesario para proteger y preservar la salud ambiental y humana.

4.2 El destino de los plaguicidas en el suelo

El suelo es el principal receptor y regulador del destino de los plaguicidas en el ambiente. Una proporción mayoritaria de estas sustancias ingresan a él de manera directa a través de las labores agrícolas, al ser asperjadas sobre su superficie o por lavado foliar durante los eventos de precipitación; otras vías de ingreso son los derrames accidentales e intencionales, la disposición inadecuada de envases y productos caducos y los procesos de deposición atmosférica húmeda y seca (Sánchez y Ortíz, 2011).

En el suelo los plaguicidas se ven afectados por diversos procesos físicos, químicos y biológicos que determinan su destino ambiental (Figura 2); pueden ser retenidos en su matriz sólida, transformados o degradados por medio de reacciones químicas, fotoquímicas o biológicas, y movilizados hacia otros compartimentos ambientales (atmósfera e hidrósfera). La retención es consecuencia de la interacción de los plaguicidas con la fase sólida del suelo, generalmente restringe su movilidad previniendo la contaminación de otros compartimentos ambientales y en algunos casos reduce su disponibilidad para microorganismos y plantas, con lo que favorece la acumulación y persistencia de estas sustancias en el ambiente edáfico. La degradación y transformación son procesos que alteran la naturaleza química de los plaguicidas, pueden conducir a su mineralización y eliminación del ambiente, o bien pueden llevar a la formación de subproductos o metabolitos con mayor o menor toxicidad que el compuesto original. Los plaguicidas que no se retienen ni son degradados pueden moverse fuera del suelo por volatilización (proceso que implica su distribución desde el suelo hacia la atmósfera), ser lixiviados por el agua de percolación e ir a parar a los cuerpos de agua subterráneos, o bien ser arrastrados por el agua de escorrentía -ya sea en solución o adsorbidos a partículas sólidas suspendidas- representando un riesgo de contaminación para los cuerpos de agua superficiales (Weber y Miller 1989, Andreu y Picó, 2004).

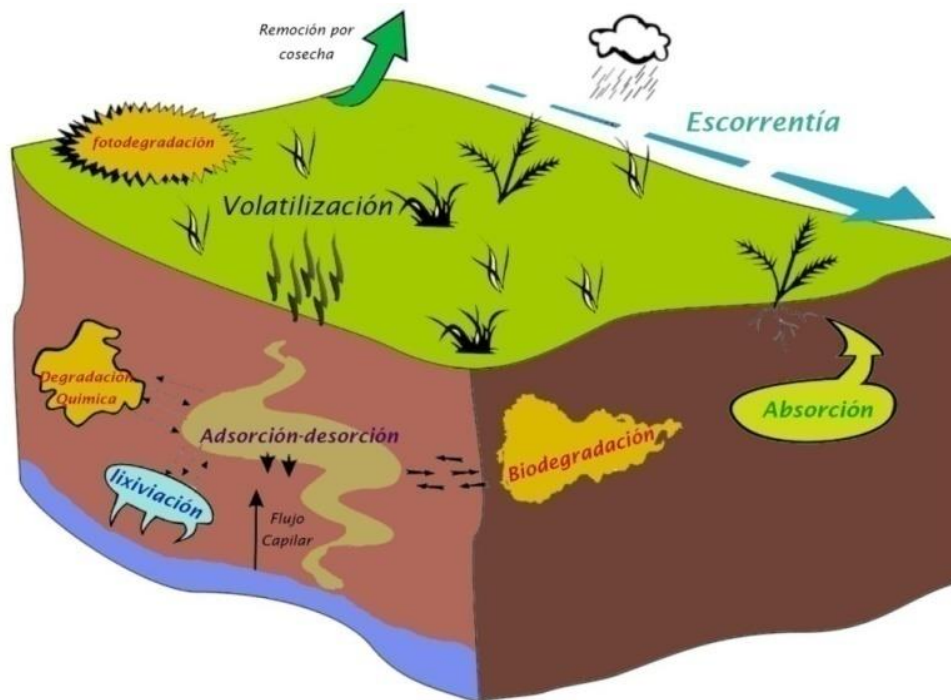


Figura 2. Procesos que controlan el destino ambiental de los plaguicidas en los suelos. Esquema modificado de Andreu y Picó (2004).

El destino y comportamiento de los plaguicidas en los suelos agrícolas, es decir la forma en que se ven afectados por los procesos mencionados en el párrafo anterior, depende de diferentes factores que se condicionan entre sí y establecen un sinnúmero de interacciones complejas. Dichos factores son: 1) las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas, 2) las condiciones ambientales del sitio en que son aplicados, 3) el manejo agrícola y 4) las propiedades intrínsecas del suelo (Gavrilescu, 2005, Cheng; 1990). A continuación se presenta una breve descripción de los factores mencionados en los incisos 1, 2 y 3, mientras que en la sección 4.3 de este trabajo se ofrece una revisión más detallada de aquellas propiedades del suelo que determinan su función reguladora del destino ambiental de plaguicidas y otros compuestos orgánicos (inciso 4).

1) **Las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas:** Las principales propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas que deben tenerse en cuenta para prever su comportamiento en el ambiente edáfico de acuerdo con Pierzynski (2012) y Thompson y Goyne (2012) son:

a) **Su carácter iónico:** los plaguicidas pueden presentar grupos funcionales ionizables, que poseen la capacidad de donar y aceptar protones en función del pH del medio, adquiriendo carga (negativa o positiva según sea el caso). Dicha capacidad puede inferirse a partir de su constante de disociación ácida (K_a), la cual indica el grado de ionización del compuesto a un pH determinado. Los plaguicidas pueden ser moléculas muy complejas con varios grupos funcionales ionizables, por lo que llegan a presentar más de una constante de disociación ácida. El carácter catiónico, aniónico, ácido o básico de estos xenobióticos determina el tipo de interacciones que puedan

establecer con los diversos componentes de la fase sólida del suelo, así como su susceptibilidad a ser degradados y transformados.

b) Polaridad: Los plaguicidas pueden ser compuestos polares y no polares. En general los compuestos no polares son repelidos o segregados de la solución del suelo por las moléculas de agua y tienden a permanecer retenidos en la fracción no polar de la materia orgánica del suelo; debido a su escasa afinidad por el agua su movilidad en el suelo es reducida y su persistencia elevada. Por su parte los compuestos polares, poseen grupos funcionales que contienen átomos electronegativos en su estructura, esto provoca que la distribución de los electrones en sus moléculas sea desigual y que desarrollen cargas parciales. Dichas cargas incrementan su afinidad por el agua y les permiten establecer interacciones electrostáticas de tipo ion-dipolo y dipolo-dipolo con los componentes de fase sólida del suelo.

c) Solubilidad en agua: la solubilidad se define como la concentración máxima de un compuesto que puede disolverse en agua a una presión y temperatura dadas. En general los plaguicidas con elevada solubilidad son más susceptibles de ser lixiviados por el agua de percolación y transportados por el agua de escorrentía, así mismo al encontrarse en solución pueden ser fácilmente asimilados por los microorganismos del suelo por lo que tienden a ser menos persistentes.

d) Presión de vapor: es un indicador de la capacidad de una sustancia sólida o líquida para volatilizarse o evaporarse, es decir que da cuenta de la habilidad de sus moléculas para romper las fuerzas cohesivas que las mantienen unidas y escapar al estado gaseoso; los plaguicidas que presentan presiones de vapor altas ($>1 \times 10^{-2}$ mmHg a 25°C) tienden a volatilizarse y dispersarse en la atmósfera, mientras que los compuestos que presentan presiones de vapor bajas ($<1 \times 10^{-6}$ mmHg a 25°C) tienden a acumularse en la fase líquida, en la fase sólida o en la biota del suelo. Debe tenerse en cuenta que la presión de vapor es una propiedad altamente dependiente de la temperatura del suelo, a medida que la temperatura del suelo aumenta se incrementa la presión de vapor y viceversa.

e) Forma y tamaño: Debido a que las fuerzas de Van der Waals y los puentes de hidrógeno que median la retención de plaguicidas orgánicos polares y no polares son fuerzas aditivas, cuanto mayor es el tamaño de su molécula, mayor es la fuerza con que estos compuestos se adsorben a la fase sólida del suelo.

Para comprender el comportamiento de los plaguicidas en términos de su distribución entre las diferentes fases que componen el suelo (sólida, líquida y gaseosa), se utilizan expresiones conocidas como coeficientes de distribución o reparto. Cada coeficiente se define como el cociente de las concentraciones de una sustancia dada en dos fases cualesquiera en condiciones de equilibrio. Así, el coeficiente de reparto octanol-agua (K_{ow}) es una medida de la distribución de un compuesto entre una fase orgánica (octanol) y una fase acuosa, y constituye un indicador de su hidrofobicidad; en general los plaguicidas con K_{ow} elevados son compuestos no polares, poco

solubles en agua, que presentan afinidad por la fracción orgánica del suelo. Otro parámetro de interés es la constante de Henry (K_H), que expresa la relación entre el grado de solubilidad de un gas en agua y su presión de vapor, o bien su distribución entre una fase gaseosa y una fase acuosa a presión y temperatura constantes. La constante de Henry es también un indicador de la susceptibilidad de un compuesto a volatilizarse; plaguicidas que poseen valores de K_H elevados ($K_H > 10^{-5} \text{ atm m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) tienden a escapar fácilmente de la solución del suelo hacia la atmósfera, en contraste plaguicidas polares con baja presión de vapor y elevada solubilidad en agua poseen valores de K_H pequeños ($K_H < 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) y son poco volátiles. Por último el coeficiente de adsorción (K_d) refiere la relación que existe entre la concentración de una sustancia en la fase sólida del suelo y su concentración en la fase líquida. En general compuestos que poseen K_d elevados (mayores a $100 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$) se adsorben con fuerza a la matriz sólida del suelo, son poco móviles y resistentes a la degradación microbiana por lo que pueden persistir en el suelo por periodos de tiempo prolongados (Wauchope *et al.*, 2002). El K_d para un mismo plaguicida generalmente varía en función de las propiedades del suelo en que ha sido evaluado para un rango de concentraciones iniciales dado, sin embargo en el caso de plaguicidas no polares o ligeramente polares muestra una correlación estrecha con el contenido de materia orgánica o de carbón orgánico en el suelo, razón por la cual puede ser normalizado por estos parámetros mediante las ecuaciones 1 y 2:

$$K_{CO} = \frac{K_d \cdot 100\%}{\%CO} \quad (1) \quad K_{MO} = \frac{K_d \cdot 100\%}{\%MO} \quad (2)$$

Donde K_{CO} y K_{MO} representan los coeficientes de reparto del compuesto entre la solución y las fracciones de carbón orgánico o materia orgánica del suelo respectivamente. La estimación de estos coeficientes es válida para plaguicidas no iónicos, en suelos con porcentajes de materia orgánica mayores a 1%, ya que están planteados bajo la suposición de que la materia orgánica del suelo es el principal sorbente y de que posee una capacidad de sorción constante en suelos diferentes. En el caso de compuestos iónicos como el pircloram, paraquat, glifosato, 2,4-D, entre otros y suelos con escaso contenido de materia orgánica, las arcillas y óxidos contribuyen sustancialmente a la sorción por lo que el cálculo de K_{CO} y K_{MO} puede subestimar la capacidad de adsorción de los suelos. La utilidad de estos coeficientes radica en que permiten comparar la sorción de un mismo plaguicida en diferentes suelos sobre la base de su contenido de materia orgánica (Pierzynski, 2012; Wauchope *et al.*, 2002; Müller *et al.* 2007).

2) **Condiciones ambientales del sitio en que son aplicados:** Entre los atributos del terreno que deben ser tomados en cuenta para comprender el comportamiento y prever el destino ambiental de los plaguicidas en el suelo, encontramos su posición en el relieve, las condiciones climáticas locales (temperatura y precipitación), la profundidad del manto freático y las características de la cobertura vegetal que tiene el sitio al momento de la aplicación. La lluvia es uno de los parámetros más importantes en el control de la pérdida de plaguicidas por escorrentía, erosión y lixiviación, la magnitud con que ocurren estos procesos depende del tiempo que transcurre entre la aplicación del compuesto y el evento de precipitación, así como de su

intensidad y duración. En general, las lluvias de baja intensidad favorecen la incorporación de los plaguicidas en los horizontes superficiales del suelo reduciendo su movilidad, en cambio las lluvias intensas pueden conducir a la saturación del suelo en superficie en periodos cortos de tiempo, provocando la formación de flujos laminares y flujos preferenciales responsables de los procesos de transporte por escorrentía y lixiviación respectivamente (Alletto *et al.*, 2010).

3) **Manejo agrícola:** En relación al manejo es necesario considerar, el tipo de formulación, la técnica de aplicación, la dosis, frecuencia y temporada del año en que son empleados los plaguicidas, así como el tipo de labranza (convencional o de conservación), la fertilización y el régimen hídrico (riego o temporal) a los que se encuentra sujeto el terreno donde se aplican. De acuerdo con Alletto y colaboradores (2010), la disposición de residuos de cosecha en la superficie de los terrenos a manera de abono y protección contra la erosión (una práctica común en la labranza de conservación), pueden favorecer la intercepción de entre el 40 y 70 % de las dosis aplicadas de herbicidas preemergentes, lo que reduce su eficacia (obligando a la utilización de dosis mayores), modifica su biodisponibilidad y limita su migración a través del suelo. A su vez la intercepción de los plaguicidas por los residuos de cosecha puede favorecer su fotodegradación, volatilización y biodegradación ya que éstos permanecen expuestos a la luz y el calor del sol, además de quedar a merced de la biomasa microbiana responsable de la degradación de los restos vegetales.

Respecto a los efectos de la labranza en la adsorción de plaguicidas a la fase sólida del suelo, se ha observado que bajo sistemas de labranza de conservación la adsorción de plaguicidas no polares se incrementa debido a la preservación de un mayor contenido de carbono orgánico en los horizontes superficiales del suelo. Asimismo, la acumulación de materia orgánica en las capas superficiales, provoca la disminución del pH del suelo favoreciendo la adsorción de plaguicidas básicos. El efecto contrario se observa en los sistemas de labranza convencional donde la alteración de la estructura del suelo en superficie, favorece la mineralización de la materia orgánica antes protegida de la degradación en el interior de los agregados y reduciendo con ello la capacidad de adsorción del suelo. La labranza y la naturaleza de los residuos de cosecha no solo modifican la cantidad de materia orgánica en el suelo, sino también su composición y por lo tanto el tipo de grupos funcionales que puedan interactuar con los plaguicidas. Asimismo afectan la temperatura, humedad y pH del sistema edáfico, lo que tiene consecuencias importantes en el tipo y abundancia de microorganismos capaces de degradarlos (Prado *et al.*, 2014a; Alletto *et al.*, 2010).

Los efectos de la labranza en el transporte de plaguicidas por erosión, lixiviación y escorrentía son diversos y en algunos casos pueden ser discrepantes. La labranza convencional, que se caracteriza por retirar la cobertura vegetal de los terrenos y alterar la estructura del suelo, incrementa su susceptibilidad a la erosión hídrica y eólica, con lo cual favorece la movilización de los plaguicidas adsorbidos a las partículas de suelo por efecto del agua y el viento. El mismo sistema puede reducir el transporte de los plaguicidas por escorrentía al mejorar la capacidad de infiltración y el drenaje del suelo en superficie (primeros 20 cm de profundidad), además de restringir su

lixiviación hacia el subsuelo al destruir la conectividad de los macroporos. Por su parte la labranza de conservación que se caracteriza por promover la estabilidad estructural del suelo y utilizar los residuos de cosecha como cobertura, reduce la susceptibilidad del suelo a ser removido por el agua y el viento y de este modo restringe el transporte de plaguicidas por erosión. Asimismo al preservar en el suelo un mayor contenido de humedad, puede provocar que éste se sature con rapidez durante eventos de precipitación intensos, favoreciendo la formación de flujos laminares en superficie y flujos preferenciales dentro del suelo, responsables del transporte de los plaguicidas por escorrentía y lixiviación. La lixiviación de plaguicidas en sistemas de labranza de conservación también puede verse favorecida por la formación y preservación de una mayor cantidad de macroporos en relación a los sistemas de labranza convencional (Alleto *et al.*, 2010).

Respecto al efecto de la aplicación de enmiendas orgánicas en el comportamiento de los plaguicidas en el suelo, se puede decir que éste depende de la naturaleza y reactividad de las enmiendas y de su influencia en la actividad microbiana del suelo. En general las enmiendas poseen un elevado contenido de materia orgánica que incrementa la capacidad de sorción del suelo y por lo tanto la retención y persistencia de los plaguicidas en su matriz. Asimismo pueden favorecer su degradación al incorporar al suelo de una fuente de carbono lábil que activa a la comunidad microbiana degradadora, o bien restringirla al aportar materia orgánica que incrementa la capacidad de sorción del suelo, limitando la disponibilidad de los plaguicidas para los microorganismos (Barriuso *et al.* 1996). Por otra parte algunas enmiendas pueden producir materia orgánica disuelta capaz de adsorber y transportar a los plaguicidas en solución favoreciendo así su lixiviación hacia el subsuelo.

El riego es otro de los componentes del manejo que afectan de manera importante la movilidad y el destino de los plaguicidas en el suelo. Sus efectos dependen de la composición del agua de riego (principalmente de su pH, contenido de sales y materia orgánica disuelta), de la forma en que se administra (inundación, goteo etc.), del volumen de agua aplicado y de la duración de los eventos de riego (Müller *et al.* 2006). Seol y Lee (2001), señalan que el agua de riego puede inducir cambios en el pH de la solución del suelo afectando la especiación de los plaguicidas y por lo tanto su interacción con la fase sólida. Asimismo mencionan que elevados contenidos de cationes monovalentes en el agua de riego pueden desestabilizar la estructura del suelo, lo cual puede afectar el movimiento del agua a través la red porosa y por lo tanto el transporte de plaguicidas u otros solutos en su matriz.

El riego también puede aportar materia orgánica disuelta capaz de adsorber los plaguicidas y facilitar su migración a través del suelo, o bien competir con ellos por los sitios de adsorción en la fase sólida favoreciendo su permanencia en la solución y su lixiviación. En algunos casos la MOD también puede promover la retención de los plaguicidas en el suelo al participar en procesos de coadsorción (Müller *et al.*, 2006). Dado que las propiedades físico-químicas de la materia orgánica disuelta (susceptibilidad a la biodegradación, estabilidad, polaridad y aromaticidad) determinan su capacidad de sorción, su conocimiento es fundamental en la realización de estudios que indaguen sus efectos en la movilidad de los plaguicidas en el suelo. Por último, el riego puede afectar la

degradación y persistencia de los plaguicidas al provocar cambios en la actividad, composición y abundancia de las comunidades microbianas edáficas. Estos cambios pueden deberse a la aportación de nutrientes y materia orgánica disuelta que constituyen fuentes de energía para los microorganismos degradadores, así como a la modificación del pH, la aireación y la humedad del suelo (Müller *et al.*, 2006).

4.3 El suelo, sus propiedades y sus funciones

El suelo es una capa continua y heterogénea que recubre la corteza terrestre, su formación es resultado de la transformación del material litosférico por acción de la atmósfera, la hidrósfera y la biósfera. Se distinguen cinco factores cuya interacción conduce a la formación de suelo: el material parental, el relieve, el clima, los organismos y el tiempo (Pierzynski *et al.* 2005). La variación local de estos factores da origen a la heterogeneidad horizontal de los suelos sobre la superficie de la tierra y permite distinguirlos entre sí y clasificarlos en grupos de referencia. A su vez el suelo posee una heterogeneidad vertical que se manifiesta en la presencia de capas diferenciadas u horizontes que reflejan los procesos físicos y químicos que han llevado a su formación y estado actual (Schaetzl y Anderson, 2005).

Los suelos desempeñan numerosas funciones en el ambiente. Son reguladores del ciclo hidrológico ya que poseen un complejo sistema de poros que les permite retener agua en contra de la gravedad y transmitirla hacia la atmósfera y los mantos freáticos; proveen a las plantas de un soporte mecánico además de abastecerlas de agua, oxígeno y nutrimentos; constituyen el hábitat de numerosos organismos; filtran, amortiguan y transforman diversas sustancias de origen natural y antrópico (como iones y arcillas producto del intemperismo de los minerales primarios, compuestos y elementos resultantes de la mineralización de la materia orgánica, fertilizantes, plaguicidas, fármacos, hidrocarburos, entre otros) y representan un medio para el establecimiento de infraestructura (Schaetzl y Anderson, 2005).

La función que resulta de mayor interés para los propósitos de este trabajo es la capacidad de los suelos para filtrar, amortiguar y transformar contaminantes de origen antrópico. Se habla de que los suelos poseen una función atenuante o amortiguadora de la contaminación por plaguicidas y otros compuestos xenobióticos, debido a su capacidad para retener y promover la degradación y transformación de estas sustancias, restringiendo con ello su movilidad hacia otros compartimentos ambientales y en muchos casos reduciendo su concentración y toxicidad (Yong y Mulligan, 2004). Se estima que en una hectárea de suelo agrícola ingresan en promedio entre 1 y 4 kg de carbono orgánico anualmente a través de la aplicación de plaguicidas, de los cuales aproximadamente el 80% permanecen retenidos en el los horizontes superficiales a merced de los procesos de transformación y descomposición, efectuados principalmente por la comunidad microbiana (Burauel y Baßmann, 2005). La habilidad de los suelos para desempeñar su función filtro-amortiguadora-transformadora y así controlar el destino ambiental de diversos contaminantes, depende de sus componentes y propiedades fisicoquímicas, por ello se ofrece a continuación una breve descripción de estas cualidades.

4.3.1 Los componentes del suelo

Todos los suelos se componen por tres fases, una sólida constituida por partículas minerales y materia orgánica en diversos estados de descomposición, una líquida constituida principalmente por agua y una gaseosa constituida por aire. En este complejo sistema trifásico ocurren un sinnúmero de reacciones y procesos que controlan la concentración, la distribución y el movimiento de los plaguicidas y otros contaminantes. Mientras que las fases líquida y gaseosa representan el principal medio de transporte de sustancias solubles y volátiles a través del suelo, la fase sólida constituye el principal sitio para su acumulación y transformación química (Koskinen y Harper, 1990).

4.3.1.1 La fase sólida

Como se mencionó anteriormente la fase sólida del suelo está constituida por una fracción mineral y una fracción orgánica. Las partículas minerales se distinguen en tres grupos de acuerdo a su tamaño: arenas, limos y arcillas. Las arenas son las partículas de mayor tamaño, con diámetros que van de los 2 a los 0.02 mm, se componen por minerales primarios (como cuarzo, feldspatos, y micas) y poseen una baja superficie específica y reactividad superficial; los limos por su parte poseen un tamaño intermedio entre las arenas y las arcillas, con diámetros que van de los 0.02 a los 0.002 mm y también se componen por minerales primarios. Finalmente las arcillas son las partículas más pequeñas con diámetros menores a 0.002 mm, se componen por minerales secundarios y poseen una elevada superficie específica y carga superficial lo que las convierte en partículas coloidales altamente reactivas (Tan, 2009). Entre las partículas tamaño arcilla podemos encontrar diversos tipos de minerales secundarios (Yong y Mulligan, 2004; Koskinen y Harper, 1990):

- Arcillas laminares (caolinita, haloisita, illita, vermiculita, montmorillonita y clorita): formadas por láminas alternadas de tetraedros de sílice y octaedros de aluminio. Todas ellas, excepto la caolinita y haloisita, poseen en su superficie carga permanente negativa que es producto de la sustitución isomórfica de los átomos de Si y Al en su estructura por otros cationes de menor valencia (Si⁴⁺ por Al³⁺ en las láminas tetraédricas y Al³⁺ por Fe²⁺ o Mg²⁺ en las láminas octaédricas). Debido a su carga superficial las arcillas laminares pueden adsorber cationes de manera reversible contribuyendo de esta forma a la capacidad de intercambio catiónico de los suelos.
- Arcillas de bajo orden estructural (alófano e imogolita): son un grupo de aluminosilicatos hidratados que, presentan formas esféricas y tubulares y poseen carga variable en su superficie debida a la presencia de grupos hidroxilo capaces de protonarse y desprotonarse en función del pH del medio. Por su carga variable estas arcillas pueden contribuir a la capacidad de intercambio catiónico y aniónico de los suelos.
- Óxidos e hidróxidos de Fe, Al, Mn y Si: pueden ser materiales amorfos o cristalinos y poseen carga variable dependiente del pH. Entre ellos encontramos a la hematita, goetita y ferrhidrita que son óxidos de Fe, a la gibsitita y boemita que son óxidos de aluminio, a la birnesita que es un óxido de Mn y a la sílica que es un óxido de Si.

- Carbonatos, sulfatos, fosfatos y sulfuros.

La fracción orgánica de la fase sólida del suelo, también conocida como materia orgánica del suelo (MOS), se compone por los restos de plantas, animales y microorganismos, así como por los productos de su descomposición. De acuerdo a su tamaño puede clasificarse en las siguientes fracciones: arena gruesa (mayor a 53 μm), arena fina (20-53 μm), limo grueso (5-20 μm), limo fino (2-5 μm), arcilla gruesa (0.4-2 μm), arcilla media (0.1-0.4 μm) y arcilla fina (menor a 0.1 μm) (Stevenson, 1994). De acuerdo a su susceptibilidad a ser biodegradada la MOS se puede dividir en dos reservorios, el activo o lábil y el estable o recalcitrante. El reservorio lábil está representado por la materia orgánica fácilmente degradable; incluye a los restos de plantas y animales que descansan en la superficie del suelo y aún conservan su estructura original (litter), a los residuos de plantas en diferentes estados de descomposición (fracción ligera), a los productos no humificados derivados de la materia orgánica fresca como carbohidratos, aminoácidos, proteínas y lípidos, y a la biomasa microbiana (bacterias, actinomicetos, hongos, algas, protozoarios y nematodos). La fracción recalcitrante o estable, está representada por las sustancias orgánicas que son producto de la resíntesis microbiana, también conocidas como sustancias húmicas. Éstas constituyen un grupo heterogéneo de compuestos polifenólicos con numerosos grupos funcionales, de naturaleza coloidal y con elevada superficie específica, que se asocian a la fracción mineral del suelo formando complejos organominerales. Los principales grupos de sustancias húmicas son los ácidos húmicos, los ácidos fúlvicos, los ácidos himatomelánicos y las huminas (Stevenson, 1994). Al igual que los óxidos y arcillas amorfas, las sustancias húmicas presentan carga variable dependiente del pH que se origina por la protonación y deprotonación de sus grupos funcionales (carboxilo, carbonilo, fenilhidroxilo, amino, sulfidrilo) y contribuye a la capacidad de intercambio catiónico y aniónico de los suelos.

Las partículas de la fase sólida que juegan el papel más relevante en el control del destino ambiental de los plaguicidas y otros xenobióticos en los suelos, son aquellas que ofrecen una mayor superficie específica y reactividad superficial, es decir las partículas de tamaño arcillas (principalmente las arcillas laminares, arcillas de bajo orden estructural, óxidos e hidróxidos de Fe, Al, Mn y Si) y la materia orgánica humificada. El tipo y abundancia relativa de estos materiales en el suelo determinan su potencial de adsorción de compuestos contaminantes (Yong y Mulligan, 2004; Yaron *et al.*, 1996).

Además de la composición, superficie específica y carga de la fase sólida del suelo, otras propiedades como su textura, estructura y porosidad desempeñan un papel importante en el destino de los plaguicidas al controlar la capacidad de la matriz edáfica para transmitir agua y solutos.

Se entiende por textura a la proporción relativa de arenas limos y arcillas que componen la fase sólida del suelo. La textura influye en la porosidad primaria, la capacidad de retención de agua, la capacidad de aireación y la permeabilidad del suelo, además de controlar la magnitud de procesos como el flujo y percolación de agua y la lixiviación de solutos y partículas en suspensión (Tan,

2009). En general los suelos de textura fina (arcillosos) presentan abundantes poros pequeños (microporos) capaces de retener agua a tensiones lo suficientemente grandes como para evitar que ésta se drene por gravedad, por lo que poseen baja permeabilidad. Por su parte los suelos de textura gruesa presentan una mayor cantidad de poros gruesos (macroporos) que permiten la infiltración rápida del agua, de ahí que su permeabilidad sea mayor. Debido a su extensa superficie específica y baja permeabilidad, los suelos arcillosos poseen una mayor capacidad de adsorción de plaguicidas y otros contaminantes que los suelos de textura gruesa, en los que el agua se dreña con rapidez dificultando la interacción de dichos compuestos con los componentes de la fase sólida (Yong y Mulligan, 2004).

La estructura es una propiedad dinámica del suelo que se refiere al arreglo de sus partículas primarias (minerales y orgánicas) en agregados o partículas compuestas y ocurre como resultado de procesos biológicos, físicos y químicos. Al igual que la textura, tiene una influencia importante en el balance hídrico del suelo y en su capacidad de aireación, ya que entre los agregados, se forman poros secundarios que regulan el flujo y la capacidad de retención del agua en el suelo. La agregación también tiene un efecto importante en la actividad microbiana, en la protección física de la materia orgánica y en la erodabilidad del suelo (Bornick y Lal, 2005).

Los agregados presentan un arreglo jerárquico, es decir que cada agregado está constituido por agregados más pequeños separados entre sí por planos de fractura. Los agregados pequeños excluyen los planos de fractura de agregados de orden superior por lo que su empaquetamiento es más denso y fuerte. Así, los agregados de mayor tamaño están asociados a fisuras o poros inter-agregados más largos, continuos y espaciados, que favorecen el flujo rápido del agua a través del suelo y pueden constituir una vía para el transporte de plaguicidas y otros contaminantes hacia el subsuelo (de Jonge, 2000; Jarvis, 2007). Por su parte los agregados pequeños están asociados a poros inter-agregados diminutos capaces de retener el agua en contra de la gravedad por periodos de tiempo prolongados, favoreciendo así la interacción de las sustancias disueltas con la fase sólida y los microorganismos del suelo.

Como se puede apreciar en los párrafos anteriores, entre las partículas primarias y los agregados del suelo se forman espacios vacíos de diferente forma y tamaño a los que se denomina poros. En la mayoría de los suelos el espacio poroso ocupa entre el 40% y 60% de su volumen total. Por su tamaño y el tipo de funciones que desempeñan los poros del suelo se clasifican en tres categorías (Kutilek y Nielsen, 1994):

- 1) Microporos: son tan pequeños que imposibilitan el comportamiento fluido de las moléculas de agua en su interior.
- 2) Poros capilares: En su interior el agua presenta un comportamiento fluido de tipo laminar y forma un menisco en la interfaz con el aire. Se distinguen tres tipos de poros capilares, los gruesos que normalmente se encuentran drenados y otorgan al suelo su capacidad de aireación, los medianos que retienen el agua a tensiones que permiten a la plantas absorberla y los finos que retienen el agua a tensiones tales que ésta no se encuentra disponible para las plantas.

3) Macroporos o poros no capilares: presentan diámetros de 0.3 a 0.5 mm, son largos, poco tortuosos. El agua en su interior forma películas que se deslizan sobre sus paredes y en condiciones de saturación puede llegar a generar flujos turbulentos. En la interfaz con el aire, el agua no forma un menisco. Estos poros son responsables del drenaje rápido del agua en sentido vertical a través del suelo, su formación puede ser resultado de la agregación natural del suelo, de la actividad de la biota edáfica (bioporos) y de la expansión y contracción de arcillas laminares (grietas).

4.3.1.2 La fase líquida

La fase líquida también conocida como solución del suelo, está constituida principalmente por agua y solutos de diversa naturaleza (iones inorgánicos, compuestos orgánicos, moléculas y gases), su reactividad y composición se ven afectadas por los flujos de materia y energía que se originan en la vecindad de las fases sólida y gaseosa, así como por la actividad de la biota edáfica. La composición de esta fase cambia continuamente en función de las salidas y entradas de agua en el suelo, la aplicación de fertilizantes y plaguicidas y la deposición de desechos de origen diverso. Dichos cambios así como las tasas a las que ocurren, son mayores en los suelos que poseen baja capacidad de retención de agua. En el medio poroso del suelo se pueden distinguir dos regiones en la fase líquida, la que comprende al agua próxima a la fracción sólida del suelo que controla la difusión de los solutos móviles adsorbidos en la fase sólida, y la zona del agua libre que gobierna el flujo de agua y el transporte de solutos en el suelo (Yaron *et al.*, 1996; Koskinen y Harper, 1990).

A continuación se presentan de manera resumida las diversas formas en que la solución del suelo afecta el comportamiento de los plaguicidas y otros contaminantes:

- 1) Constituye el principal medio de transporte de plaguicidas y compuestos hidrofílicos a través del suelo.
- 2) Tanto las moléculas de agua como los iones y compuestos orgánicos e inorgánicos en solución pueden competir con plaguicidas hidrofílicos por los sitios de adsorción en la fase sólida, por lo tanto determinan la cantidad de sitios disponibles en su superficie.
- 3) El agua puede participar en algunos mecanismos de adsorción que involucran el intercambio de ligantes y la formación de puentes de hidrógeno, además de acarrear solutos orgánicos que forman complejos con metales como el Fe y el Al.
- 4) El pH de la solución del suelo controla la disociación y el carácter iónico de los compuestos orgánicos e inorgánicos en solución, así como de los grupos funcionales con capacidad de adsorción en la fase sólida.

De lo anterior se puede deducir que las propiedades de la fase líquida que son necesarias conocer para comprender y predecir el comportamiento de plaguicidas y otros contaminantes en el suelo son: el pH, la salinidad o concentración total de aniones y cationes inorgánicos (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), la presencia de elementos traza (por ejemplo metales pesados, elementos procedentes de la intemperización de minerales primarios como Fe y Al), el contenido de

compuestos orgánicos de origen natural y antropogénico, y la presencia de materia orgánica disuelta.

4.3.1.3 La fase gaseosa

La fase gaseosa o atmósfera del suelo, se compone principalmente por CO₂, O₂ y N₂, la proporción relativa de cada uno de estos gases depende de la profundidad a la que se halla atrapado el aire (a mayor profundidad menor es el contenido de O₂ en la atmósfera del suelo y mayor el contenido de CO₂), de la actividad biológica y de su disolución en la solución del suelo, misma que es controlada por su presión parcial, la temperatura y la concentración de sales en la solución del suelo (Hillel, 1998). La atmósfera del suelo representa la principal vía de transporte de sustancias tóxicas volátiles en el ambiente edáfico (Yaron *et al.*, 1996).

4.4 Procesos que gobiernan el destino de los plaguicidas en el suelo

Como se mencionó anteriormente, una vez que los plaguicidas se incorporan al suelo pueden verse afectados por diversos procesos que regulan su destino ambiental, siendo los principales la retención, el transporte y la transformación-degradación. Puesto que los dos primeros procesos serán el objeto de estudio de este trabajo se describen con detalle en los apartados siguientes.

4.4.1 Retención

La capacidad del suelo para inmovilizar o retener compuestos y prevenir su movimiento fuera de la matriz edáfica, se ejerce a través de un proceso fisicoquímico denominado sorción. Éste consiste en la remoción de los compuestos disueltos en la solución del suelo (sorbatos) por ciertos componentes de la fracción sólida (sorbentes). La sorción puede tener impactos diversos en el destino de los plaguicidas en el suelo, en general restringe su lixiviación a través de la matriz edáfica y limita su disponibilidad para microorganismos y plantas, inhibiendo de esta manera su degradación y favoreciendo su persistencia. En algunos casos también puede promover la degradación de los plaguicidas al incrementar su tiempo de residencia en la rizósfera, donde ocurre la mayor parte de la actividad microbiana (Cheng, 1990).

Entre los procesos fisicoquímicos de sorción encontramos la adsorción que ocurre en la superficie de los sólidos de suelo, la absorción que acontece en el interior de los sólidos del suelo, la precipitación y la retención mecánica (Evangelou, 1998; Yaron, 1996; Beltrán *et al.*; 1995). La precipitación ocurre cuando la concentración de un compuesto en la solución del suelo (generalmente metales pesados y de transición hidratados) es tal que supera su límite de solubilidad y forma un producto insoluble. Por su parte la retención mecánica ocurre principalmente en el caso de líquidos inmiscibles que no interactúan con la fase sólida del suelo y de contaminantes adsorbidos a partículas suspendidas que quedan atrapadas en los poros del suelo (Yaron, 1996). Aunque los procesos no adsorptivos (absorción, precipitación y retención mecánica) pueden jugar un papel importante en la retención de contaminantes en los suelos, la adsorción es el proceso que tiene el papel más relevante en la restricción de la movilidad y

degradación de microcontaminantes orgánicos, por lo que a continuación será descrita con mayor detalle.

4.4.1.1 Adsorción

La adsorción es un fenómeno que consiste en la acumulación de una sustancia química (adsorbato) –ya sea en forma gaseosa o disuelta en la fase líquida- sobre la superficie de un sólido (adsorbente), por medio de procesos de retención fisicoquímicos. Si la adsorción ocurre por interacciones de carácter electrostático entre el adsorbato y los grupos funcionales en la superficie del sólido, el fenómeno se conoce como fisisorción; si por otra parte, involucra la sesión o compartición de electrones entre el adsorbato y los grupos funcionales expuestos, el fenómeno se denomina quimisorción (Sposito, 2008; Chiou, 2002).

La capacidad de un suelo para adsorber un plaguicida iónico u otro compuesto orgánico cualquiera, dependen principalmente de: 1) la composición (tipo de grupos funcionales), la abundancia y el área superficial de los componentes con capacidad adsorbente de la fase sólida (arcillas, óxidos metálicos y materia orgánica humificada), 2) la composición (tipo de grupos funcionales) y concentración del compuesto en cuestión, 3) el pH de la solución del suelo, que determina el carácter iónico de los grupos funcionales partícipes de la interacción tanto en el adsorbato como en la superficie adsorbente y 4) la fuerza iónica de la solución del suelo que refleja la concentración y tipo de iones disueltos, los cuales pueden competir con los plaguicidas por los sitios de adsorción o bien funcionar como puentes entre dichos compuestos y la superficie del suelo (Thompson y Goyne, 2012; Ruffino y Zanetti, 2009).


Cuando un grupo funcional en la superficie sólida del suelo reacciona con un ion o molécula en la solución para formar una unidad molecular estable, se habla de que se ha formado un complejo superficial. Se distinguen dos tipos de complejos superficiales: los complejos de esfera externa cuando una o más moléculas de agua se interponen entre el adsorbato y el grupo funcional en la superficie, y los complejos de esfera interna cuando la interacción ocurre sin la participación de moléculas de agua. En general, los complejos de esfera interna implican la formación de enlaces iónicos o covalentes entre el adsorbato y la fase sólida del suelo, lo que les otorgan elevada estabilidad y provoca que no se reviertan fácilmente, por ello se les considera la base molecular de la adsorción específica. Por su parte los complejos de esfera externa involucran el establecimiento en gran parte de interacciones de naturaleza electrostática, lo que les confiere menor estabilidad y los hace fácilmente reversibles, por lo que se les considera la base molecular de la adsorción no específica (Sposito, 2008). Una vez que un compuesto orgánico en solución ha ingresado al suelo, una variedad de mecanismos de interacción pueden ser responsables de su adsorción a la fase sólida, la manifestación de uno u otro depende del tipo de grupos funcionales presentes en la fase sólida y en el compuesto. Koskinen y Harper (1990), distinguen nueve principales mecanismos de interacción entre los adsorbatos orgánicos y la superficie de la fase sólida: fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno, puentes catiónicos, intercambio aniónico, intercambio catiónico,

intercambio de ligantes, protonación y formación de enlaces covalentes. Para un solo compuesto, varios de estos mecanismos pueden presentarse.

En la Tabla 2 se muestra un resumen de los mecanismos de interacción que median la adsorción de plaguicidas y otros compuestos orgánicos a la fracción sólida del suelo, especificando: el tipo de complejos superficiales que resultan de cada interacción, el tipo de compuestos involucrados y el tipo de componentes de la fase sólida a los que dichos compuestos presentan afinidad.

Desde el punto de vista termodinámico la adsorción es un proceso competitivo y exotérmico. Competitivo porque un mismo sitio de adsorción en la superficie sólida no puede ser compartido por dos o más moléculas de adsorbato, de tal forma que cada una de ellas compite con las demás y con las moléculas de la fase líquida por los sitios de adsorción; exotérmico porque la acumulación del adsorbato sobre la superficie sólida involucra la reducción del movimiento de sus moléculas y este cambio en su estado de movimiento libera energía en forma de calor (calor de adsorción). Dado que las superficies sólidas en la naturaleza son heterogéneas, es decir que están constituidas por diversos grupos funcionales, las energías de adsorción para un mismo adsorbato son variables; asimismo, a medida que los sitios de adsorción en la superficie van siendo ocupados, el calor neto de adsorción se reduce (Chiou, 2002).

Tabla 2. Mecanismos de interacción que median la adsorción de plaguicidas y otros contaminantes orgánicos en el suelo (Sposito, 2008; Yaron, 1996; Koskinen y Harper, 1990).



Mecanismo de interacción	Tipos de compuestos orgánicos involucrados	Afinidad por
Enlaces covalentes (complejos de esfera interna)	Fenoles, catecoles, anilinas, aminas aromáticas.	Materia orgánica humificada.
Protonación	Moléculas con grupos funcionales básicos, es decir grupos aceptores de protones como las aminas, grupos carbonilo y carboxilato.	Grupos ácidos (donadores de protones) en la superficie mineral u orgánica.
Intercambio de ligantes (complejos de esfera interna)	Aniónicos y ácidos orgánicos débiles	Grupos OH protonados que se hayan expuestos en los óxidos e hidróxidos de Fe y Al y en los bordes de arcillas laminares como la caolinita (sitios ácidos).
Intercambio catiónico (complejos de esfera externa)	Catiónicos como las aminas y los compuestos con heterociclos de N en su estructura.	Sitios con carga negativa ocupados por cationes (arcillas con carga permanente negativa y materia orgánica humificada).
Intercambio aniónico (complejos de esfera externa)	Aniónicos o polares.	Sitios con carga positiva ocupados por aniones (minerales de carga variable: óxidos de Fe y Al, arcillas de bajo orden estructural).
Puentes catiónicos (complejos de esfera interna)	Aniónicos o polares (con grupos carboxilato, amino, carbonilo e hidroxilo).	Cationes adsorbidos en el complejo de intercambio de las arcillas.
Puentes de agua (complejos de esfera externa)	Aniónicos o polares (con grupos carbonilo, carboxilato e hidroxilo).	Cationes polivalentes hidratados, adsorbidos en el complejo de intercambio de las arcillas.
Puentes de hidrógeno (dipolo-dipolo)	Compuestos polares que poseen grupos funcionales con electrones expuestos en átomos electronegativos (aminas, carbonilos, carboxilos y fenilhidroxilos).	Núcleos de H electropositivos en la superficie de los coloides orgánicos.
Fuerzas de Van der Waals (dipolo-inducido)	Polímeros neutros y moléculas de elevado peso molecular.	Fracción hidrofóbica de la materia orgánica.

4.4.1.2 Estudio de la adsorción de plaguicidas en el suelo: Experimentos en lote (tipo batch) e isothermas de adsorción

El estudio de la adsorción de plaguicidas y diversos compuestos en la interfaz sólido-líquido del suelo, se lleva a cabo a través de experimentos en batch (por lotes), que consisten en hacer interaccionar cantidades conocidas de suelo con disoluciones que poseen concentraciones diferentes del plaguicida de estudio, bajo condiciones de temperatura y presión constantes. Los experimentos de adsorción en el sistema batch comienzan con la preparación de un lote de muestras de suelo de masa seca conocida (M_s), a las que se agregan volúmenes constantes de disoluciones acuosas (V) que poseen concentraciones conocidas y diferentes del plaguicida cuya adsorción en la interfaz se pretende estudiar (C_0). Posteriormente las muestras se someten a un proceso de agitación por un periodo de tiempo en el cual se asume que se alcanza un estado de equilibrio entre el suelo, la solución y el adsorbato –entendiéndose por equilibrio al estado en el que la concentración del adsorbato en solución y su concentración adsorbida se mantienen constantes, o dicho en otras palabras, en el que las reacciones de adsorción-desorción ocurren a tasas equivalentes bajo condiciones de presión y temperatura controladas- (Evangelou, 1998). Una vez alcanzado el estado de equilibrio se determina la concentración del compuesto en el líquido sobrenadante (C_{dis}). Finalmente la concentración del compuesto adsorbida a la fracción sólida del suelo (C_{ads}) se puede estimar mediante la diferencia entre la concentración del plaguicida en solución al equilibrio y su concentración inicial de acuerdo con la siguiente ecuación (Bleam, 2012; Beltrán *et al.* 1995):

$$C_{ads} = \frac{(C_0 - C_{dis}) \times V}{M_s} \quad (3)$$

La representación gráfica de la relación que existe entre la concentración del adsorbato en solución y su concentración en la fase sólida o adsorbente al equilibrio, se conoce como isoterma de adsorción y es útil para comprender el efecto de la concentración del adsorbato en el proceso de adsorción cuando variables como la fuerza iónica de la solución y el pH, se mantienen constantes (Sposito, 2008). Las isothermas de adsorción son herramientas importantes en la predicción de la movilidad de diversas sustancias en el ambiente (Limousin, 2007).

En los suelos se han identificado cuatro diferentes categorías de isothermas que se distinguen entre sí por su forma (Figura 3) (Sposito, 2008; Evangelou, 1998).

Las isothermas tipo C, muestran una relación lineal entre la cantidad de soluto adsorbido y la cantidad de soluto en solución, es decir que independientemente de la concentración inicial del adsorbato, su reparto entre el material adsorbente y la solución se mantiene constante. Este tipo de isothermas generalmente se producen cuando el adsorbente y el adsorbato que interaccionan poseen propiedades hidrofóbicas.

En las isothermas tipo L se aprecia que el reparto del adsorbato entre la solución y la fase sólida disminuye a medida que se incrementa su concentración inicial. Lo que sugiere que a razón del incremento de la concentración inicial del adsorbato, los sitios de adsorción en la superficie de la fase sólida se van ocupando, o bien que la superficie adsorbente se va saturando de manera progresiva. Este tipo de isothermas indica la existencia de procesos de adsorción específica o quimiosorción.

Las isothermas tipo H son parecidas a las de tipo L pero poseen una pendiente inicial más pronunciada, lo que indica que el adsorbato presenta una elevada afinidad por el sólido y nuevamente pone en evidencia la existencia de procesos de adsorción específica. Son un caso extremo de las isothermas tipo L.

Las isothermas tipo S describen una curva sigmoideal que presenta un punto de inflexión. Este tipo de isothermas son características de procesos de adsorción cooperativos en los que participan compuestos orgánicos no polares que si bien poseen baja afinidad por el material adsorbente, tienen la capacidad de polimerizarse en su superficie. Así la primera sección de la curva (previa al punto de inflexión) representa la formación de una monocapa de moléculas sobre la superficie del material adsorbente, la pendiente pequeña que muestra dicha sección indica la baja afinidad del analito por el adsorbente; tan pronto como el compuesto cubre la superficie del material adsorbente, otras moléculas orgánicas del mismo tipo se adsorben con mayor facilidad sobre las previamente adsorbidas, formando polímeros o capas adicionales. Este comportamiento también se presenta cuando en la solución existen sustancias con capacidad adsorbente que compiten con la fase sólida por el adsorbato (por ejemplo la materia orgánica disuelta), se caracterizan por presentar al inicio una pendiente pequeña que se incrementa con el aumento de la concentración del adsorbato.

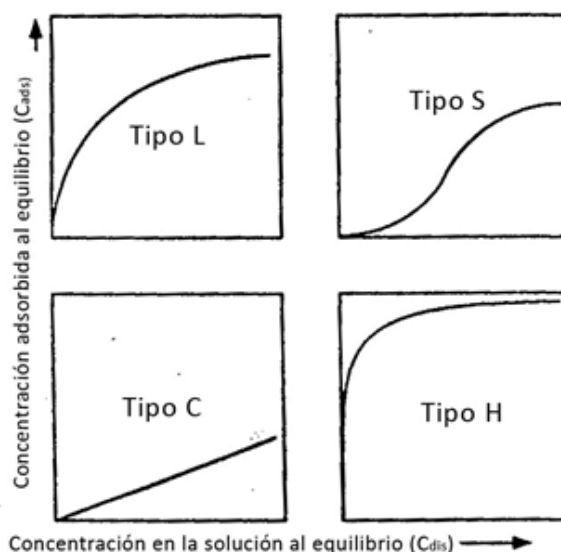


Figura 3. Tipos de Isothermas de adsorción. Esquema modificado de Evangelou (1998).

4.4.1.3 Modelos de adsorción

Las reacciones de adsorción pueden ser descritas empíricamente por diferentes modelos. Los más usados son a) *el modelo lineal o modelo de Henry*, b) *el modelo de Langmuir* y c) *el modelo de Freundlich*. Se consideran empíricos porque describen la adsorción con base en datos experimentales y no explican el mecanismo molecular por el que ocurre dicho proceso, es decir que al utilizarlos no es posible distinguir con certeza si la disminución de la concentración del

adsorbato en solución se debe a un evento de quimisorción, fisisorción o partición (Bleam, 2012; Ruffino y Zanetti, 2009; Sposito, 2008; Goldberg, 1995; Evangelou, 1998).

a) El modelo lineal se expresa matemáticamente mediante la ecuación que se muestra a continuación y asume que la concentración adsorbida se incrementa de manera proporcional a la concentración del adsorbato en solución

$$C_{ads} = K_d \cdot C_{dis} \quad (4)$$

Donde:

C_{ads} : concentración total adsorbida al equilibrio (expresada en unidades de masa de adsorbato por unidad de masa de suelo, por ejemplo mg.kg^{-1}).

C_{dis} : concentración del adsorbato en solución al equilibrio (expresada en unidades de masa de adsorbato por unidad de volumen de solución, por ejemplo mg.L^{-1}).

K_d : coeficiente de distribución del compuesto entre las fases sólida y líquida del suelo o constante de adsorción lineal (L.kg^{-1}). Su representación gráfica corresponde a una isoterma de tipo C, donde el coeficiente de distribución es igual a la pendiente y es independiente de la concentración inicial del compuesto.

b) El modelo de Langmuir fue postulado a partir del estudio de la adsorción de gases en superficies planas y homogéneas con un número fijo de sitios de adsorción. El modelo considera que las tasas de adsorción y desorción al equilibrio son equivalentes y se basa en los siguientes supuestos: a) el número de sitios de adsorción en la superficie adsorbente es finito, b) todos los sitios son idénticos entre sí (es decir que todos poseen la misma afinidad por el adsorbato), c) cada molécula de adsorbato interactúa con un solo sitio de adsorción formando una monocapa sobre la superficie adsorbente, d) el calor de adsorción es igual para todos los sitios e independiente del porcentaje de la superficie adsorbente que ha sido cubierto, y por último e) las moléculas adsorbidas en sitios adyacentes no interaccionan entre sí. Matemáticamente se representa mediante la siguiente ecuación:

$$C_{ads} = \frac{Q_{max}K_L C_{dis}}{1 + K_L C_{dis}} \quad (5)$$

Donde:

C_{ads} = concentración total adsorbida al equilibrio (mg.kg^{-1}).

Q_{max} = capacidad máxima de adsorción o número total de sitios de adsorción en la superficie (mg.kg^{-1}).

K_L = constante de adsorción de Langmuir, indica la afinidad del compuesto por el sólido (L.mg^{-1}).

C_{dis} = concentración del adsorbato en la fase líquida al equilibrio (mg.L^{-1}).

La representación gráfica de este modelo corresponde a una isoterma de tipo L, en la que C_{ads} se aproxima asintóticamente a Q_{max} a medida que se incrementa la concentración del adsorbato en solución. Este comportamiento se debe a la saturación de los sitios de adsorción disponibles en la superficie adsorbente. Es importante tener en cuenta que los supuestos teóricos de los que parte

el modelo de Langmuir difícilmente ocurren en la naturaleza, ya que en general los sitios de adsorción están representados por diversos grupos funcionales cada uno de los cuales posee una afinidad específica por el adsorbato; además las moléculas de gran tamaño pueden ocupar más de un sitio de adsorción en la superficie de la fase sólida y la adsorción de una molécula puede verse interferida por moléculas adyacentes (Bleam, 2012).

El modelo de Langmuir puede ser linealizado sacando el inverso de la ecuación 5:

$$\frac{1}{C_{ads}} = \frac{1}{Q_{max}K_L C_{dis}} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (6)$$

Al graficar $1/C_{dis}$ contra $1/C_{ads}$ se produce una recta con pendiente igual a $1/Q_{max}$ y ordenada al origen igual a $1/Q_{max}K_L$. La linealización de la ecuación de Langmuir muchas veces arroja resultados pobres ya que al graficar $1/C_{dis}$ contra $1/C_{ads}$, se obtienen líneas cóncavas y no rectas lo cual se debe a que en los procesos adsorptivos reales, y sobre todo en matrices tan complejas como el suelo, los supuestos de los que parte el modelo no se cumplen.

c) El modelo de adsorción de Freundlich supone que los sitios de adsorción son heterogéneos, es decir que poseen energías de adsorción diferentes y que el calor neto de adsorción disminuye a medida que la concentración del soluto en la fase líquida aumenta.

El modelo se expresa matemáticamente mediante la ecuación:

$$C_{ads} = K_f \cdot C_{dis}^n \quad (7)$$

Donde:

C_{ads} = concentración total adsorbida al equilibrio ($mg\ kg^{-1}$).

K_f = constante de adsorción de Freundlich ($L \cdot kg^{-1}$).

C_{dis} = concentración del adsorbato en la fase líquida al equilibrio ($mg \cdot L^{-1}$).

n : constante de linealización empírica (adimensional).

Si la ecuación anterior se linealiza se obtiene:

$$\log C_{ads} = \log K_f + n \log C_{dis} \quad (8)$$

Al elaborar una gráfica del logaritmo de la concentración en solución ($\log C_{dis}$) contra el logaritmo de la concentración adsorbida ($\log C_{ads}$), se obtiene una recta de pendiente n , cuyo intercepto con el eje y corresponde al logaritmo de K_f . Generalmente para suelos que poseen una constante de linealización empírica similar, cuanto mayor es su K_f , menor es el potencial de lixiviación del adsorbato. Es importante observar que el valor de n indica qué tanto se desvía la isoterma de la linealidad, cuando n es igual a 1 la ecuación 7 toma la forma de una ecuación lineal y gráficamente equivale a una isoterma tipo C con una pendiente igual a K_d ; cuando n es menor a 1, la K_f disminuye a medida que aumenta la concentración del adsorbato y la forma de la curva equivale a

una isoterma tipo L; finalmente cuando n es mayor a 1, la K_f aumenta a medida que se incrementa la concentración del adsorbato en solución y la forma de la curva equivale a una isoterma tipo S.

4.4.1.4 Optimización de los parámetros experimentales en los ensayos de adsorción: relación suelo-solución y tiempo de equilibrio

Cuando se estudia la adsorción de un plaguicida o compuesto orgánico en el suelo mediante la realización de isotermas, es conveniente optimizar previamente los parámetros experimentales de los ensayos de adsorción, esto permite garantizar la obtención de resultados correctos, ahorrar materiales y tiempo. Numerosos parámetros experimentales pueden afectar la adsorción del compuesto en cuestión, entre ellos cabe mencionar el tiempo de contacto del compuesto con la fase sólida, la temperatura, el método de mezclado de las fases, la relación suelo:solución, el contenido de humedad de la matriz adsorbente, el pH y la fuerza iónica de la solución, la degradación biótica o abiótica del analito y la presencia de materia orgánica disuelta (Roy *et al.*, 1992).

La relación suelo:solución es uno de los parámetros de mayor importancia en el diseño de experimentos de adsorción en lote y da cuenta de la relación que existe entre la masa seca de la fase sólida y el volumen de la fase líquida que componen el sistema suelo:solución (por convención se asume que 1 ml de solución, independientemente de su composición, pesa 1 g). Para construir una isoterma de adsorción, se debe seleccionar una relación suelo:solución que permita obtener diferencias estadísticamente significativas en la concentración del analito en solución al equilibrio para las diferentes concentraciones iniciales probadas. Cuando la relación suelo:solución es muy baja, es decir cuando la cantidad de material adsorbente es muy grande en relación al volumen de la solución, la mayor parte del soluto es adsorbido, lo que obliga al experimentador a buscar diferencias de concentración muy pequeñas entre concentraciones de soluto también reducidas. Por otra parte cuando la relación suelo:solución es muy alta, es decir cuando la cantidad de material adsorbente es muy pequeña en relación al volumen de la solución, la mayor parte del soluto permanece disuelto, lo que obliga al experimentador a determinar diferencias de concentración muy pequeñas entre concentraciones de soluto muy grandes. Ambos escenarios dificultan la determinación del compuesto por métodos analíticos, sobre todo cuando éstos no son muy sensibles. De acuerdo con Roy y colaboradores (1992), una relación suelo solución apropiada para estudiar la adsorción de solutos iónicos, es aquella en la cual entre el 10 y el 30% de la mayor concentración inicial de la isoterma, se encuentra adsorbida al equilibrio. Esta relación permite distinguir claramente un decrecimiento en la concentración del analito en solución desde la mayor concentración inicial de la isoterma hasta la más pequeña. El experimento que se realiza convencionalmente para identificar la relación suelo:solución óptima a emplear en un ensayo de adsorción en lote, consiste en pesar diferentes masas de suelo seco en contenedores limpios, a los que posteriormente se agrega un mismo volumen de una solución que contiene el soluto a estudiar en una concentración conocida (de preferencia la mayor a probar en la isoterma de adsorción); posteriormente los contenedores se colocan en agitación por 24 h; transcurrido este tiempo, las mezclas se centrifugan y se determina la concentración del soluto en el

sobrenadante. Finalmente la concentración adsorbida se estima como la diferencia entre la concentración inicial y la concentración en la fase líquida después de 24 h. Roy y colaboradores (1992) sugieren probar algunas de las siguientes relaciones suelo:solución estándar para que los resultados obtenidos sean comparables con los reportados por otros experimentadores: 1:4, 1:10, 1:20, 1:40, 1:60, 1:100, 1:200 y 1:500. Relaciones menores a 1:4 no se recomiendan ya que se corre el riesgo de no lograr la mezcla completa de las fases.

Cuando se estudia la adsorción de un soluto en un sistema sólido-líquido, la determinación de la masa adsorbida en la fase sólida, generalmente se evalúa en el tiempo en el cual el sistema ha alcanzado el equilibrio químico. Por lo tanto otro parámetro experimental que resulta indispensable conocer para planificar una isoterma de adsorción es el tiempo de equilibrio, es decir, el intervalo de tiempo en el cual las concentraciones de soluto en la fase sólida y en la fase líquida no cambian. En la literatura se reportan tiempos de equilibrio muy variables para diferentes sistemas suelo-solución-soluto que van desde minutos hasta días; para fines prácticos la EPA ha establecido una regla operativa de acuerdo con la cual el tiempo de equilibrio se define como el mínimo tiempo necesario para que se establezca una tasa de cambio de la concentración del soluto en solución menor al 5% en 24 h (Roy *et al.*, 1992). El procedimiento recomendado para determinar el tiempo de equilibrio de un soluto en un sistema suelo:solución, consiste en preparar una serie de contenedores limpios, a los que se agrega una masa de suelo, un volumen de solución y una masa de soluto constantes. Una vez preparados los sistemas se colocan en agitación y cada 24 h se retira un contenedor, se centrifuga y se determina la concentración del soluto en el sobrenadante. Posteriormente se determina la tasa de cambio del soluto en solución para cada intervalo de 24 h, cuando ésta es menor al 5% se asume que el sistema ha alcanzado la condición de equilibrio.

4.4.2 Transporte

Se entiende por transporte al desplazamiento de un soluto a través del suelo, inducido por el movimiento del agua. Este proceso es el principal mecanismo por el cual diversas sustancias disueltas, entre ellas algunas potencialmente tóxicas como los plaguicidas, alcanzan los cuerpos de agua subterráneos y superficiales (Hillel, 1998). A continuación se da una breve explicación de las bases teóricas para el estudio del transporte de solutos en el suelo, de los modelos conceptuales (sintetizados en expresiones matemáticas) que se emplean en la descripción de dicho proceso y de los experimentos utilizados para estudiarlo, con énfasis en los ensayos de transporte de solutos en columnas de suelo. Posteriormente se explican las curvas de elución como principal resultado de los experimentos de transporte en columnas y su análisis mediante el método estadístico de momentos temporales.

4.4.2.1 El estado energético del agua en el suelo

El agua en el suelo al igual que otros cuerpos en la naturaleza, contiene energía cinética y potencial. Se utiliza el término de “potencial hidráulico” para describir la energía potencial que posee el agua en el suelo respecto al agua que se encuentra en un estado de referencia estándar

(agua pura, a presión atmosférica, que posee una temperatura y elevación constantes) (Hillel, 1998). El agua en el suelo se encuentra sujeta a diversas fuerzas que provocan que su energía potencial difiera de la que posee el agua en el estado de referencia estándar, como son:

- Las fuerzas de atracción mutua entre el agua y la matriz sólida del suelo (cuya contribución al potencial hidráulico se denomina potencial matricial).
- La presión ejercida por el aire (potencial neumático).
- La presencia de solutos (potencial osmótico).
- La fuerza de atracción gravitacional (potencial gravitacional).

Así, el potencial total del agua en el suelo (φ_t) se define según la ecuación (9) como:

$$\varphi_t = \varphi_p + \varphi_o + \varphi_g \quad (9)$$

Donde:

φ_p = potencial de presión. Corresponde a la suma del potencial matricial (φ_m) y el potencial neumático (φ_n).

φ_o = potencial osmótico.

φ_g = potencial gravitacional.

El potencial matricial: es resultado de las fuerzas capilares y adsorptivas que la matriz sólida del suelo ejerce sobre el agua. El agua que asciende por los poros capilares del suelo o se encuentra adsorbida a sus partículas sólidas, posee un potencial matricial negativo (succión matricial). Por el contrario el agua que no se halla sometida a las fuerzas de succión que ejercen los poros y las superficies cargadas del suelo (condición que ocurre cuando el suelo se encuentra saturado) presenta un potencial matricial igual a cero o positivo.

Potencial neumático: se debe a la presión que ejerce el aire atmosférico sobre el agua en el suelo. Puesto que la presión atmosférica generalmente permanece constante su efecto sobre el potencial total del agua se considera despreciable.

Potencial osmótico: es el estado energético del agua en el suelo debido a la presencia de sustancias disueltas. La ósmosis consiste en el movimiento del agua a través de una membrana semipermeable del sitio de mayor a menor concentración de solutos. Dado que la concentración de sales en el suelo no difiere mucho de un punto a otro gracias al proceso de difusión, éstas no afectan significativamente el flujo de agua en su interior. La presencia de solutos en el agua disminuye su energía potencial.

El potencial gravitacional: es el estado energético del agua en el suelo, debido a su elevación respecto a un nivel de referencia arbitrario que puede ser el límite superior del acuífero o la

superficie del suelo. Cualquiera que sea el caso el valor de ϕ_g en el nivel de referencia es 0 y por arriba del nivel de referencia es positivo.

El potencial del agua en el suelo puede expresarse cuantitativamente en términos de energía por unidad de masa, energía por unidad de volumen o energía por unidad de peso, esta última expresión también se conoce como carga hidráulica y se cuantifica en unidades de altura de columna de agua. El potencial del agua en el suelo expresado en términos de carga hidráulica se denota con la letra H y equivale a la suma de la carga gravitacional (H_g) y la carga del potencial de presión (H_p).

4.4.2.2 Movimiento del agua en el suelo

El movimiento o flujo de agua en un suelo saturado ocurre en respuesta a las diferencias de potencial que experimenta este líquido en el interior de la matriz edáfica y siempre sucede en dirección decreciente del potencial hidráulico; convencionalmente se describe mediante la Ley de Darcy, de acuerdo con la cual, la densidad de flujo (q) o el volumen de agua que pasa por unidad de tiempo a través de una unidad de sección transversal de un medio poroso uniforme y saturado (semejante al suelo), es igual a la conductividad hidráulica saturada del medio poroso (Ks) por el gradiente hidráulico que se presenta entre dos puntos cualesquiera de dicho medio ($\partial H/\partial z$). Se entiende por conductividad hidráulica saturada a la velocidad de transmisión de agua en el suelo cuando todos los poros se encuentran llenos de agua y por gradiente hidráulico a la diferencia de carga hidráulica entre los dos puntos mencionados (∂H) en la dirección del flujo (∂z) (Hillel, 1998; Gabriels *et al.* 2011). La ley de Darcy se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q = - Ks \frac{\partial H}{\partial z} \quad (10)$$

Donde:

q = densidad de flujo o velocidad de flujo ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$).

$\frac{\partial H}{\partial z}$ = gradiente hidráulico o variación de la carga hidráulica (H) en la dirección del flujo.

Ks = conductividad hidráulica saturada ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$).

z = profundidad en la dirección del flujo (cm).

Cuando el suelo no se encuentra saturado, el flujo solo ocurre en aquellos poros que se encuentran llenos de agua, por lo que el valor de la conductividad hidráulica (K) depende de la humedad volumétrica del suelo (θ). El flujo de agua en el suelo tanto en condiciones saturadas como no saturadas es descrito por la ley de Buckingham-Darcy mediante la siguiente ecuación (Kutílek y Nielsen, 1994):

$$q = - K(\theta) \left[\frac{\partial \theta}{\partial z} - 1 \right] \quad (11)$$

Donde:

θ = humedad volumétrica ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$).

$K(\theta)$ = conductividad hidráulica del suelo insaturado K ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) en función de θ .

$\frac{\partial \theta}{\partial z}$ = variación de la humedad volumétrica en la dirección del flujo.

Esta ecuación contempla dos hipótesis principales:

- 1) El suelo no contiene membranas semipermeables para solutos por lo que el potencial osmótico se desprecia, también asume que el potencial de presión del aire o potencial neumático es igual cero. Por lo anterior, la fuerza que provocan el flujo del agua en un suelo rígido no saturado es la suma del potencial matricial y el potencial gravitacional.
- 2) La conductividad hidráulica del suelo no saturado está en función del contenido de humedad (θ).

La ecuación de Bukinham-Darcy (11) es apropiada para describir procesos de flujo estacionario, en los que el flujo permanece constante a través del suelo (al igual que el potencial de agua y el gradiente hidráulico) por lo que el contenido de agua en el sistema no cambia. Cuando la magnitud y dirección del flujo varían en el tiempo, es decir cuando se establece un flujo transitorio, también lo hace el contenido de agua en el suelo por lo que es importante introducir la ley de conservación de la masa al modelo de Darcy. Dicha ley se expresa mediante la ecuación de continuidad, la cual establece que la cantidad de agua que ingresa al sistema menos la cantidad de agua que sale, debe ser igual al cambio en el contenido de agua de dicho sistema; es decir que si el flujo de agua a la entrada del sistema es mayor que el flujo a la salida, el contenido de agua en el sistema aumenta; por el contrario, si el flujo a la entrada es menor que el flujo a la salida entonces el contenido de agua en el sistema decrece. Así, la ecuación de continuidad relaciona el cambio del contenido de agua (θ) en el tiempo al cambio del flujo (q) en el espacio, para un volumen elemental de suelo (Hillel, 1998):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial q_z}{\partial z} + \Gamma_w \quad (12)$$

Donde Γ_w representa la tasa de aporte o pérdida de agua por consumo local (absorción por las raíces de las plantas) o intercambio con otras fases.

Al substituir la ecuación de Bukinham-Darcy (Ecuación 11) en la ecuación de continuidad (Ecuación 12), se obtiene la **ecuación diferencial del flujo del agua a través del perfil del suelo no saturado** (Ecuación 13), denominada forma potencial matricial de la Ecuación de Richards (Kutílek y Nielsen, 1994).

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} K(\theta) \left[\frac{\partial h}{\partial z} - 1 \right] + \Gamma_w \quad (13)$$

4.4.2.3 Movimiento de solutos en el suelo

El agua en el suelo nunca se encuentra pura, generalmente contiene y transporta diversas sustancias disueltas (sales, gases atmosféricos, contaminantes, entre otras). El estudio de los factores que afectan el movimiento de solutos cuyo medio de transporte es la fase líquida del suelo, constituye una tarea de gran importancia para comprender la distribución de nutrientes y contaminantes en el sistema edáfico y el riesgo de contaminación de cuerpos de agua superficiales y subterráneos (Raymundo, 2008).

Los compuestos solubles en agua, pueden encontrarse en el suelo en tres fases: disueltos en la solución del suelo, adsorbidos a su fase sólida y en el vapor de la atmósfera del suelo. Su concentración total se puede expresar mediante la siguiente ecuación (Raymundo, 2008).:

$$C_t = \alpha C_g + \theta C_{dis} + \rho_a C_{ads} \quad (14)$$

Donde:

C_t = concentración total del compuesto ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$).

C_g = concentración gaseosa del compuesto ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$).

α = contenido volumétrico de aire ($\text{cm}^3\text{cm}^{-3}$).

ρ_a = densidad aparente del suelo ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

C_{ads} = concentración total adsorbida al equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

C_{dis} = concentración del adsorbato en la fase líquida al equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

En el suelo se pueden distinguir dos tipos de solutos: los solutos no reactivos que se caracterizan por ser inertes (no adsorbibles) y conservativos (no degradables), y los solutos reactivos que son susceptibles de ser adsorbidos y degradados en su tránsito por el suelo (Raymundo, 2008).

A continuación se presentan las ecuaciones que describen el transporte en solución de los solutos mencionados en el párrafo anterior, así como los principales procesos que determinan su distribución y concentración.

4.4.2.4 Transporte unidimensional de solutos no reactivos

Se reconocen tres principales procesos que determinan el movimiento y distribución de los solutos no reactivos en el suelo:

Difusión: Es un proceso en el que el movimiento de las moléculas de soluto se lleva a cabo debido a la presencia de un gradiente de concentración y ocurre desde la zona de mayor a la zona de menor concentración. Este movimiento puede suceder en ausencia o presencia de flujo. El movimiento de un soluto por difusión a través del suelo se describe mediante la siguiente ecuación (15) (Ley de Fick) (Leij y van Genuchten, 1999):

$$F_{dif} = -D_{mol}\theta \frac{\partial C_{dis}}{\partial z} \quad (15)$$

Donde:

F_{dif} = flujo del soluto por difusión ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), indica la masa de soluto (mg) que pasa por unidad de tiempo (s), a través de una sección transversal de un medio poroso uniforme e insaturado (cm^2).

D_{mol} = coeficiente de difusión molecular de la sustancia en el medio poroso ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), su valor depende de las propiedades del soluto y del solvente.

$\partial C_{dis}/\partial z$ = cambio de la concentración del soluto la dirección z.

Dispersión mecánica: Es el proceso de mezcla de las moléculas de soluto debido a cambios en el flujo del líquido que las transporta, provocados por variaciones locales en la geometría del espacio poroso. La dispersión puede ocurrir por: a) el desarrollo de un perfil de velocidades de flujo en el interior de un mismo poro, de tal forma que en el centro del poro el líquido se desplaza con mayor velocidad que en la cercanía de sus paredes, b) la existencia de velocidades intersticiales distintas en poros de diferente tamaño, c) cambios en la dirección del flujo causados por variaciones en la forma, tamaño y orientación de los poros y d) partículas que viajan en poros diferentes pueden mezclarse cuando dichos poros se encuentran en uno solo. El movimiento de un soluto por dispersión se describe mediante la siguiente ecuación (Leij y van Genuchten, 1999):

$$F_{disp} = -D_{mec}\theta \frac{\partial C_{dis}}{\partial z} \quad (16)$$

Donde:

F_{disp} = flujo del soluto por dispersión mecánica ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), indica la masa de soluto (mg) que pasa por unidad de tiempo (s), a través de una sección transversal de un medio poroso uniforme e insaturado (cm^2).

D_{mec} = coeficiente de dispersión mecánica de la sustancia en el medio poroso ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

A nivel macroscópico, la difusión molecular y la dispersión mecánica se suman en lo que se conoce como dispersión hidrodinámica (Ecuación 17) (Leij y van Genuchten, 1999):

$$D = D_{mol} + D_{mec} \quad (17)$$

Convección: Se refiere al movimiento pasivo del soluto con el agua. Se describe matemáticamente de la siguiente manera:

$$F_c = qC_{dis} \quad (18)$$

Donde:

F_c = flujo del soluto por convección ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), indica la masa de soluto (mg) que pasa por unidad de tiempo (s), a través de una sección transversal de un medio poroso uniforme e insaturado (cm^2).

Los tres mecanismos antes mencionados deben sumarse para describir el flujo estacionario de un soluto no reactivo en el suelo, mismo que se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$F_s = F_c + F_{dif} + F_{disp} \quad (19)$$

Substituyendo 15, 16 y 18 en 19 se obtiene:

$$F_s = qC_{dis} - D_{mol}\theta \frac{\partial C_{dis}}{\partial z} - D_{mec}\theta \frac{\partial C_{dis}}{\partial z} \text{ o bien } F_s = qC_{dis} - D\theta \frac{\partial C_{dis}}{\partial z} \quad (20)$$

La ecuación 20 se basa en tres supuestos: a) Que el flujo del agua que transporta al soluto ocurre en estado estacionario, b) que el contenido de agua en el suelo (θ) es constante y homogéneo, y c) que no existe interacción alguna entre el soluto y la fase sólida del suelo.

Al describir el movimiento de un soluto a través del suelo es importante considerar que su concentración puede cambiar en el tiempo. Esta noción debe ser incorporada a la ecuación 20 para que cumpla con la ley de conservación de la masa. La ley de la conservación de la masa para un soluto que fluye a través de un volumen elemental de suelo se describe mediante la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial M_1}{\partial t} = -\frac{\partial F_s}{\partial z} \quad (21)$$

Donde:

$M_1 = \theta C_{dis}$ = cantidad de soluto en un volumen dado de suelo ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Esta ecuación establece que el cambio en la concentración del soluto en solución en el tiempo (t), es igual al cambio del flujo del soluto en la dirección evaluada (z). El signo negativo del flujo indica que éste ocurre en el sentido de cargas decrecientes. Al incorporar la ecuación general de transporte convectivo-dispersivo (20) a la ecuación de continuidad (21) se obtiene:

$$\frac{\partial \theta C_{dis}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(qC_{dis} - D\theta \frac{\partial C_{dis}}{\partial z} \right) \quad (22)$$

En estado estacionario, es decir, cuando θ , q y D son constantes la ecuación 22 se puede expresar como:

$$\theta \frac{\partial C_{dis}}{\partial t} = D\theta \frac{\partial^2 C_{dis}}{\partial z^2} - q \frac{\partial C_{dis}}{\partial z} \quad (23)$$

La ecuación 23 se conoce como **ecuación general de transporte convectivo-dispersivo unidimensional de solutos no reactivos en el suelo** cuando el flujo del agua va hacia abajo en la dirección z (Raymundo, 2005).

4.4.2.5 Transporte unidimensional de solutos reactivos

La mayoría de los solutos que se incorporan al suelo son reactivos, es decir que son susceptibles de transformarse química y biológicamente o quedar retenidos en su fase sólida. De acuerdo con Leij y van Genuchten (1999), el movimiento de las sustancias reactivas y no conservativas como los plaguicidas a través del perfil del suelo está determinado por:

- 1) El movimiento pasivo de la sustancia con el agua (transporte convectivo).
- 2) El movimiento activo de la sustancia debido a la existencia de gradientes de concentración y a cambios en la velocidad del flujo de agua causados por variaciones en la geometría de los poros (dispersión hidrodinámica).
- 3) Procesos de adsorción-desorción de la sustancia en el suelo.
- 4) Procesos de degradación biológica o química.
- 5) Procesos de producción o pérdida del soluto, diferentes de la adsorción y la degradación.

De lo anterior se deduce que para describir el movimiento de solutos reactivos en el suelo, es preciso incorporar los procesos de adsorción, degradación y producción o pérdida a la ecuación de transporte convectivo-dispersivo (ecuación 23).

Considerando que el comportamiento del paraquat en los suelos se caracteriza por una fuerte y rápida inmovilización en la fase sólida, la cual restringe su biodisponibilidad para microorganismos degradadores, así como su pérdida por procesos de volatilización o absorción por las raíces de las plantas, se explicará únicamente la incorporación del componente de adsorción a la ecuación de transporte convectivo-dispersivo, en tanto que la inclusión del resto de los procesos que afectan el transporte de solutos reactivos se exponen en el Anexo 1 del presente trabajo.

El componente de la adsorción

La introducción del proceso de adsorción en la ecuación 23 parte de la reformulación de la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial M_2}{\partial t} = -\frac{\partial F_s}{\partial z} \quad (24)$$

Donde:

$M_2 = \theta C_{dis} + \rho C_{ads}$ = cantidad de soluto en un volumen dado de suelo ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$), en este caso se toma en cuenta la masa en solución (C_{dis}) y la masa adsorbida (C_{ads}).

Ahora la ecuación 24 puede reescribirse de manera semejante a la ecuación 23:

$$\theta \frac{\partial C_{dis}}{\partial t} + \rho \frac{\partial C_{ads}}{\partial t} = D\theta \frac{\partial^2 C_{dis}}{\partial z^2} - q \frac{\partial C_{dis}}{\partial z} \quad (25)$$

Para dejar la concentración adsorbida (C_{ads}) en términos de la concentración en solución (C_{dis}) se introduce en la ecuación 25 la ecuación que describe el proceso lineal de adsorción-desorción en condiciones de equilibrio químico (ecuación 5) (Limousin *et al.*, 2011):

Obteniéndose:

$$\theta \frac{\partial C_{dis}}{\partial t} + \rho \frac{\partial K_d C_{dis}}{\partial t} = D\theta \frac{\partial^2 C_{dis}}{\partial z^2} - q \frac{\partial C_{dis}}{\partial z} \quad (26)$$

Al dividir la ecuación 26 entre la humedad volumétrica (θ) y teniendo en cuenta que K_d es una constante se obtiene:

$$\frac{\partial C_{dis}}{\partial t} + \frac{\rho K_d}{\theta} \frac{\partial C_{dis}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{dis}}{\partial z^2} - v \frac{\partial C_{dis}}{\partial z} \quad (27)$$

Donde $\rho K_d/\theta$, D y v son constantes. Siendo v la velocidad promedio del agua en los poros ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) (que se define como $\frac{q}{\theta}$).

Es importante mencionar que la ecuación anterior asume que el equilibrio de adsorción (proceso microscópico) se alcanza de manera instantánea y es considerablemente más rápido que el proceso de transporte del soluto (proceso macroscópico). A dicha suposición se le denomina "Suposición del equilibrio local" y no es apropiada para describir el transporte de solutos cuya adsorción es dependiente del tiempo. Cuando este último caso se presenta, es preciso incorporar a la ecuación 27 las condiciones microscópicas que impiden que el equilibrio de adsorción se alcance de manera instantánea (Valochi, 1985). Se distinguen 2 condiciones principales: a) la existencia de dos tipos de sitios de adsorción en la fase sólida del suelo: aquellos en los que el equilibrio de adsorción se establece de manera instantánea y aquellos en los que la adsorción del soluto puede ser descrita por una cinética de primer orden (de la incorporación de esta condición se deriva el **modelo de transporte de no equilibrio químico**) y b) La existencia de dos regiones de agua en el suelo, una región móvil situada en los poros inter-agregados del suelo, en los cuales el transporte del soluto se describe mediante la ecuación clásica de convección-dispersión y una región de agua inmóvil localizada en los poros intra-agregados, en los cuales el transporte es exclusivamente de tipo difusivo (de la incorporación de esta condición se deriva el **modelo de transporte de no equilibrio físico**) (Valochi, 1985).

La ecuación 27, es entonces un modelo empírico que describe el transporte unidireccional de un soluto adsorbible, no degradable ni sujeto a procesos de producción o pérdida, en un medio poroso homogéneo sometido a un régimen de flujo estacionario, en el que se cumple la condición del equilibrio local. Dicho modelo puede simplificarse mediante la adimensionalización de sus componentes y posteriormente ser resuelto analíticamente para condiciones iniciales y de frontera específicas (Valocchi, 1985).

En el presente trabajo se evaluará el transporte de paraquat en columnas de suelo, de longitud L , por las que se presume transita un flujo unidireccional vertical, en el que se aplicará un pulso de

paraquat de concentración conocida (C_0). Asimismo se partirá de la versión adimensional de la ecuación 27 adaptada por Kamra (2001) para el transporte de solutos en columnas de suelo, para estimar los parámetros de transporte de paraquat, bajo la suposición de que el transporte del herbicida en las columnas empacadas cumple con las condiciones mencionadas en el párrafo anterior: que el suelo es un medio poroso homogéneo, que el flujo que transita a través de él es un flujo estacionario, que el herbicida no se encuentra sujeto a procesos de degradación, producción o pérdida y que su adsorción ocurre de manera instantánea

A continuación se muestra la versión adimensional de la ecuación 27 aplicada al flujo de agua dentro de una columna (Kamra, 2001):

$$R \frac{\partial c}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - \frac{\partial c}{\partial Z} \quad (28)$$

Considerando que:

$$C = \frac{c}{C_0} \quad (29)$$

$$Z = z/L \quad (30)$$

$$T = \frac{vt}{L} = qt/\theta L \quad (31)$$

$$R = 1 + \frac{\rho_a K_d}{\theta} \quad (32)$$

$$P = \frac{vL}{D} = L/\lambda \quad (33)$$

Donde C es la concentración del soluto en el agua del suelo a la profundidad z y al tiempo t , expresada en forma adimensional, C_0 es la concentración inicial del pulso aplicada en la superficie de la columna de suelo ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$); c es la concentración absoluta del soluto en cualquier punto de la columna ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$), Z la distancia adimensional, z la profundidad (o distancia entre un punto cualquiera de la columna y su superficie) en la dirección del flujo (cm), L la longitud total de la columna (cm), T el tiempo adimensional, t el tiempo absoluto (s), v la velocidad promedio del agua en los poros ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$), D el coeficiente de dispersión ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) y λ la dispersividad del suelo (cm).

La ecuación contiene además dos parámetros de transporte: R o coeficiente de retardo, que representa el retraso del flujo del soluto respecto al flujo del agua (adimensional) y P o número de Peclet (adimensional).

4.4.2.6 Métodos empleados en el estudio de la migración de plaguicidas en suelos: lisímetros y columnas de suelo

Entre los métodos más utilizados para caracterizar el transporte de solutos en el suelo encontramos los lisímetros y las columnas de suelo. Los lisímetros son métodos de campo que constan de un contenedor o recipiente cilíndrico (de concreto, PVC o acero), de hasta un metro de diámetro y dos o más metros de altura, en cuyo interior se colocan dispositivos para recolectar la solución del suelo a intervalos regulares de tiempo; dicha recolección se puede llevar a cabo por

gravidad o por succión mediante cápsulas o platos poroso. El contenedor puede situarse desde la superficie del suelo hasta 2 ó 3 m por debajo, o bien encontrarse enterrado a mayor profundidad; su función es aislar hidrológicamente un volumen de suelo representativo y favorecer el dominio de un flujo unidireccional en su interior (Álvarez y Muñoz, 2005). El uso de lisímetros en campo permite conservar el máximo de las condiciones naturales que afectan la migración de solutos a lo largo del perfil, además de que por su gran tamaño preservan la variabilidad espacial del suelo y de los procesos que ocurren en su interior. Lamentablemente su tamaño e instalación en campo también constituyen una desventaja puesto que dificultan el control y manipulación de las condiciones experimentales (por ejemplo la realización de tratamientos bajo diferentes escenarios de migración de solutos), además de que su implementación es cara y técnicamente complicada (Hernández, 2008; Álvarez y Muñoz, 2005).

Las columnas de suelo son semejantes a los lisímetros pero de menor tamaño, una vez colectadas, pueden trasladarse fácilmente a un laboratorio. Constan de un recipiente cilíndrico (de PVC, acero o acrílico) que contiene un volumen representativo de suelo en su interior, en cuya base se coloca un dispositivo para la recolección de lixiviados. Las columnas de suelo generalmente poseen diámetros de entre 2 y 30 cm y alturas que van de 10 a 40 cm. Su colecta y manipulación es fácil y económica en comparación con la instalación de lisímetros, además de que permiten tener un mejor control de las condiciones experimentales, simular diferentes escenarios de migración de solutos y acortar el tiempo experimental. La desventaja de su uso es que al tratarse de volúmenes de suelo reducidos, pueden no reflejar adecuadamente la variabilidad espacial del suelo y de los procesos que ocurren en su interior, produciendo con ello descripciones poco fidedignas del proceso de transporte en condiciones naturales (Juayerk, 2012; Raymundo, 2008; Álvarez y Muñoz, 2005).

Las columnas de suelo pueden estar constituidas por muestras inalteradas o alteradas de suelo. Las columnas inalteradas, también denominadas monolitos, son secciones verticales del perfil del suelo colectadas cuidadosamente para preservar su estructura y porosidad naturales. Puesto que la macroestructura del suelo se conserva en este tipo de columnas, representan con mayor fidelidad los procesos de transporte que ocurren en los escenarios naturales. Por su parte las columnas de suelo alteradas se empaquetan con suelo perturbado (generalmente tamizado), por lo que su capacidad para representar los procesos de transporte en escenarios naturales es limitada; la ventaja de emplear este tipo de columnas es que permiten evaluar el efecto de la distribución del tamaño de partículas en la migración de solutos, así como manipular diferentes propiedades del suelo durante su montaje, como son la densidad aparente, agregación, contenido de materia orgánica (por la adición de enmiendas) y presencia de piedras (Raymundo, 2008; Álvarez y Muñoz, 2005).

De manera general, los experimentos de transporte de solutos en columnas de suelo consisten en aplicar, en el extremo superior de la columna, una solución que contiene el soluto de interés y un trazador de agua. Posteriormente se promueve la migración del soluto y el trazador a través de la columna mediante la administración de una solución que reproduce las características de la

solución del suelo. Finalmente, en el extremo inferior de la columna se colectan los lixiviados a intervalos regulares de tiempo y en ellos se determina la concentración del trazador y del soluto (Raymundo, 2013; Juayerk, 2012).

4.4.2.7 Curvas de elución

Una curva de elución es el producto final de un experimento de transporte en una columna de suelo; es una gráfica que representa el cambio en la concentración del soluto en el lixiviado que sale de la columna, a través del tiempo. La utilidad de una curva de elución es que aporta información acerca de los procesos que afectan la migración del soluto a través del suelo y permite estimar parámetros que reflejan dichos procesos.

La Figura 4 muestra las formas de la curva de elución de un soluto inerte para tres tipos de procesos que intervienen en su transporte. En todos los casos se asume que: 1) el soluto ha sido aplicado a manera de pulso sobre la superficie de una columna de suelo, 2) el balance de masas es igual a 1, es decir que la masa de soluto aplicada al suelo es igual a la masa lixiviada, 3) el suelo es homogéneo, 4) el flujo que transita través del suelo es un flujo de agua unidireccional en régimen permanente y 5) el tiempo de residencia del soluto (T_r) es el mismo en los tres casos.

A continuación se describe cada uno de los casos (Raymundo, 2008; Álvarez y Muñoz, 2005; Ritter, *et al.* 2003):

- a) El soluto únicamente se transmite por convección. El pulso aplicado en la parte superior de la columna (tipo pistón), sale por la parte inferior conservando su forma original, únicamente desplazado por un tiempo de residencia T_r , que equivale al paso de un volumen de poro (V_p) a través de la columna. Se entiende por tiempo de residencia al tiempo requerido por una molécula de soluto para atravesar la columna de suelo y por volumen de poro al volumen de agua necesario para llenar todo el espacio poroso de la columna.
- b) La transmisión del soluto se ve afectada por los procesos de convección y dispersión hidrodinámica. La distribución de concentraciones a la salida de la columna presenta una forma curva y simétrica en torno a T_r . Esta distribución indica que las velocidades de migración de las moléculas de soluto varían en torno a un tiempo de residencia promedio debido al proceso de dispersión y que cuando un volumen de poro es desplazado, la concentración de soluto en el interior de la columna equivale exactamente a la mitad de la concentración aplicada con el pulso.
- c) El flujo del soluto en la columna ocurre en una condición de no equilibrio físico, es decir que el agua que lo transporta se encuentra distribuida en dos regiones, una móvil situada en los poros inter-agregados del suelo y otra inmóvil localizada en los poros intra-agregados. Esta condición es común en suelos estructurados con alta macroporosidad y da

lugar a la formación de gradientes de concentración entre ambas regiones, que influyen en el desplazamiento del soluto a través del suelo. En este caso la curva de elución presenta una forma achatada y asimétrica en torno a T_r , con un frente de avance temprano (debido al transporte rápido del soluto a través de la zona de agua móvil) y un coleo debido a los procesos de difusión más lentos desde la zona inmóvil hacia la móvil.

Es importante notar que el contenido de agua en la columna influye sobre el tiempo de salida de la curva, que el coeficiente de difusión-dispersión del agua influye sobre su cuesta del frente (a mayor dispersión mayor es el alargamiento de la cuesta del frente de la curva) y que en condiciones de no equilibrio local las curvas de elución resultan asimétricas.

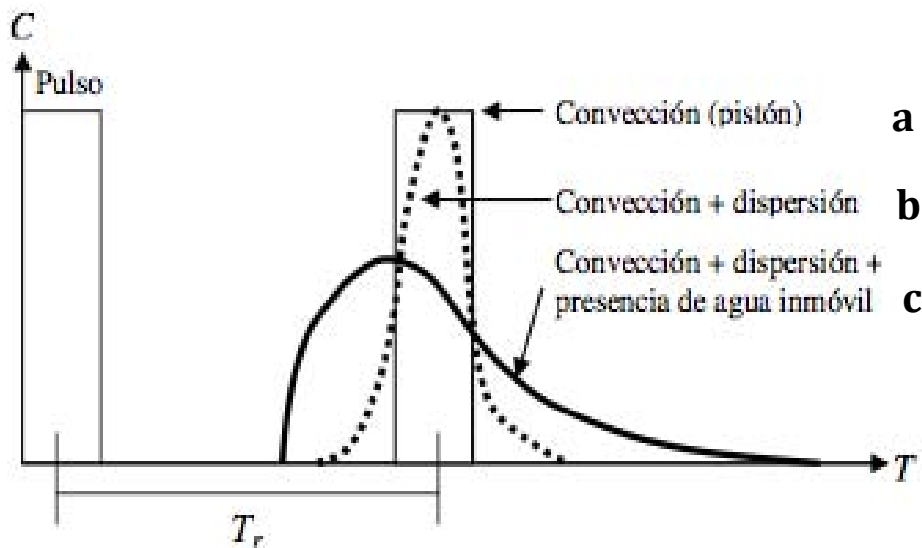


Figura 4. Curvas de elución de un soluto inerte para tres tipos de procesos que intervienen en su transporte (tomada de Pallud, 2000).

En la Figura 5 se contrastan las curvas de elución de un soluto inerte y un soluto reactivo. La migración del soluto reactivo a través del suelo, además de verse influida por los procesos convectivo-dispersivos, se ve afectada por procesos de interacción físico-químicos del soluto con la fase sólida del suelo. Cuando estos procesos de interacción resultan en la retención del soluto, la curva de elución correspondiente se desplaza hacia la derecha con respecto a la curva descrita por el soluto inerte (líneas a y b, Figura 5), es decir que su tiempo de residencia se incrementa respecto al tiempo de residencia del soluto inerte; cuando por el contrario estos procesos de interacción resultan en la repulsión del soluto (por ejemplo como cuando ocurre exclusión aniónica) la curva del soluto se desplaza hacia la izquierda respecto a la curva del soluto inerte (línea e, Figura 5), es decir que el tiempo de residencia del soluto reactivo se reduce respecto al tiempo de residencia del soluto inerte. Por último supongamos un soluto reactivo con adsorción lineal, en este caso pueden esperarse dos comportamientos en la distribución de concentraciones a la salida: cuando la adsorción es instantánea (línea a, Figura 5) y cuando la adsorción ocurre ralentizada (línea b, Figura 5). En el segundo caso la curva se colea a la derecha debido a que el

proceso de adsorción del soluto ocurre a una tasa mayor que su desorción (Raymundo, 2008; Álvarez y Muñoz, 2005).

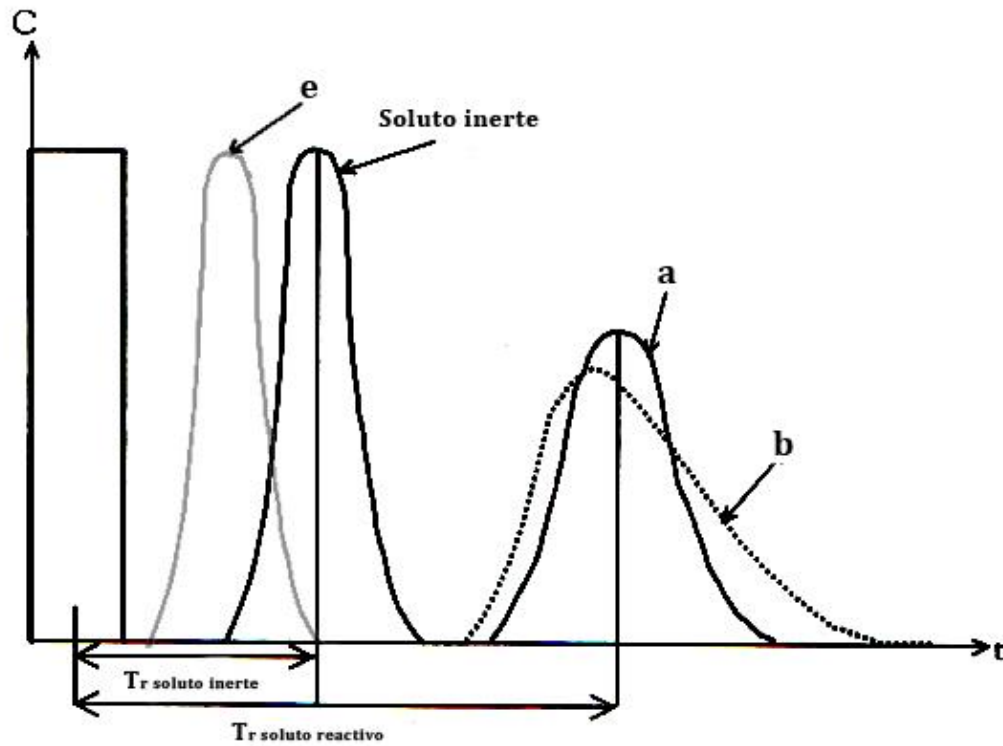


Figura 5. Curvas de elución para un soluto reactivo (tomada de Pallud, 2000).

4.4.2.8 El método de momentos temporales para el análisis de curvas de elución y la estimación de parámetros de transporte

El análisis de momentos temporales es un procedimiento estadístico, empleado en ingeniería química para determinar parámetros de transporte en reactores de lecho fluidizados. Este método ha sido utilizado exitosamente para caracterizar las curvas de elución, que resultan de la aplicación de solutos a manera de pulso en columnas de suelo, en términos de su tiempo medio de elución, dispersión, asimetría y curtosis (Valochi, 1985).

De acuerdo con Kamra *et al.* (2001) y Pang (2003) cuando un soluto es aplicado a manera de pulso en la superficie de una columna de suelo, produce una curva de elución que puede ser descrita mediante sus momentos temporales absolutos. El momento temporal absoluto de orden p para una curva de elución se define como:

$$M_p = \int_0^{\infty} T^p C(Z, T) dT \quad p = 1, 2, 3 \quad (34)$$

Donde T es el tiempo adimensional expresado en volúmenes de poro ($T = vt/L$), v es la velocidad de poro ($= q/\theta$)(cm.s⁻¹), t es el tiempo (s), L es la longitud de la columna (cm), C es la concentración adimensional (c/C_0), c es la concentración al tiempo T (mg.cm⁻³), C_0 es la

concentración inicial del pulso ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) y p es el orden del momento. El momento temporal de orden cero (M_0) equivale a la masa del soluto eluída de la columna (área bajo la curva). Adicionalmente, Kamra *et al.* (2001) definen los momentos temporales normalizados (μ'_p) y centrales (μ_p) como:

$$\mu'_p = M_p/M_0 \quad (35)$$

$$\mu_p = \int_0^{\infty} (T - \mu'_1)^p c(Z, T) dT \quad p = 1, 2, 3, \dots \quad (36)$$

El primer momento temporal normalizado (μ'_1), corresponde al tiempo medio de elución del compuesto, el segundo momento central (μ_2) cuantifica la varianza -una medida de la dispersión de la curva de elución en relación al tiempo medio de elución-, el tercer momento central caracteriza la asimetría de la curva de elución. El grado de asimetría también puede ser expresado en términos del parámetro adimensional S definido como:

$$S = \mu_3/\mu_2^{3/2} \quad (37)$$

Un valor positivo de S indica que la distribución de la curva posee una cola asimétrica que se extiende hacia la derecha, lo que sugiere tiempos de elución prolongados, mientras que valores negativos de S indican tiempos de elución cortos.

A partir de los diversos modelos matemáticos que describen el transporte de solutos reactivos y no reactivos, es posible derivar fórmulas que expresan momentos temporales teóricos para condiciones iniciales y de frontera específicas (Valochi, 1985). Los momentos temporales teóricos son ecuaciones que vinculan las características de las curvas de elución con los parámetros de transporte (número de Pleclet y de Retardo) contenidos en los modelos de transporte teóricos. Al substituir los valores de los momentos temporales determinados experimentalmente, en las fórmulas que describen los momentos temporales teóricos, se pueden estimar los parámetros de transporte de diversos solutos (Kamra *et al.*, 2001; Jacobsen *et al.*, 1992; Valocchi *et al.*, 1985). En el presente estudio se utilizarán los momentos temporales teóricos que se muestran en la Tabla 3 para estimar los parámetros de transporte de paraquat en columnas de suelo empacadas, con base en los momentos temporales determinados experimentalmente a partir de curvas de elución. Las expresiones de la Tabla 3 fueron derivadas por Valochi y colaboradores (1985) a partir del modelo de transporte convectivo-dispersivo para solutos adsorbibles (descrito previamente en la ecuación 29) por medio del método de la transformada de Laplace, considerando que la aplicación del soluto se realiza mediante un pulso Dirac (concentración constante durante un tiempo determinado), y modificadas por Jacobsen y colaboradores (1992) para cualquier tipo de pulso.

Tabla 3. Momentos temporales teóricos derivados del modelo clásico de transporte unidireccional de solutos adsorbibles, para los casos en que la aplicación del soluto se realiza a manera de pulso (Kamra *et al.*, 2001; Jacobsen *et al.*, 1992).

Momento	Fórmula
μ'_1	$\mu'_1 = R + \left(\frac{1}{2T_0}\right)$
μ_2	$\mu_2 = \left(\frac{2R^2}{P}\right) + \left(\frac{1}{12T_0^2}\right)$
μ_3	$\mu_3 = 12R^3/P^2$

μ'_1 es el primer momento normalizado que equivale al tiempo medio de elución, μ_2 es el segundo momento central que expresa la varianza de los datos respecto al tiempo medio de elución, μ_3 es el tercer momento central que representa la asimetría de la curva, $T_0 = vt_{pulso}/L$ es la duración adimensional de aplicación del pulso, t_{pulso} es la duración dimensional del pulso (s), v es la velocidad promedio del agua en los poros ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$), R es el retardo y P el número de Peclet.

En la sección metodológica de este trabajo se describirá la forma en la que se procesaron los datos resultantes de los experimentos de transporte de paraquat en columnas empacadas de suelo para elaborar las curvas de elución correspondientes y caracterizarlas mediante el método de momentos temporales. Asimismo se referirá la forma en que fueron estimados los parámetros de transporte del herbicida mediante el uso de las ecuaciones descritas en la Tabla 3.

4.5 El paraquat

El paraquat es un herbicida bipyridilo de contacto y de amplio espectro, que se aplica de manera pre-emergente y post-emergente para el control de hierbas no deseadas en cultivos perenes (como plátano, cacao, café, palma africana) y anuales (como maíz). También es utilizado como desecante y defoliante en cultivos de papa, algodón, piña, soya y caña de azúcar (Neumeister e Isering, 2011).

Las preparaciones comerciales de paraquat generalmente son disoluciones concentradas de sales de cloruro o metilsulfato del compuesto (dicloruro de paraquat o dimetil sulfato de paraquat, respectivamente) que deben ser diluidas en agua antes de su aplicación. Para la eliminación de malezas, el paraquat se aplica en dosis de 0.28 a 1.12 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ cuando se trata del catión o 0.56 a 2.42 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ cuando se trata de su sal de cloruro. La principal marca comercial del herbicida es Gramoxone, comercializada por Syngenta, que es el mayor productor de paraquat en el mundo acaparando el 50% del mercado del herbicida (Neumeister e Isering, 2011).

4.5.1 Modo de acción

El paraquat afecta todas las partes verdes de la planta con las que entra en contacto, es incorporado a las células vegetales a través de proteínas acarreadoras dispuestas en la membrana celular. Una vez que el compuesto ha ingresado a las células y alcanza los cloroplastos, interfiere en la cadena de transporte de electrones del fotosistema I, actuando como un aceptor de electrones e inhibiendo la reducción de la ferredoxina. Lo anterior impide la formación de NADPH

y la regeneración del ácido ascórbico que funcionan como agentes antioxidantes en el sistema. Además cuando el paraquat acepta un par de electrones, forma un catión monovalente que reacciona rápidamente con el oxígeno dando origen a radicales superóxido, que subsecuentemente forman otras especies reactivas de oxígeno como H_2O_2 y OH . Al interrumpir la formación de agentes antioxidantes en las células y promover la formación de especies reactivas de oxígeno, el paraquat induce un fuerte estrés oxidativo en las plantas, dañando componentes claves del metabolismo celular como proteínas, pigmentos, lípidos y ácidos nucleicos, lo que eventualmente conduce a la muerte de las células (Lascano *et al.*, 2012).

4.5.2 Toxicidad

El paraquat es el plaguicida de mayor toxicidad aguda comercializado a nivel mundial en los últimos 50 años (Watts, 2011; Neumeister e Isering, 2011), la Organización Mundial de la Salud (2009) lo cataloga como una sustancia moderadamente tóxica por ingestión (Clase II), aunque la Red de Acción en Plaguicidas ha sugerido su reclasificación en la categoría de plaguicidas altamente tóxicos (Clase I) por su alta tasa de mortalidad, toxicidad aguda, efectos crónicos en la salud y ausencia de antídoto (Watts, 2011). La dosis letal en humanos es de 3 a 5 miligramos por kilogramo de peso corporal que equivalen a entre 10 y 15 ml de una disolución del compuesto al 20% (este valor corresponde a la dosis aguda oral, es decir a la cantidad probable de plaguicida técnico que puede ser letal para un humano adulto de talla media) (Roberts y Reigart, 2013) y la dosis de ingestión diaria admisible (IDA) es de $0.0045 \text{ mg.kg}^{-1}$ de peso corporal (CICOPLAFEST, 2004); en la Tabla 4 se muestran las dosis letales del herbicida en diferentes especies de mamíferos. La exposición crónica a este herbicida puede provocar daños en diversos órganos, principalmente pulmones, riñones, hígado, corazón, glándulas adrenales, cornea, piel, sistemas nervioso y sistema digestivo, poniendo en riesgo la vida (CICOPLAFEST, 2004).

Al ser inhalado o ingerido por mamíferos, se acumula selectivamente en las células alveolares que lo biotransforman produciendo radicales libres superóxido y peróxido de hidrógeno. Estas dos especies reactivas de oxígeno provocan la peroxidación de lípidos en los alveólos, lo que da lugar al desarrollo de edema pulmonar agudo y a la proliferación de tejido conectivo fibroso (fibrosis pulmonar) causando la muerte por asfixia y anoxia tisular (Roberts y Reigart, 2013) El daño pulmonar constituye la manifestación más letal y menos tratable por intoxicación con paraquat. El paraquat produce dermatitis por contacto dérmico local. Cuando el contacto es prolongado puede producir eritema, aparición de ampollas, abrasión, ulceración, así como deformación y pérdida de las uñas de las manos. Es común encontrar señales dérmicas de intoxicación aguda por paraquat en los trabajadores del campo (piel agrietada, ulcerada, seca y marcas horizontales en las uñas). El contacto de altas concentraciones del herbicida con la piel, especialmente si ésta se encuentra lesionada, puede conducir al envenenamiento sistémico (EPA, 2006). La exposición dérmica prolongada a dosis bajas, está relacionada con daños pulmonares, bronquitis crónica, dificultad para respirar, e incluso con el aumento del riesgo de desarrollar Parkinson. En la mayoría de los países donde es permitido el uso de este pesticida la legislación en torno a la seguridad y salud ocupacional es débil o inexistente, además de que el equipo de protección adecuado es inaccesible para los campesinos (Neumeister e Isering, 2011).

Respecto a los efectos del paraquat en la fauna y flora silvestres, se ha documentado que el herbicida produce malformaciones y disrupción endocrina en peces y anfibios (Watts, 2011); los invertebrados acuáticos, especialmente los crustáceos, parecen ser el grupo más sensible al compuesto, observándose efectos más pronunciados a elevadas temperaturas y en etapas tempranas de su desarrollo. En larvas de cangrejo se han documentado efectos adversos por la aplicación de paraquat a concentraciones de entre 0.9 y 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Eisler, 1990). Es una sustancia embriotóxica y teratogénica para aves, los síntomas de intoxicación oral en aves ya sea por encontrarse directamente expuestas durante la aplicación de paraquat o por la ingestión de vegetación contaminada, son: diarrea, falta de coordinación muscular, lentitud, caída de alas y debilidad; la dosis letal para estos organismos se estima en 35 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, aunque sus efectos nocivos se han observado a dosis menores en algunas especies (20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Neumeister e Isering, 2011, Eisler, 1990).

Por su elevada toxicidad en humanos y organismos no blanco, daños irreversibles a la salud y ausencia de antídoto en caso de intoxicación, así como por su alta persistencia en el suelo, el uso de paraquat está prohibido desde 2007 en 32 países incluyendo los 27 pertenecientes a la Unión Europea (Watts, 2011). Pese a que en México el paraquat está catalogado como un plaguicida de uso restringido, es decir que solo puede ser adquirido en las comercializadoras mediante la presentación de una recomendación escrita de un técnico oficial o privado que haya sido autorizado por el gobierno federal (CICOPLAFEST, 2004), su venta se realiza de manera desregulada por lo que constituye un grave problema de salud pública (Watts, 2011), es por ello que resulta importante conocer su comportamiento en el suelo, puesto que éste juega un papel central en la regulación de su destino ambiental.

Tabla 4. Toxicidad de paraquat para diferentes especies de mamíferos (Neumeister e Isering, 2011; FAO, 2008; CICOPLAFEST, 2004; EC, 2003).

Especie	LD ₅₀ ¹ Oral ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	LD ₅₀ Dérmica ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	LC ₅₀ ² por inhalación ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
Bovinos	50-75		
Conejos	49-150	236> 660 (cación)	
Rata	Macho: 113.5 (cación) Hembra: 93.4 (cación)	200	0.6-1.4
Perro	25-50		

¹LD₅₀: Es un estimado estadístico del número de mg de sustancia por kg de peso corporal, que son necesarios para matar al 50 % de una población de animales de prueba, cuando la sustancia es administrada por vía oral o dérmica.

²LC₅₀: Es la concentración de una sustancia química en el aire que resulta letal para el 50% de una población de animales de prueba.

4.5.3 Características físico-químicas y destino de paraquat en el suelo

El paraquat es un catión divalente formado por dos anillos de piridina, cada uno de los cuales posee una amina cuaternaria con carga positiva. Es un compuesto muy soluble en agua y prácticamente insoluble en solventes orgánicos, sus principales características físico-químicas se muestran en la Tabla 5. El comportamiento del paraquat en los suelos se caracteriza por una fuerte adsorción y rápida inmovilización en la fase sólida (Muhamad *et al.*, 2011), lo que restringe su biodisponibilidad para los microorganismos edáficos y le confiere una elevada persistencia.

La adsorción del paraquat a la fase sólida del suelo ocurre fundamentalmente por medio de interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales catiónicos del compuesto y los componentes del suelo que poseen carga negativa, principalmente las arcillas minerales y la materia orgánica; también se han reportado otros mecanismos mediadores de la adsorción, como el establecimiento de fuerzas de atracción de Vander Waals, complejos de transferencia de carga y puentes de hidrógeno (Gondar, *et al.*, 2012; Roberts, *et al.*, 2002; Smith y Mayfield, 1977). Los óxidos de Fe también ejercen un efecto positivo en la adsorción de paraquat como lo comprueban Amodham *et al.* (2006) al estudiar la retención de paraquat en suelos tropicales ácidos de Tailandia y presumen que los mecanismos por los que ocurre la adsorción del herbicida en estos componentes son el intercambio de ligantes y la precipitación superficial.

Knight y Tomlinson (1967) suponen la existencia de dos tipos de sitios para la adsorción de paraquat en los suelos: sitios de alta afinidad, aportados principalmente por las arcillas minerales, y sitios de baja afinidad, aportados primordialmente por la materia orgánica. Entre las arcillas minerales se han observado diferentes capacidades de adsorción y grados de afinidad por el herbicida; las arcillas trilaminares expansivas (como la montmorillonita) adsorben con mayor fuerza al paraquat que las arcillas bilaminares (como la caolinita y halloysita) debido a que poseen un mayor espacio interlaminar (Islas, *et al.*, 2010; Amodham, 2006; Smith y Mayfield, 1977; Mitayantha, *et al.*, 1975). Knight y Tomlinson (1967) observan mediante difracción de rayos X, que cuando el paraquat se adsorbe en el espacio interlaminar de arcillas con propiedades expansivas, adquiere una configuración plana, paralela a la superficie de las láminas de arcilla y provoca la liberación de agua del espacio interlaminar. En esta condición, la estrecha cercanía de la molécula de paraquat con las láminas de arcilla provoca que entre ellas se establezcan fuerzas atractivas adicionales a las de naturaleza electrostática (fuerzas de Van der Waals e interacciones electrónicas) que restringen la liberación del herbicida y constituyen la principal causa de su fijación e inactivación en el suelo.

La materia orgánica del suelo también puede adsorber grandes cantidades de paraquat aunque con menor fuerza que las arcillas, se estima que el principal mecanismo de retención de paraquat en la materia orgánica es el intercambio catiónico. Puesto que la carga superficial de la materia orgánica humificada es de carácter variable, la adsorción de paraquat en su superficie se ve fuertemente influida por el pH del medio. En este sentido Gondar, *et al.* (2012), observan que cuando el pH de una mezcla de turba y agua se incrementa desde 4 hasta 5.5 la adsorción del

paraquat aumenta debido a la ionización de grupos ácidos en la superficie de la materia orgánica que al desprotonarse adquieren carga negativa; por el contrario, cuando el pH asciende por arriba de 5.5 la adsorción del herbicida disminuye debido a la disolución de ácidos húmicos y fúlvicos que compiten con la materia orgánica en la fase sólida por la adsorción del compuesto; este último comportamiento reviste importancia ya que el aumento en el contenido de materia orgánica disuelta a pH elevados puede favorecer la movilización del paraquat hacia el subsuelo y consecuentemente la contaminación de cuerpos de agua subterráneos. Por otra parte Pateiro *et al.* (2009) observan que la adsorción de paraquat se incrementa en muestras de suelo en las que se ha removido la materia orgánica por oxidación con peróxido de hidrógeno, lo que atribuyen a la liberación de sitios de adsorción en la superficie de las arcillas que antes se hallaban ocluidos por la materia orgánica.

La fuerza iónica del medio y la composición del complejo de intercambio catiónico también afectan el destino del paraquat en el suelo; Gondar *et al.* (2012) advierten que a mayor fuerza iónica y mayor contenido de Ca^{2+} adsorbido en la superficie de una muestra de turba, menor es la adsorción del herbicida. Por el contrario, Amodham *et al.* (2006), refieren que la adsorción de paraquat se incrementa en muestras de suelo con diferentes contenidos de materia orgánica y texturas variables (de arcillosas a franco arenosas), a medida que aumenta el contenido de calcio intercambiable, lo que atribuyen a la capacidad del calcio para ampliar el tamaño del espacio interlaminar de las arcillas y así favorecer la difusión y adsorción del herbicida en su interior. Los mismos autores señalan que el orden de reemplazo del paraquat por cationes básicos es: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Por otra parte, cationes como el Mn^{2+} y Fe^{3+} también pueden favorecer la liberación de paraquat del complejo de intercambio catiónico, incrementando su movilidad en el suelo (Gondar, *et al.*, 2012; Smith y Mayfield, 1977).

Como se puede apreciar en el párrafo anterior, el efecto de los cationes adsorbidos a la fase sólida del suelo sobre la adsorción de paraquat depende de la naturaleza del catión y del tipo de componente de la fase sólida a la que se halla adsorbido. Es importante tener en cuenta que la capacidad de los suelos para adsorber cationes básicos puede tomarse como una medida indirecta de su habilidad para adsorber al paraquat, siendo el Ca^{2+} y el Mg^{2+} los mejores cationes para predecir la adsorción del compuesto (Amodham *et al.*, 2006).

También es importante mencionar que hay una amplia evidencia experimental de que la adsorción del paraquat en el suelo es un proceso cinético que ocurre en dos fases: inicialmente la mayor parte del paraquat que entra en contacto con el suelo se adsorbe rápidamente en su superficie por medio de interacciones de naturaleza electrostática (intercambio catiónico), a este periodo de adsorción rápida le sucede una fase de adsorción lenta que da cuenta de la saturación de los sitios de adsorción de fácil acceso y de la difusión del compuesto hacia sitios de adsorción menos accesibles (Amodham *et al.*, 2006; Roberts *et al.*, 2002; Knight y Tomlinson, 1967).

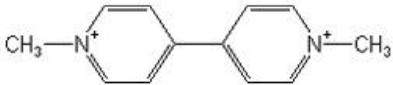
Respecto a la movilidad del paraquat en los suelos, Amodham *et al.* (2006) encuentran que el paraquat aplicado en dosis de 0.75 y 1.73 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ sobre la superficie de columnas de suelo

empacadas no se lixivia más allá de 5 cm de profundidad, lo que atribuyen a la rápida y fuerte adsorción del herbicida en el suelo. Asimismo, Oyuang *et al.* (2004) observan, en el mismo tipo de dispositivos experimentales, que la lixiviación de paraquat (aplicado en un pulso de 100 ml con una concentración de 10 mg.L⁻¹) es nula cuando las columnas se someten a un régimen de flujo permanente a saturación y que solo el 0.001% del paraquat adicionado al inicio del experimento se eluye después de administrar una solución de KCl 10 N bajo el mismo régimen de flujo. Pese a que la movilidad del paraquat en el suelo es limitada, no debe menospreciarse la lixiviación de pequeñas cantidades del herbicida en suelos pobres en materia orgánica, texturas gruesas y bajos contenidos de arcillas 1:2, que se encuentran sujetos a aplicaciones continuas del compuesto (Oyuang *et al.*, 2004), así como tampoco debe desestimarse el transporte del herbicida por erosión y su migración a través de la red porosa del suelo cuando se halla adsorbido a partículas coloidales suspendidas que se movilizan con el agua. Amodham *et al.* (2006) refieren el hallazgo de paraquat en concentraciones que van de 1.5 a 18.9 µg.L⁻¹ y 9.3 a 87 µg.L⁻¹ en aguas subterráneas y superficiales respectivamente, durante los programas de monitoreo de la calidad de recursos hídricos en Tailandia; concentraciones que son muy cercanas al límite de ingesta diaria establecido por la EPA (0.0045 mg.L⁻¹).

La transformación y degradación del paraquat en el ambiente edáfico puede ocurrir por diversos mecanismos, sin embargo éstos se ven severamente restringidos por la rápida adsorción del herbicida a la fase sólida del suelo; de ahí que los tiempos de vida media del compuesto en suelos sean prolongados. Pateiro *et al.* (2009) refieren un tiempo de vida media en suelo, bajo condiciones aerobias de 644 d; Smith y Mayfield (1977) no encuentran una degradación significativa del herbicida en suelos después de 90 d de incubación en la obscuridad, a 25°C, bajo condiciones aerobias y anaerobias. Amodham *et al.* (2006) reportan un tiempo de vida media - corto en relación al resto de los autores- de 36 d en suelos tropicales de Tailandia (bajo una dosis de aplicación de 0.75 kg.ha⁻¹), lo que atribuyen a la intensa radiación solar y elevadas temperaturas que imperan en los sitios donde yacen estos suelos.

Si bien la mayor parte del paraquat que se incorpora al suelo queda fuertemente adsorbido y protegido de la degradación, es posible que una pequeña fracción permanezca en solución y por lo tanto sea susceptible de transformarse mediante procesos químicos, biológicos y fotoquímicos; esta pequeña fracción puede hidrolizarse a pH mayores a 12 y ser fotodegradada por la luz UV en un rango de longitudes de onda que va de los 285 a los 310 nm; asimismo si se encuentra biodisponible puede ser rápidamente metabolizada por bacterias y hongos en presencia de otras fuentes de carbono hacia monoquat, ácido N-metilisonicotínico, monopiridona, metilamina y CO₂ (Verschueren, 2009; Amodham, *et al.*, 2006; Roberts, *et al.*, 2002).

Tabla 5. Principales características físico-químicas del paraquat (EC, 2003; FAO, 2008).

	Paraquat 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (catión)
Formula estructural	
Formula molecular	C ₁₂ H ₁₄ N ₂
	Sólido incoloro (puro) o amarillo pálido (grado técnico)
PM (g.mol ⁻¹)	186.25
Sw (g.L ⁻¹)	pH 5.2: 620 (20°C)
Solubilidad en solventes orgánicos (g.L ⁻¹)	Metano: 143 (20°C) Acetona: < 0.1 (20°C) Diclorometano: < 0.1 (20°C) Tolueno: < 0.1 (20°C)
Log K _{ow}	- 4.5 (20°C)
Pv	<1 x10 ⁻⁸ kPa (25°C), No volátil
Constante de Henry	<4.00 x 10 ⁻¹² Pa m ³ .mol ⁻¹ , No volátil (25°C)
Estabilidad	Es estable en soluciones ácidas o neutras e inestable en soluciones alcalinas (pH>10). Se descompone en presencia de luz UV. Entre pH 5 y 9 y temperatura de 25-40°C es estable a la hidrólisis por más de 30 d.
Punto de fusión (°C)	175-180, se descompone a 345
Absorción máxima en UV-visible (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	290 nm
Kf	321.91 y 325.66 L.kg ⁻¹ (Mehdi <i>et al.</i> , 2009), 317.73 ml.g ⁻¹ (Oyung <i>et al.</i> , 2004)
Koc	8400 – 40,000,000
Kd	480- 400,000 (la adsorción se incrementa al aumentar el contenido de arcilla)
Constante de disociación	No se disocia en agua

PM: peso molecular, Sw: solubilidad en agua, LogK_{ow}: logaritmo negativo del coeficiente de reparto octanol-agua (pK_{ow}=-log₁₀K_{ow}), Kf: coeficiente de adsorción de Freundlich, Pv: presión de vapor, pKa: logaritmo negativo de la constante de disociación ácida (pKa=-log₁₀Ka).

Dado que el paraquat es un herbicida de elevada toxicidad para los seres humanos y organismos no blanco, que se comercializa en México de manera desregulada acarreado graves daños a la salud y al ambiente, resulta una tarea sumamente importante conocer su comportamiento en los suelos agrícolas de nuestro país por ser éstos los principales receptores del compuesto y

reguladores de su destino ambiental. En atención a esta problemática, el presente trabajo pretende aportar herramientas para la comprensión del comportamiento del paraquat en dos suelos agrícolas de la cuenca del río Atoyac Veracruz, región donde es utilizado para el control de malezas en los cultivos. Esto con la finalidad de aportar elementos para la previsión de su destino ambiental y del riesgo que conlleva su aplicación. En este sentido las primeras preguntas que pretendemos responder son ¿Cómo se comporta el paraquat en los suelos seleccionados?, ¿Qué características fisicoquímicas de los suelos determinan el comportamiento observado?, ¿Existe una máxima capacidad de adsorción del herbicida en estos suelos?, de ser así y teniendo en cuenta las dosis y frecuencia de aplicación del herbicida, ¿podría mobilizarse hacia el subsuelo?, ¿En cuánto tiempo?, ¿podría esto resultar un riesgo de contaminación del agua subterránea en el caso del fluvisol donde yace un acuífero somero aproximadamente a 50 cm de la superficie del suelo?

Aun cuando numerosos estudios dan cuenta de la fuerte adsorción y rápida inmovilización del paraquat en los suelos, lo que restringe su movilidad y efectos nocivos en la biota, no debe perderse de vista que el manejo (dosis, modo de aplicación, frecuencia de aplicación, sistema de labranza, régimen hídrico etc.) puede modificar de manera importante su dinámica en los suelos. En este sentido el presente trabajo pretende también determinar si la aplicación de vinaza a través del agua de riego, disminuye la retención del herbicida por tratarse de un residuo líquido rico en materia orgánica disuelta, pH ácido, elevada conductividad eléctrica y alto contenido de cationes metálicos en solución, características todas que pueden tener un efecto negativo en la adsorción de herbicidas catiónicos como el paraquat.

No debe perderse de vista que estudios posteriores deben ser realizados para evaluar los procesos de degradación y transporte por erosión del compuesto, que también son importantes reguladores de su destino ambiental, así como estudios en campo que permitan conocer el resultado de la actuación integrada de todos los procesos mencionados anteriormente.

5. Descripción de la zona de estudio

5.1 Subcuenca media del Río Atoyac

La subcuenca media del Río Atoyac se localiza en el centro del estado de Veracruz (**Figura 6**), recibe los escurrimientos del Pico de Orizaba, es de naturaleza exorreica y vierte su drenaje a la cuenca del río Jamapa, ésta última forma parte de la Región Hidrológica del Río Papaloapan y pertenece a la región hidrológico-administrativa X, Golfo Centro (INEGI, 2014). La subcuenca del río Atoyac, abarca total o parcialmente el área de veinte municipios del estado de Veracruz (Chalchahualco, La Perla, Apatlahuac, Coscomatepec, Ixhuatlan del Café, Tomatlán, Chocamán, Tepatlaxco, Córdoba, Fortín, Atoyac, Amatlán de los Reyes, Yanga, Cuitláhuac, Paso del Macho, Carrillo Puerto, Cotaxtla, Medellín, Jamapa y Boca de Río) y posee una superficie total de 1680 km² (INEGI, 2014), en ella se pueden distinguir tres zonas: la región montañosa (alta), las estribaciones de la sierra (media) y la planicie costera (baja) (Kientz, 1999). La abundancia de agua en la subcuenca, ha favorecido el establecimiento de la agroindustria en la zona, lo que ha traído consigo el uso de grandes cantidades de fertilizantes y plaguicidas para el mantenimiento de las labores agrícolas (Tribunal Permanente de los Pueblos, Capítulo México, 2013).

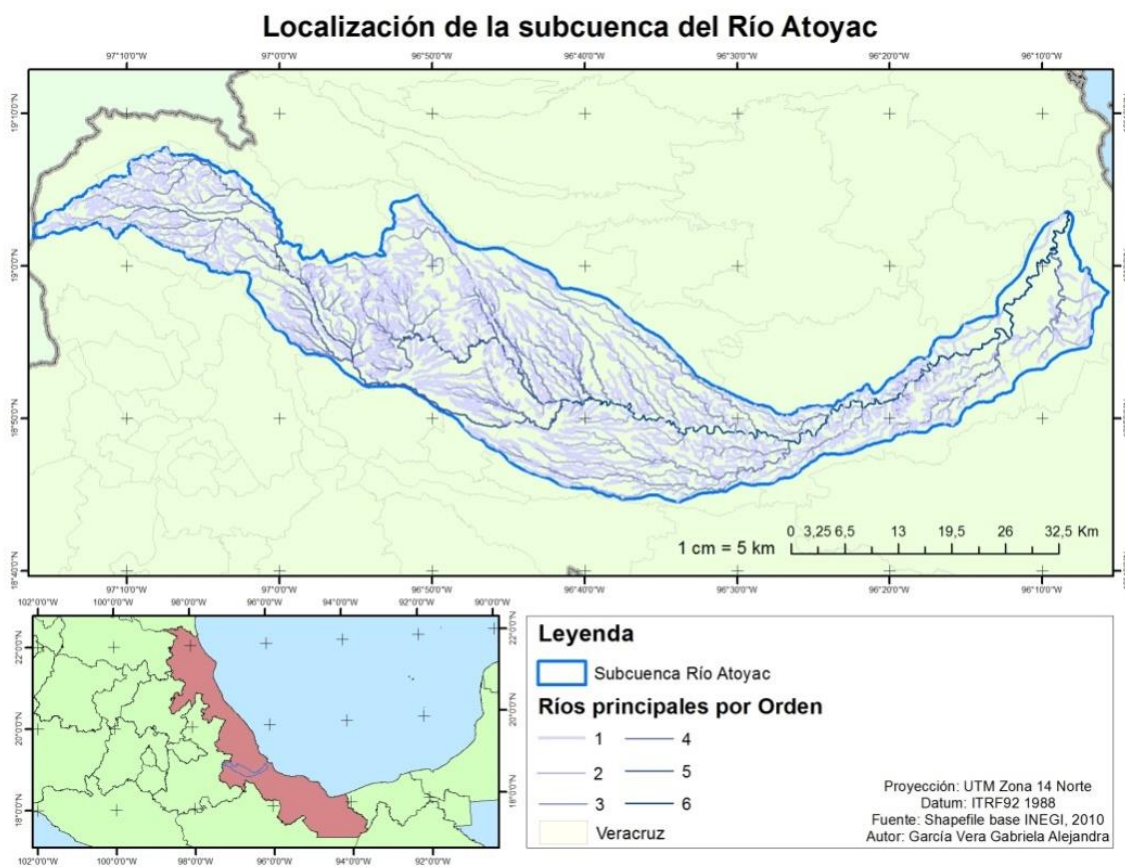


Figura 6. Localización de la subcuenca del Río Atoyac

En la **Figura 7** se muestra la superficie que ocupan los diferentes tipos de vegetación y uso de suelo en los municipios de la subcuenca del Río Atoyac; se aprecia que catorce de los 20 municipios que la integran destinan más del 50 % de su superficie a la agricultura (CEIEG, 2015), actividad que se concentra principalmente en las zonas media y baja de la subcuenca (municipios de Córdoba, Fortín, Amatlán de los Reyes, Yanga, Paso del Macho, Cuitláhuac, Carrillo Puerto, Cotaxtla y Medellín), donde domina la presencia de suelos de tipo Vertisol crómico, vertisol pélico y feozem háplico en orden de mayor a menor abundancia, así como fluvisoles en la proximidad de los cauces ribereños (CONABIO, 2000b) (ver mapa edafológico en el Anexo 5).

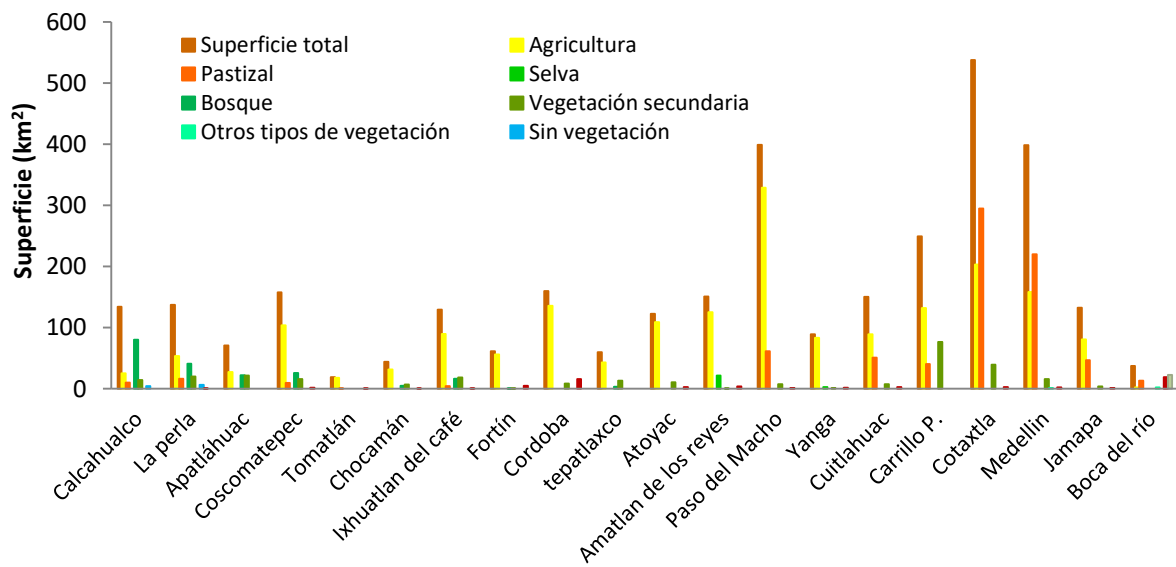


Figura 7. Vegetación y uso de suelo en los municipios de la subcuenca del río Atoyac (CEIEG, 2015).

El muestreo de suelos se llevó a cabo en dos parcelas agrícolas situadas en los municipios de Carrillo Puerto y Cuitláhuac que se localizan en la zona media de la subcuenca del río Atoyac, los suelos mencionados yacen sobre una unidad geomorfológica de tipo planicie que presenta pequeños lomeríos de pendiente suave y se halla constituida por sedimentos continentales de conglomerado y arenisca, depositados por procesos erosivos de clima subhúmedo y de acumulación proluvial (Kientz, 1999) (ver mapa geomorfológico de Anexo 2). Los climas que imperan en la zona media de la cuenca, donde se sitúan las parcelas de estudio (municipios de Cuitláhuac, Carrillo Puerto, Paso del Macho, Cotaxtla, Medellín, Jamapa y Boca del Río) son cálidos subhúmedos (Aw1, Aw1 y Awo) (CONABIO, 2000a) (ver mapa climático en el).

Los principales productos agrícolas en la subcuenca son el café (cultivado principalmente en la zona montañosa), el maíz, la caña de azúcar y el limón. En las partes más cálidas también se produce ajonjolí, cacahuate, mango, jamaica, pepino, sandía, sorgo, jitomate, nanche, papaya y plátano, mientras que en las zonas templadas y húmedas de las montañas, predomina la producción de hortalizas como acelga, frijol, haba, calabaza, chile verde, chícharo, col, coliflor,

ejote, espinaca, fresa, lechuga, papa, rábano y tomate verde. En cuanto a los productos forestales el pino y el encino son los más extraídos en la zona montañosa y la palma camedor en los municipios de Amatlán de los Reyes, Atoyac y Tepatlaxco (Alan y Martínez, sin año).

5.2 Actividad agrícola en los municipios de Carrillo Puerto y Cuitláhuac

El Comité Estatal de Información Estadística y Geográfica de Veracruz (CEIEG, 2013a), con base en datos registrados por el INEGI en 2005, contabiliza alrededor de 132 km² destinados a la agricultura en el municipio de Carrillo Puerto, lo que equivale al 53% de su área total; asimismo refiere que 77 km² se encuentran cubiertos por vegetación secundaria, selva caducifolia y subcaducifolia y 41 km² por pastizal inducido o cultivado (ver mapa de vegetación y uso de suelo en el Anexo 4). Los principales cultivos en la entidad son la caña de azúcar, el maíz y el limón, que en 2012 ocuparon una superficie sembrada de 26.7 km², 40.0 km² y 13.9 km² respectivamente, equivalente al 20 %, 30.3 % y 10.5 % del área agrícola del municipio (SAGARPA, 2013). Los tipos de suelo dominantes en la superficie cultivada son los vertisoles pélicos seguidos de los vertisoles crómicos; mientras que en las áreas cultivadas con pastizal se presentan suelos de tipo feozem háplico (CONABIO, 2000a) (ver mapa edafológico en el Anexo 5).

Por su parte, el municipio de Cuitláhuac cuenta con una superficie agrícola de 89 km², que equivale al 59 % de su área total, 51 km² cubiertos con pastizal cultivado, 8 km² con vegetación secundaria y 3 km² de área urbana (ver mapa de vegetación y uso de suelo en el Anexo 4). Los principales cultivos en el municipio son la caña de azúcar, el limón y el maíz de grano, que en 2012 ocuparon una superficie sembrada de 26 km², 40 km² y 2 km² respectivamente, equivalente al 30 %, 45 % y 3 % de la superficie agrícola del municipio (CEIEG, 2013b). Los principales tipos de suelo en la zona agrícola son los vertisoles crómicos y pélicos (CONABIO, 2000b) (ver mapa edafológico en el Anexo 5).

En ambas localidades las parcelas agrícolas se someten a dos tipos principales tipos de manejo, terrenos de riego sujetos a sistemas de manejo intensivo en los que se cultivan plantas perennes como el limón y la caña de azúcar y en menor proporción plantas anuales de manera continua como el maíz y el frijol; y terrenos de temporal en los que se cultivan principalmente plantas anuales (maíz de grano y frijol) y en menor proporción cultivos perennes. De acuerdo con el Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SAGARPA, 2013), del 2006 al 2012 el número de hectáreas destinadas a la agricultura de riego creció 81% en Cuitláhuac y 16% en Carrillo Puerto, mientras que la superficie ocupada por parcelas de temporal se incrementó 15% y 4% respectivamente, lo que indica que la frontera agrícola en ambos municipios se ha extendido (sobre todo en el municipio de Cuitláhuac), especialmente para la siembra de cultivos perennes de riego, restando terreno a la vegetación natural y a las áreas de pastizal (Figura 8). Lo anterior reviste importancia debido a que el aumento en el uso de volúmenes de agua excesivos para la irrigación de las parcelas, el desmonte y la aplicación de grandes cantidades de agroquímico para el mantenimiento de los cultivos bajo esquemas de producción intensiva, amenazan con agravar

los problemas de degradación que ya presentan los suelos en ambos municipios, además de que incrementan el riesgo de contaminación de los cuerpos de agua superficiales y subterráneos por fertilizantes y plaguicidas.

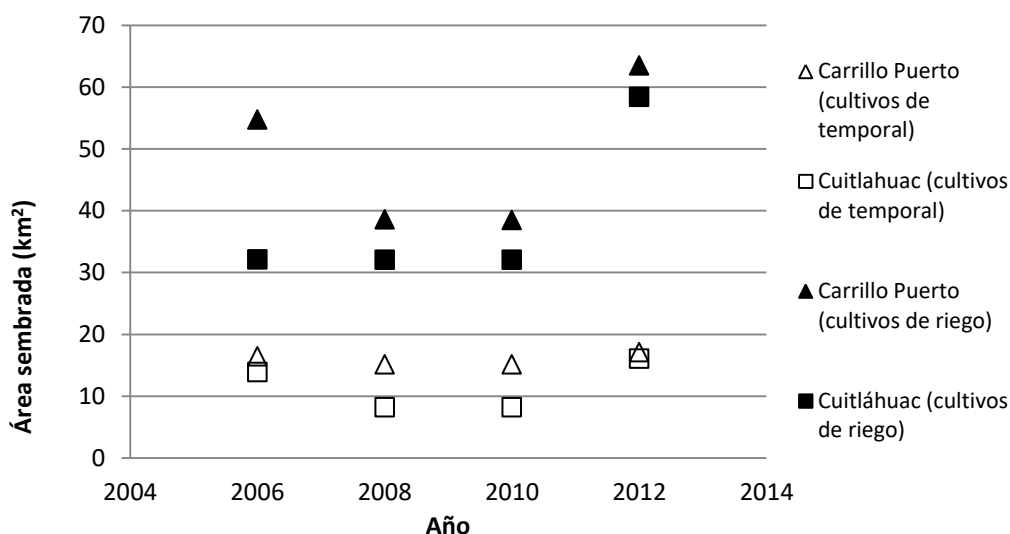


Figura 8. Superficie sembrada con cultivos de temporal y de riego en los municipios de Cuitláhuac y Carrillo puerto de 2006 a 2012 (SAGARPA, 2013).

Aunque la agricultura es la principal actividad productiva en los municipios de Carrillo Puerto y Cuitláhuac, afronta fuertes problemas económicos. Los apoyos gubernamentales son escasos y cuando los hay se asignan de manera discrecional; asimismo el precio de los productos es bajo y muchas veces insuficiente para cubrir los costos de producción. Los agricultores carecen de solvencia económica y asesoramiento técnico para el mejor aprovechamiento de los suelos cultivables, esto los lleva a utilizar grandes cantidades de insumos químicos, baratos y de mala calidad para el control de plagas en los cultivos, lo que redundará en la afectación de su salud y del ambiente. Asimismo el desconocimiento de prácticas que permitan contener la erosión en las parcelas con riego y en las parcelas de temporal situadas en terrenos en pendiente, ha provocado la degradación de los suelos. De acuerdo con la información provista por el Sistema de Consulta de las Cuencas Hidrográficas de México (Cotler, 2010), en más del 50% de la superficie de ambos municipios los suelos presentan un nivel de degradación química moderado.

Riego con vinazas

El suministro de agua para riego en Carrillo Puerto y Cuitláhuac se lleva a cabo por medio de un sistema de riego rodado concesionado a la Unidad de Riego Para el Desarrollo Rural Alfredo V. Bonfil, que se abastece con agua procedente del Río Atoyac, al cual le son incorporadas de manera clandestina vinazas crudas producidas por la Destilería del Golfo, también conocida como Alcoholera Zapopan. Las vinazas son un subproducto del proceso de producción de alcohol de caña (alcohol etílico); poseen pH ácido -ya que durante el proceso de producción del alcohol, se le adiciona al mosto de la caña ácido clorhídrico o sulfúrico para favorecer la predominancia de

levaduras fermentadoras-, olor dulce y un alto contenido de materia orgánica disuelta y en suspensión (alrededor de $150,000 \text{ mg.L}^{-1}$) (Bautista y Duran, 1998). La industria alcoholera en México produce grandes cantidades de estas aguas residuales; por cada litro de alcohol etílico se generan entre 10 y 15 litros de vinaza. Su vertimiento sin previo tratamiento en los cuerpos de agua superficiales y en los suelos agrícolas puede acarrear graves problemas ambientales ya que posee una elevada demanda química de oxígeno y una alta conductividad eléctrica, constituyendo esta última un riesgo de salinización para los suelos (Bautista y Durán, 1998).

Los productores han notado que el vertimiento de vinazas en el agua de riego y el uso de agroquímicos para incrementar el rendimiento de los cultivos, han provocado la acidificación de los suelos agrícolas. Asimismo señalan que el riego rodado ha inducido la erosión de los suelos al punto de que en algunos sitios ha aflorado el “tepetate” en la superficie de los terrenos. Reconocen que el problema de degradación de los suelos es particularmente grave en el municipio de Cuitláhuac ya que una buena parte de su superficie es irrigada, mientras que en el municipio de Carrillo Puerto la zona de riego es menor (comunicación personal con los productores de la zona). Dado que el vertimiento de vinaza en los campos agrícolas de la zona de estudio es una práctica frecuente, ya sea a través de pipas o por su derrame en los cuerpos de agua que abastecen los canales de riego, se consideró importante conocer el efecto de estas aguas residuales ricas en materia orgánica, pH ácido y elevada conductividad eléctrica en el destino ambiental del paraquat.

5.3 Sitios de muestreo

Se seleccionaron dos parcelas sujetas a manejos agrícolas contrastantes en las que se emplea el paraquat para el control de las malezas en los cultivos. En la Figura 9 se puede apreciar la ubicación de los sitios de muestreo.

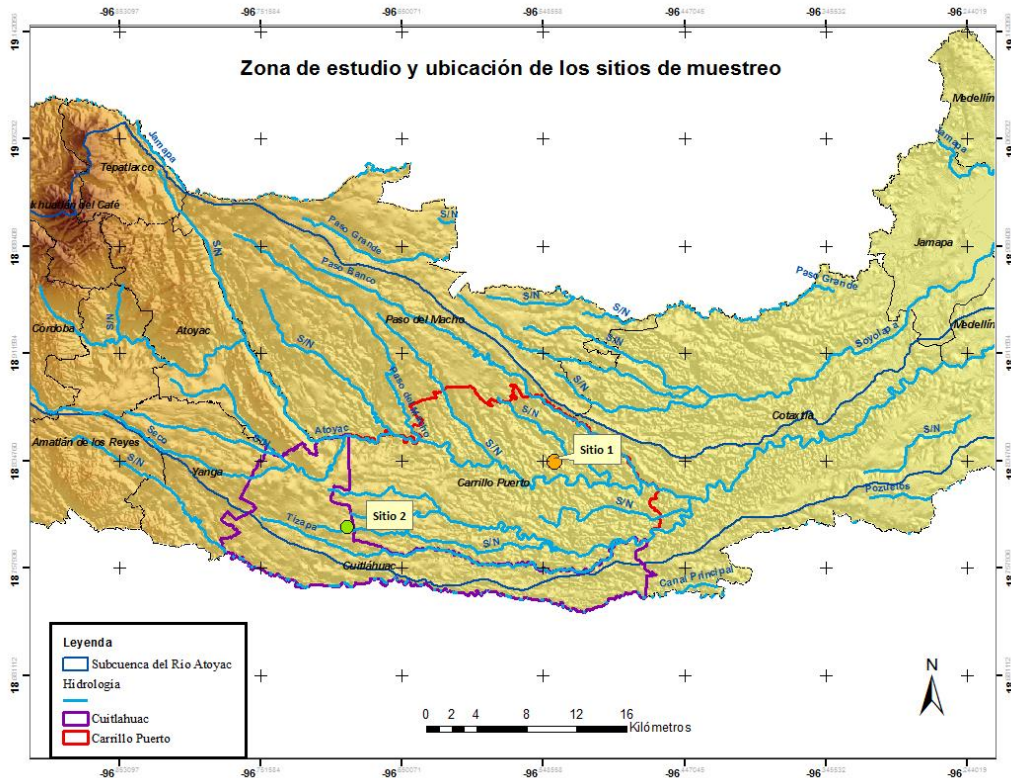


Figura 9. Sitios de muestreo.

A continuación se describen las características de los sitios en los que se ubicaron las parcelas y se detallan los tipos de manejo agrícola a los que se encuentran sujetos.

Sitio 1: Parcela cultivada con maíz de temporal

La parcela se localiza dentro de la rancharía de Los Ameyales en el municipio de Carrillo Puerto, a escasos 15 minutos en carro del puente de Palo Amarillo que cruza el cauce del río Atoyac. En cuanto a su posición fisiográfica la parcela se sitúa en el lomo de una ladera convexa en perfil y en planta, fuertemente inclinada, con exposición al este, dentro de un valle encañonado en la zona de planicies. El clima que impera en el sitio de acuerdo con la clasificación de Köeppen modificada por García (CONABIO, 2000a), es cálido subhúmedo con lluvias en verano (Aw1), con una temperatura media anual de 22°C y una temperatura del mes más frío de 18°C. El porcentaje de lluvia invernal va del 5% al 10.2% del total anual y la precipitación del mes más seco oscila entre 0 y 60 mm. El índice P/T (cociente que resulta de dividir la precipitación total anual expresada en mm, entre la temperatura media anual expresada en grados centígrados) es mayor a 55.3. De acuerdo con el mapa geológico de la CONABIO (2000) el sitio presenta una litología constituida por areniscas y conglomerados de edad Terciaria con permeabilidad media a alta y se halla circundado por áreas destinadas al cultivo de pastizal, terrenos con vegetación secundaria arbustiva y herbácea y selva baja caducifolia. Al momento del muestreo la parcela se encontraba sembrada con maíz de temporal, el ciclo de cultivo inicia a principios de junio y concluye en el mes de noviembre, para la nutrición de las plantas se utilizan urea y sulfato de amonio como fuentes de nitrógeno, éstos se

aplican en dos momentos, a los 10 días de haber nacido la plántula y 30 días después de la primera aplicación, aproximadamente una cucharada de fertilizante en cada planta. Para el control de la maleza se utilizan herbicidas sistémicos y de contacto; los primeros se aplican en dos momentos, antes de la siembra para limpiar el terreno y justo después de las primeras lluvias para eliminar la hierba que vuelve a brotar. Las principales formulaciones usadas en la presiembra son las sales de isopropilamina de glifosato (FAENA y Diablosato), en dosis que van de 1 a 2 L del producto comercial por hectárea. Para su aplicación cada litro de producto comercial se disuelve en 200 L de agua y se administra por aspersión con bomba de mochila. Una vez que ha crecido el maíz y ya se está desarrollado el fruto, se administran herbicidas de contacto (generalmente una sola aplicación) para controlar el crecimiento de hierbas y zacates entre las matas, las principales preparaciones comerciales utilizadas en esta etapa son el trasquat, gramoxone y herbipol que contienen paraquat como principio activo, Fitoamina que contiene 2-4-D y Tordon que controla malezas de hoja ancha y se compone por una mezcla de pircloram y 2-4-D. Esta última aplicación es más lenta ya que se va caminando entre las plantas de maíz teniendo cuidado de no dañarlas y no aplicar el herbicida sobre sus hojas, normalmente se consumen hasta 2 L de producto por ha, mismos que se disuelven en agua (1 L de producto en 200 L de agua) y se aplican también por aspersión con bomba de mochila. La dosis de paraquat alcanzada en campo, considerando que el herbicida se incorpora en el primer centímetro de suelo, es de 3.5 mg.kg^{-1} .

Sitio2: Parcela cultivada con limón persa de riego

La parcela tiene un área de aproximadamente una hectárea, se localiza en el extremo este del municipio de Cuitláhuac, casi en el límite con el municipio de Carrillo Puerto, en el lecho de un valle aluvial de relieve plano, dentro de un paisaje fragmentado por parcelas de limón y caña. El clima que prevalece en el sitio de acuerdo con la clasificación de Köeppen modificada por García (INEGI, 2000a), es cálido subhúmedo con lluvias en verano (Aw2), con una temperatura media anual de 22°C y una temperatura del mes más frío de 18°C . El porcentaje de lluvia invernal va del 5% al 10.2% del total anual y la precipitación del mes más seco oscila entre 0 y 60 mm, el índice P/T se encuentra entre 43.2 y 55.3. De acuerdo con el mapa geológico de la CONABIO (2000), la litología del sitio se compone por rocas de tipo arenisca y conglomerado de edad Terciaria con permeabilidad media a alta, a las que sobreyacen depósitos aluviales de edad más reciente. La parcela es irrigada a través de un sistema de riego rodado perteneciente a la Unidad de Riego para el Desarrollo (URDERAL) Alfredo V. Bonfil. El riego se realiza cada mes o mes y medio y tiene una duración de aproximadamente 3 h, si el canalero abre el canal de noche el riego puede durar hasta 12 h, la lámina de riego tiene una altura promedio de 3 cm aunque hay honduras en el terreno donde llega a alcanzar hasta 10 ó 15 cm. Al momento del muestreo la parcela se encontraba sembrada con limón persa, un cultivo perenne que se propaga por injerto a partir de árboles patrón (porta injerto) de naranja agria, posee altas y bajas en producción, siendo menor la producción en invierno que en primavera. En un huerto se recogen hasta 8 cajas de 19 kg por árbol de entre 7 y 8 años de edad. La vida productiva de un árbol va de los 4 a los 12 años.

En el cultivo de limón persa se utilizan herbicidas sistémicos y de contacto para controlar las malezas que crecen entre los árboles. Los herbicidas sistémicos más usados son el FAENA y el

Glifos 480, que poseen como principio activo una sal de isopropilamina de glifosato. Estos se aplican en dosis de 1 a 1.5 litros de fórmula comercial por hectárea, cada uno o dos meses dependiendo del crecimiento de la maleza y se administran disueltos en agua (1 L de fórmula en 200 L de agua) por aspersión con bomba de mochila. Respecto a los herbicidas de contacto, uno de los más utilizados es el FINALE cuyo ingrediente activo es el glufosinato de amonio y el paraquat del que se llegan a utilizar de 3 a 4 litros por ha después de la emergencia de las hierbas, ambos se aplican disueltos en agua (1 L de fórmula en 200 L de agua) por aspersión con bomba de mochila. La dosis promedio de paraquat alcanzada en campo, considerando que el herbicida se incorpora en el primer centímetro de suelo, es de 6.6 mg.kg^{-1} .

6. Metodología

En la Figura 10 se muestra de manera esquemática la metodología empleada para caracterizar la adsorción y transporte de paraquat en los suelos agrícolas estudiados. En seguida se describen de manera detallada cada uno de los procedimientos realizados con tal fin.

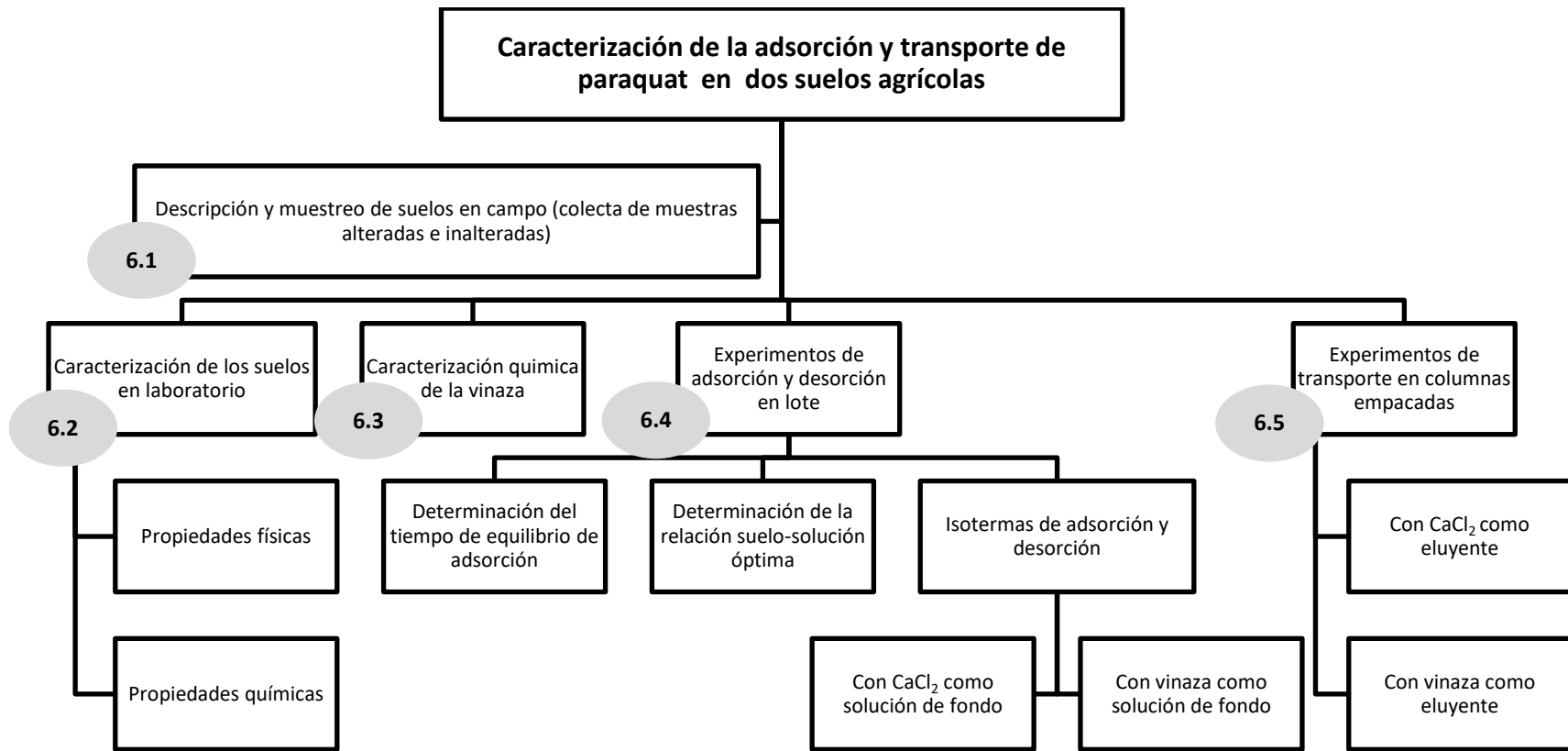


Figura 10. Secuencia de procedimientos realizados para caracterizar la adsorción y transporte de paraquat en el suelo.

6.1 Descripción de suelos en campo y toma de muestras

En los sitios seleccionadas se realizó un reconocimiento general del paisaje, las condiciones climáticas, el material parental, la vegetación y el uso del suelo, posteriormente se excavó un perfil y se identificaron los límites de sus horizontes para después describirlos detalladamente con base en el Manual para la descripción y evaluación de suelos en campo (Siebe *et al.* 2006). Asimismo se tomaron muestras alteradas e inalteradas con diferentes propósitos.

Muestras alteradas:

Se recabaron para determinar en laboratorio aquellas propiedades físicas y químicas del suelo que no se ven afectadas por la perturbación de su estructura y porosidad naturales (como por ejemplo el pH, CIC, textura, contenido de humedad, contenido de carbono orgánico y nitrógeno totales, entre otras), así como para realizar los experimentos de adsorción-desorción de paraquat y de transporte del herbicida en columnas empacadas. Su recolección consistió en tomar aproximadamente 2 kg del suelo de cada horizonte sobre la cara del perfil con una pala recta. Las muestras se depositaron en bolsas de plástico previamente etiquetadas que se preservaron en refrigeración (4°C) hasta el momento de su análisis.

Muestras inalteradas:

Se colectaron dos núcleos o cilindros de acero de 100 cm³ por horizonte para determinar la densidad aparente del suelo. Cada núcleo se colectó introduciendo verticalmente una barrena en el horizonte correspondiente, cuidando siempre de no alterar la porosidad y estructura naturales del suelo dentro del cilindro. Las muestras se mantuvieron en refrigeración (4°C) hasta el momento su análisis.

6.2 Caracterización de los suelos en laboratorio

La caracterización de las propiedades físicas y químicas de los suelos se llevó a cabo en los laboratorios de Física de suelos y Química de suelos del Instituto de Geología de la UNAM. Previamente a la realización de los análisis una porción de las muestras alteradas se secó al aire y se tamizó (< 2mm) para los análisis que así lo requirieran, el resto se preservó en refrigeración a 4°C. Las propiedades físicas y químicas analizadas fueron las siguientes:

Propiedades físicas: Densidad aparente, densidad real, porosidad total, humedad de campo, y textura.

Propiedades químicas: pH en agua y CaCl₂, conductividad eléctrica, contenido total de carbono orgánico y nitrógeno, fósforo disponible, capacidad de intercambio catiónico, contenido de bases intercambiables, óxidos cristalinos de Fe y Al (extractables con ditionito) y Fe y Al complejados en la materia orgánica humificada (extractables con pirofosfato).

Con base en la descripción de los suelos en campo y los análisis físico-químicos realizados en laboratorio, se identificaron los principales procesos pedogenéticos ocurridos en cada suelo y se evaluaron sus funciones ecológicas y potenciales de uso (Siebe *et al.* 2006). Finalmente los suelos se clasificaron con base en la World Reference Base for Soil Resources (IUSS, 2006).

6.2.1 Análisis físicos

Densidad aparente:

Se determinó en las muestras de suelo inalteradas que se colectaron en los cilindros de acero de 100 cm³ (dos por cada horizonte). Los cilindros se introdujeron a las estufa a 105° C durante 24 h para eliminar el agua almacenada en los poros del suelo, posteriormente se pesaron y se repitió el mismo procedimiento hasta alcanzar un peso constante. La densidad aparente se estimó como el cociente del peso seco del suelo entre el volumen total del cilindro. Los valores obtenidos para cada par de cilindros se promediaron para obtener el valor de densidad correspondiente a cada horizonte (Flores y Alcalá, 2010).

Densidad real:

Se determinó por el método del picnómetro, en muestras de 5 g de suelo seco al aire y tamizado (<2 mm). Para cada horizonte la medición se realizó por duplicado y se corrigió por el contenido de humedad. El valor final se estimó como el promedio de los duplicados (Flores y Alcalá, 2010).

Porosidad total:

Se calculó a partir de la densidad real y la densidad aparente mediante la siguiente fórmula (Flores y Alcalá, 2010):

$$\eta = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \times 100 \quad (38)$$

Donde:

η = porosidad total (%)

ρ_a = densidad aparente (g.cm⁻³)

ρ_r = densidad real (g.cm⁻³)

Textura:

El análisis granulométrico, que consistió en la separación de las fracciones de arena, limo y arcilla, se realizó en muestras de 10 g de suelo seco al aire y tamizado (<2 mm). Primero las muestras se sujetaron a diferentes tratamientos para remover agentes agregantes y cementantes como la materia orgánica y los óxidos de Fe. La materia orgánica se eliminó colocando las muestras en baño maría a 60 °C y adicionando peróxido de hidrógeno como oxidante. Los óxidos de Fe se removieron calentando la muestra con una solución de citrato de sodio-bicarbonato y agregando durante el calentamiento ditionito de sodio en polvo como agente reductor. El sobrenadante con los óxidos de Fe en solución se decantó. Una vez eliminados los agentes agregantes y cementantes la muestra se saturó con sodio adicionando una solución de NaCl concentrado y se agitó para favorecer la dispersión de las arcillas, posteriormente se centrifugó y el sobrenadante fue desechado. Este procedimiento se repitió una vez más con NaCl concentrado y dos ocasiones con la misma sal disuelta en agua al 10 % para lavar la muestra. Finalmente ésta se transfirió a

recipientes de un litro y se mantuvo en agitación durante 24 h con una solución de agua y hexametáfosfato de sodio como dispersante. Habiéndose dispersado la muestra, se procedió a separar las arenas con un tamiz de 53 μm de apertura tras lo cual fueron secadas a 105°C y pesadas, el resto de la muestra se colocó en una probeta graduada de un litro y el contenido de arcillas se determinó por el método de la pipeta que se fundamenta en la ley de Stokes. El contenido de limo se estimó como la diferencia entre los porcentajes de arena y arcilla (Flores y Alcalá, 2010).

6.2.2 Análisis químicos

Óxidos cristalinos de Fe y Al (extraíbles con ditionito):

Los óxidos cristalinos de Fe y Al se obtuvieron por el método de extracción con ditionito de sodio de Mehra y Jakson (van Reeuwijk, 1992). La técnica consistió en calentar las muestras de suelo (secas al aire, tamizadas a 2 mm y molidas finamente en un mortero de ágata) con una solución amortiguadora complejante de citrato de sodio/bicarbonato a la que se adicionó ditionito de sodio en forma sólida como agente reductor para liberar al Fe y Al de la matriz de los óxidos cristalinos, posteriormente estos iones fueron cuantificados espectrómetro de absorción de llama modelo 3110 de la marca Perkin Elmer (Van Reeuwijk, 1992). El aluminio se cuantificó a 309 nm, con un quemador de 5 cm, utilizando óxido nitroso como gas oxidante y acetileno como gas combustible. El Fe se cuantificó a 248 nm, con un quemador de 10 cm, utilizando aire como gas oxidante y acetileno como gas combustible, suministrados a un flujo de 10 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ y 2.54 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivamente.

Fe y Al en complejos órgano-minerales (extraíbles con pirofosfato):

El Fe y Al que se encuentran formando complejos con la materia orgánica humificada, se extrajeron de manera selectiva, agitando las muestras de suelo con una solución de pirofosfato de sodio, posteriormente el hierro y aluminio se determinaron en un espectrómetro de absorción atómica de llama modelo 3110 de la marca Perkin Elmer (Van Reeuwijk, 1992). Las condiciones del análisis fueron las mismas que las empleadas para la determinación de Fe y Al en óxidos cristalinos.

Carbono orgánico y Nitrógeno total:

Se determinaron en muestras de 15 mg de suelo seco a 105°C, tamizado (< 2mm) y molido finamente en un mortero de ágata, mediante un autoanalizador elemental CNHS/O modelo 2400 de la marca Perkin Elmer, utilizando helio como gas acarreador. El porcentaje de materia orgánica (%*MO*) se calculó a partir del contenido de carbono orgánico total (%*C*) con base en la siguiente fórmula (Jakson, 1970):

$$\%MO = \%C \times 1.724 \quad (39)$$

Potencial de hidrógeno (pH) y conductividad eléctrica:

El pH se determinó en dos suspensiones suelo-solución con relación 1:2.5, una preparada con CaCl_2 0.01 M y otra con agua desionizada, las suspensiones se agitaron mecánicamente por 24 h y

el pH se midió con un potenciómetro marca Beckman con electrodo de vidrio, a 25°C (Van Reeuwijk, 1992). La conductividad eléctrica se determinó en la suspensión suelo-agua con un conductímetro modelo CON 6 de la marca LaMotte.

Fósforo disponible:

Se determinó por el método de Bray-Kurtz en muestras de 2 g de suelo secas al aire y tamizadas (< 2mm). La técnica consistió en obtener las formas solubles de fósforo adicionando al suelo una solución extractante ácida de fluoruro de amonio 1M (NH₄F) y ácido clorhídrico 0.5 M (HCl). En el extracto el fósforo soluble se determinó colorimétricamente desarrollando un complejo colorido (azul molibdofosfórico) con molibdato de amonio y ácido ascórbico como agente reductor. La absorbancia de los extractos se midió en un espectrofotómetro modelo Genesys 20 de la marca Thermo scientific, a 720 nm (van Reeuwijk, 1992).

Capacidad de intercambio catiónico (CIC):

La extracción de bases intercambiables se realizó agregando al suelo una solución de acetato de amonio 1 N de pH 7, de tal forma que el ion amonio actuase como catión saturante. Posteriormente el suelo se lavó con alcohol isopropílico para eliminar el exceso de acetato de amonio y en seguida se lavó nuevamente con una solución de NaCl al 10% en la que se determinó el número de sitios de intercambio por la técnica de destilación por arrastre de vapor (Chapman, 1965; Bower *et al.* 1952; Schollenberger *et al.*, 1945).

Contenido de bases intercambiables:

Se extrajeron en muestras de 1 g de suelo molido y tamizado a 2 mm, por centrifugación con acetato de amonio 1N de pH 7. La determinación de calcio y magnesio se realizó con un espectrómetro de absorción atómica de llama modelo 3100 de la marca Perkin Elmer. El calcio se cuantificó a 423 nm y el magnesio a 285 nm, utilizando en ambos casos aire como gas comburente y acetileno como gas combustible, suministrados a un flujo de 10 L.min⁻¹ y 2.54 L.min⁻¹ respectivamente. El sodio y el potasio se cuantificaron por espectrometría de emisión, con un flamómetro modelo 400 de la marca CORNING (Sparks, 1996), utilizando aire como comburente, gas propano como combustible y cesio al 0.1% para evitar interferencias de ionización.

Porcentaje de saturación de bases (% S. B.):

Se calculó con base en la capacidad de intercambio catiónico y el contenido de bases intercambiables extraídas con acetato de amonio, mediante la siguiente fórmula (NOM-021-RECNAT-2000):

$$\% S. B. = \frac{(Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^{2+} + K^+)100}{CIC} \quad (40)$$

6.3 Caracterización química de la vinaza

La muestra de vinaza (alrededor de 5 L) fue colectada por un agricultor en una de las lagunas o zanjas de oxidación de la Alcoholera Zapopan (el tiempo de almacenamiento de la vinaza en la

zanja y la temperatura de la muestra al momento de su recolección se desconocen). Inmediatamente después de su recepción la muestra fue homogeneizada, distribuida en recipientes de menor volumen y colocada en congelación a -20°C para frenar la actividad bacteriana y asegurar la conservación de la muestra hasta el momento de su análisis.

La caracterización fisicoquímica de la vinaza se llevó a cabo considerando solo aquellas propiedades que pudiesen tener un papel relevante en la retención y el transporte del paraquat en el suelo, como son (Seol y Lee, 2000):

- El pH: que puede afectar la carga superficial de los componentes de la fase sólida del suelo.
- La conductividad eléctrica: que es una medida indirecta del contenido de sales en la mezcla.
- El contenido de carbono orgánico total y carbono orgánico disuelto, que son medidas indirectas del contenido de materia orgánica, la cual puede tanto favorecer la adsorción del herbicida por mecanismos de coadsorción o bien promover su permanencia en la fase líquida facilitando su migración a través del suelo.
- El contenido de metales totales y en solución, que por su naturaleza catiónica pueden competir con el paraquat por los sitios de adsorción en la fase sólida.

A continuación se describen los procedimientos por los que se llevó a cabo la determinación de los parámetros antes mencionados:

Potencial de hidrógeno: se determinó con un potenciómetro marca Beckman con electrodo de vidrio, a 25°C en la muestra de vinaza original.

Conductividad eléctrica: se determinó con un conductímetro modelo CON 6 de la marca LaMotte, a 25°C. Ambas muestras se diluyeron previamente con agua destilada en una proporción de una parte de vinaza por diez de agua (1:10).

Carbono y nitrógeno totales: Una porción de la muestra de vinaza, previamente congelada, se desecó al vacío en una liofilizadora modelo FreeZone 4.5 de la marca LABCONCO. Posteriormente se molió finamente en un mortero de ágata y los contenidos totales de C y N orgánicos se determinaron mediante un autoanalizador elemental CNHS/O modelo 2400 de la marca Perkin Elmer.

Carbono disuelto total (CT), carbono inorgánico disuelto (CI) y carbono orgánico disuelto (CO): El CT y CI se determinaron en una muestra de vinaza de 50 µL previamente filtrada (< 0.22 µm) y diluida con agua bidestilada en dos proporciones 1:100 y 1:1000, con un analizador de carbono orgánico total para muestras líquidas serie TOC-L de la marca Shimadzu. Los valores de CT y CI obtenidos para cada dilución se multiplicaron por los factores de dilución correspondientes y se promediaron. El contenido de CO se estimó restando el valor de CI al valor de CT.

Contenido de metales totales: 100 ml de vinaza se digirieron por calentamiento a 95°C con HNO₃ y HCl concentrados (2 y 5 ml respectivamente) dentro de una campana de extracción. El calentamiento se mantuvo hasta que se observó un cambio en la coloración de las muestras, tras lo cual se dejaron enfriar y se determinó en ellas la concentración de metales en solución mediante un espectrómetro de emisión de flama modelo Optima 8300 de la marca Perkin Elmer.

6.4 Experimentos de adsorción y desorción

Los experimentos de adsorción-desorción se llevaron a cabo en el sistema batch con base en la metodología estandarizada establecida por la OCED en su guía 106 (2000). Esto con la finalidad de determinar: 1) la capacidad de los suelos para adsorber y desorber al paraquat, 2) la influencia de la vinaza sobre la adsorción-desorción del herbicida en el fluvisol.

El suelo empleado en los experimentos se colectó del primer horizonte de cada perfil, se tamizó en húmedo y se preservó en refrigeración a 4°C dentro de bolsas de plástico hasta el momento de su uso. Inmediatamente antes de la realización de los experimentos se determinó la humedad del suelo por gravimetría.

Cuantificación de paraquat:

La concentración de paraquat en el sobrenadante de las suspensiones suelo-solución se determinó por espectrofotometría con un espectrofotómetro modelo Genesys 20 de la marca Thermo scientific, para lo cual se llevó a cabo una reacción de óxido-reducción del compuesto con ditionito de sodio en medio básico (disolución de NaOH 0.1M en agua), el cual produce una especie radical del paraquat de color azul, que presenta un máximo de absorción a una longitud de onda de 394 nm (Zamora, 2014).

6.4.1 Experimento para determinar el tiempo de equilibrio de adsorción

Con la finalidad de establecer las condiciones experimentales más adecuadas para llevar a cabo los ensayos de adsorción-desorción de paraquat, se realizó un experimento de cinética de adsorción para cada uno de los suelos estudiados. Este experimento permite conocer el intervalo de tiempo en el que el sistema suelo:solución-analito alcanza un estado de equilibrio químico. La cinética consistió en pesar por triplicado 2 g de suelo húmedo (equivalentes a 1.622 g en base del fluvisol y 1.926 g en base seca del cambisol) en 3 tubos de centrifuga. A cada tubo se le agregó el volumen de cloruro de calcio (0.01 M) necesario para alcanzar una relación suelo:solución 1:5 y posteriormente se colocaron en agitación a 150 rpm por 12 h para equilibrar los sistemas (es decir para estabilizar el pH y la fuerza iónica). Se eligió el cloruro de calcio 0.01 M como electrolito de fondo para simular la fuerza iónica de la solución del suelo. Después de transcurridas 12 h, a cada tubo se le adicionó un volumen preestablecido de una disolución de paraquat en cloruro de amonio (NH₄Cl) al 2.5% m/v de 1010 ppm (ambos compuestos fueron grado reactivo de la marca Sigma Aldrich) para alcanzar un nivel de fortificación de 23.6 mg.kg⁻¹ en el fluvisol y 21.3 mg.kg⁻¹ en el cambisol, dosis 3 y 6 veces mayores a las empleadas en campo respectivamente (Tabla 6). Las dosis se seleccionaron teniendo en cuenta que aun cuando se adsorbiese el 90% del paraquat aplicado, quedase en solución una concentración cuantificable por el método analítico empleado

para medir la concentración del herbicida. En seguida los tubos se colocaron en agitación a 150 rpm y 25°C. La primera tercia de tubos se retiró de agitación después de transcurridos 60 min, posteriormente éstos se centrifugaron a 3000 rpm por 10 min. Finalmente el sobrenadante se filtró a través de membranas de nylon de 0.45 µm (filtros en jeringa Millipore), se almacenó en tubos de vidrio cubiertos con papel aluminio para evitar la fotodegradación y se mantuvo en refrigeración para evitar la evaporación del agua hasta el momento de su análisis. El mismo procedimiento se realizó con las tercias de tubos restantes después de transcurridos 120 y 360 min. La concentración de paraquat adsorbida se estimó como la diferencia entre la concentración inicial en solución (C_0) y la concentración en solución al tiempo t (C_t).

Tabla 6. Dosis de paraquat aplicadas en campo

Cultivo	Volumen de suelo por hectárea al que se incorpora el paraquat ¹	Masa de suelo por hectárea a la que se incorpora el paraquat ²	Litros de fórmula por hectárea	Dosis de paraquat ³	Concentración de paraquat (I. A.) alcanzada en el suelo
	(m ³)	(kg)	(L.ha ⁻¹)	(g.ha ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
Maíz	100	113,000	2.0	400	3.5
Limón	100	102,000	4.0	800	7.8

I. A. = ingrediente activo

¹ El volumen de suelo se estimó considerando que el paraquat se incorpora hasta una profundidad máxima de 1 cm. La profundidad de penetración del herbicida en el suelo (1 cm) se calculó con base en el volumen de disolución de paraquat que se aplica por aspersión con bomba de mochila en una hectárea de terreno (200 L de agua por cada litro de fórmula) y considerando que el avance en profundidad de dicha disolución está en función de la satisfacción del déficit de humedad del suelo (entendiéndose por déficit a la cantidad de agua necesaria para que éste alcance su capacidad de campo).

² La masa de suelo por hectárea se calculó a partir de su volumen y su densidad aparente, contemplando una densidad aparente de 1130 kg.m⁻³ para el suelo de la parcela de maíz y de 1020 kg.m⁻³ para el suelo de la parcela de limón.

³ La dosis de paraquat por hectárea se obtuvo considerando que cada litro de producto comercial contiene en promedio 200 g de ingrediente activo.

6.4.2 Primer ensayo de adsorción-desorción en el fluvisol

Habiéndose determinado los tiempos de equilibrio de adsorción para ambos suelos se procedió a realizar la primera isoterma de adsorción con el suelo colectado en la parcela de limón (profundidad: 0-15 cm). En 6 tubos de centrifuga de polipropileno se pesaron 2 gramos de suelo húmedo equivalentes 1.622 g de suelo en base seca, a cada tubo se le agregó una solución de CaCl₂ 0.01 M hasta alcanzar una relación suelo solución 1:5, posteriormente se colocaron en agitación a 150 rpm por 12 h en un agitador mecánico, esto con la finalidad de que las mezclas suelo-solución alcanzaran una condición de equilibrio. Transcurridas las 12 h los tubos se retiraron de la agitación y se les adicionó un volumen preestablecido de una disolución de paraquat de 400 mg.L⁻¹ preparada en NH₄Cl al 2.5% m/v para alcanzar las siguientes dosis de fortificación: 4.8, 6.4, 8, 9.6, 11.2 y 12.4 mg.L⁻¹, siendo la concentración más baja tres veces mayor a la concentración máxima empleada en campo (1.57 mg.L⁻¹). Se eligió la concentración de 4.8 mg.L⁻¹ como la menor

del rango de concentraciones probadas, ya que de adsorberse el 96% del paraquat adicionado (como sucedió en el experimento realizado para conocer el tiempo de equilibrio), la concentración esperada en solución apenas se ubicaría por encima del valor de concentración más bajo del intervalo de linealidad del método de cuantificación del compuesto (0.08 mg.L^{-1}). Paralelamente se prepararon cinco muestras control para evaluar la estabilidad del paraquat en la solución de CaCl_2 , así como su posible adsorción a las paredes de los recipientes y un blanco de corrida para determinar la presencia de residuos de paraquat u otros compuestos interferentes en el suelo. Las muestras control constaron únicamente de paraquat en la solución de CaCl_2 . Por su parte el blanco de corrida constó únicamente del suelo y la solución de CaCl_2 . Habiéndose fortificado las mezclas suelo:solución y preparado los blancos, todos los tubos se pesaron y se colocaron en agitación por 2 h a 150 rpm, posteriormente se centrifugaron por 15 min a 2500 rpm en una centrífuga. Previo a la centrifugación del blanco de corrida, se midió en el pH de la suspensión suelo-solución, con la finalidad de inferir el estado de ionización de los componentes adsorbentes de la fase sólida del suelo. Finalmente la totalidad del sobrenadante de cada tubo se filtró a través de membranas de nylon de $0.45 \mu\text{m}$ (filtros en jeringa Millipore) y se almacenó en refrigeración dentro de tubos de vidrio cubiertos con papel aluminio hasta el momento de su análisis.

Para evaluar la desorción de paraquat se registró el peso de los tubos con el suelo húmedo remanente del experimento de adsorción y a cada uno se le agregó, en peso, el volumen de CaCl_2 necesario para alcanzar nuevamente una relación suelo:solución 1:5. El material sólido se resuspendió en la solución por agitación manual y posteriormente los tubos se colocaron en agitación a 120 rpm por 2 h. Transcurrido este tiempo, las suspensiones se centrifugaron a 2500 rpm por 15 min. En seguida la totalidad del sobrenadante en cada tubo se filtró y preservó en viales de vidrio para su posterior análisis. Este procedimiento se repitió tres veces más de manera que se completaran 4 ciclos de desorción.

Puesto que las concentraciones de paraquat en solución obtenidas en la primera isoterma de adsorción fueron muy pequeñas (más del 95% del paraquat adicionado al inicio del experimento se adsorbió a las 2 h de agitación de los sistemas suelo:solución) y no mostraron diferencias significativas entre sí, fue imposible construir con estos datos una isoterma de adsorción; por esta razón, antes de realizar un segundo ensayo de adsorción se decidió optimizar una más de las condiciones experimentales de dicho procedimiento: la relación suelo-solución.

6.4.3 Experimento para optimizar la relación suelo-solución

Como se refiere en el marco teórico, uno de los parámetros experimentales que es posible optimizar para obtener resultados que permitan trazar una isoterma de adsorción, es la relación suelo:solución; la adecuación de este parámetro se realizó mediante el siguiente experimento: Se probaron tres relaciones suelo:solución (1:10, 1:20 y 1:40) para cuatro concentraciones iniciales de paraquat ($20, 40, 100$ y 200 mg.L^{-1}) en el suelo del limonal. En esta ocasión se eligieron concentraciones iniciales mucho mayores a la dosis empleadas en campo –la concentración inicial más baja (20 mg.L^{-1}) fue 12.7 veces mayor que la dosis de campo y la más alta (200 mg.L^{-1}) 127.4 veces mayor. La razón por la que se seleccionó este intervalo de concentraciones fue que las

probadas en el primer ensayo de adsorción produjeron concentraciones de paraquat en solución muy bajas y cercanas al límite inferior del intervalo de linealidad del método de cuantificación del herbicida. El procedimiento consistió en pesar 1 g de suelo en base seca en 12 tubos de centrifuga por duplicado, a los primeros 4 tubos se les agregó el volumen de CaCl_2 0.01 M necesario para alcanzar una relación suelo solución 1:10, a los siguientes 4 se les agregó el volumen de CaCl_2 necesario para alcanzar una relación 1:20 y el mismo procedimiento se llevó a cabo con los últimos 4 tubos para alcanzar una relación suelo solución 1:40. Paralelamente se prepararon 2 blancos de corrida. Los tubos se colocaron en agitación por 12 h a 120 rpm para equilibrar las suspensiones. Transcurridas las 12 h, a cada uno de los tubos del primer lote (relación 1:10) se le agregó un volumen preestablecido de una disolución de paraquat de 1010 mg.L^{-1} para alcanzar las concentraciones iniciales fijadas (20,40, 100 y 200 mg.L^{-1}), lo mismo se realizó con los tubos de los dos lotes restantes (1:20 y 1:40). Posteriormente, las muestras se colocaron en agitación por 2 h tras lo cual se centrifugaron a 2500 rpm por 15 min. Finalmente el sobrenadante de cada tubo filtró a través de membranas de nylon de $0.45 \mu\text{m}$ (filtros en jeringa Millipore) y se almacenó en refrigeración dentro de viales de vidrio cubiertos con papel aluminio hasta el momento de su análisis.

6.4.4 Segundo ensayo de adsorción-desorción en el fluvisol

El procedimiento empleado para evaluar por segunda ocasión la adsorción-desorción de paraquat en el fluvisol, fue el mismo que el referido en el primer ensayo de adsorción. Los parámetros experimentales fijados fueron los siguientes:

Concentraciones iniciales: 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300 y 350 mg.L^{-1} .

Relación suelo-solución: 1:40 (0.5 g de suelo en base seca y aproximadamente 20 ml de disolución de CaCl_2 0.01 M).

Tiempos de equilibrio de adsorción y desorción: 2 h.

Número de ciclos de desorción: 5

6.4.5 Ensayo de adsorción en el cambisol

El procedimiento empleado para evaluar la adsorción-desorción de paraquat en el cambisol fue el mismo que el referido para el fluvisol. Los parámetros experimentales fijados fueron los siguientes:

Concentraciones iniciales: 50, 75, 125, 150, 175 y 200 mg.L^{-1} .

Relación suelo solución: 1:40 (0.5 g de suelo en base seca y aproximadamente 20 ml de disolución de CaCl_2 0.01 M).

Tiempos de equilibrio de adsorción y desorción: 2 h.

Número de ciclos de desorción: 5

6.4.6 Evaluación del efecto de la vinaza en la adsorción de paraquat

Al ser la vinaza una mezcla colorida, presenta una elevada absorbancia en la misma longitud de onda (394 nm) que el radical de paraquat que se forma durante el método de cuantificación del compuesto, por lo que constituye una interferencia para la cuantificación del herbicida. Por tal motivo, antes de diseñar el ensayo de adsorción de paraquat en presencia de vinaza, fue necesario

diluirlo para reducir las interferencias de matriz y permitir la cuantificación del paraquat por colorimetría. Para determinar la dilución de vinaza apropiada se realizó el siguiente experimento: Se prepararon siete disoluciones de vinaza con CaCl_2 0.01 M (1:5, 1:10, 1:20, 1:30, 1:50, 1:75 y 1:100 v/v). Posteriormente se pesaron 0.6 g de suelo húmedo (0.5 g de suelo en base seca) en siete tubos de centrifuga de polipropileno, a cada tubo se le adicionó una de las disoluciones de vinaza preparadas, hasta alcanzar una relación suelo solución 1:40. Los tubos se colocaron en agitación por 12 h a 120 rpm, transcurrido este tiempo se centrifugaron a 2500 rpm, por 15 min y el sobrenadante se pasó por filtros en jeringa de $0.45 \mu\text{m}$. Finalmente las muestras recibieron el mismo tratamiento que las resultantes de los ensayos de adsorción previos (adición de ditionito de sodio en medio básico) y se determinó su absorbancia por espectrofotometría a una longitud de onda de 394 nm. El criterio empleado para seleccionar la dilución apropiada, fue que ésta produjese una absorbancia que sumada a la generada por la presencia de paraquat en el punto de mayor concentración de la isoterma, no superara la máxima obtenida en la curva de calibración del método de cuantificación del compuesto ($0.954 \mu\text{A}$).

La evaluación del efecto de la vinaza en la adsorción y desorción del paraquat se llevó a cabo en el fluvisol –ya que es en este suelo donde la vinaza se incorpora ocasionalmente a través del agua de riego-, empleando el mismo procedimiento que se utilizó en los experimentos previos de adsorción. Los parámetros experimentales fijados fueron los siguientes:

Concentraciones iniciales de paraquat: 50, 75, 125, 150, 175 y $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Relación suelo solución: 1:40. (0.5 g de suelo en base seca y aproximadamente 20 ml de vinaza diluida con una solución de CaCl_2 0.01 M en una relación 1:50).

Tiempos de equilibrio de adsorción y desorción: 2 h.

Número de ciclos de desorción: 5 (en cada ciclo de desorción se adicionó una disolución de vinaza diluida 50 veces con CaCl_2 0.01 M).

6.5 Experimentos de movilidad de paraquat en columnas de suelo empacadas

Se montaron experimentos de movilidad de paraquat en columnas empacadas de suelo con el propósito de: 1) evaluar la adsorción – desorción del herbicida en forma dinámica (sin provocar el equilibrio de adsorción como en el sistema batch) y 2) determinar los parámetros del transporte de paraquat en los suelos estudiados mediante el análisis de las curvas de elución, por el método de momentos temporales. La importancia de obtener estos parámetros experimentalmente es que permiten predecir de manera aproximada la migración del herbicida en condiciones reales.

Se empacaron tres columnas de suelo: dos con el suelo procedente de la parcela de limón (C1y C2) y una con el suelo colectado en la parcela de maíz (C3). Las columnas C1 y C3 fueron irrigadas con una solución reconstituyente de CaCl_2 0.01 M, que cumple la función de simular las características de la solución del suelo y mantener condiciones estables de pH y fuerza iónica (Raymundo, 2008). La columna 2 fue irrigada con una solución de vinaza diluida 50 veces con CaCl_2 0.01M, para evaluar el efecto de la presencia de la vinaza sobre la migración del paraquat a través del suelo.

Las tres columnas se empacaron con suelo del primer horizonte de cada perfil (0-15 cm en el fluvisol y 0-10/12 cm en el cambisol).

6.5.1 Columna 1 (C1)

Preparación de la columna, dispositivo experimental:

El suelo se empacó en una columna de vidrio de 2.5 cm de diámetro y 12 cm de altura, modelo SR 25, marca Amersham (los criterios para la determinación del tamaño de las columnas se muestran en el Anexo 6). Los primeros 7 cm de la columna se rellenaron con arena lavada (inerte). Sobre la arena se colocó un filtro de nitrocelulosa con un diámetro de poro de 0.45 μm (esto con la finalidad de controlar el tamaño de las partículas que pudieran ser lixiviadas fuera de la columna), en seguida del filtro, se dispuso un trozo de tela de nylon para evitar la pérdida de partículas finas de suelo. Los 5 centímetros restantes de la columna se rellenaron con el suelo previamente tamizado a 2 mm (25 g de suelo en base seca). El llenado de la columna se realizó agregando el suelo y empacándolo suavemente con un pistón de madera hasta alcanzar una densidad aparente igual a la obtenida en la caracterización de campo ($1.02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Una vez preparada la columna, se sujetó a un soporte universal y en su extremo superior se colocó un capilar conectado a una bomba peristáltica cuya función fue aplicar un flujo constante de la solución de riego (CaCl_2 0.01 M) a través del suelo. El lixiviado se colectó por medio de un segundo capilar adaptado a la parte inferior de la columna y se condujo mediante la bomba peristáltica hacia un electrodo de pH y un electrodo de conductividad eléctrica, conectados en línea, finalmente fue discretizado en un colector de fracciones equipado con tubos de vidrio. Los viales con el lixiviado se cubrieron con papel aluminio y se almacenaron a 4°C hasta el momento de su análisis. En la Figura 11 se muestra el dispositivo experimental.

Descripción del experimento:

Antes de iniciar el experimento se registró el peso de la columna empacada con suelo, en seguida se comenzó el suministro de la solución reconstituyente de CaCl_2 0.01 M por el extremo superior de la columna. La intensidad de aplicación de la solución fue la necesaria para alcanzar un flujo saturado bajo régimen permanente; entendiéndose por régimen permanente a aquella condición en la cual el flujo a la entrada y salida de la columna, la humedad del suelo, el pH y la conductividad eléctrica del lixiviado se mantienen constantes. El flujo saturado ($0.09 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) se calculó multiplicando el área transversal de la columna por la conductividad hidráulica saturada del suelo ($27.5 \text{ cm}\cdot\text{día}^{-1}$), misma que se estimó teóricamente con base en su textura y densidad aparente (Siebe *et al.*, 2006). El experimento se llevó a cabo en condiciones de saturación para reducir el tiempo de duración del ensayo y considerando que la degradación del paraquat es despreciable en presencia o ausencia de oxígeno.

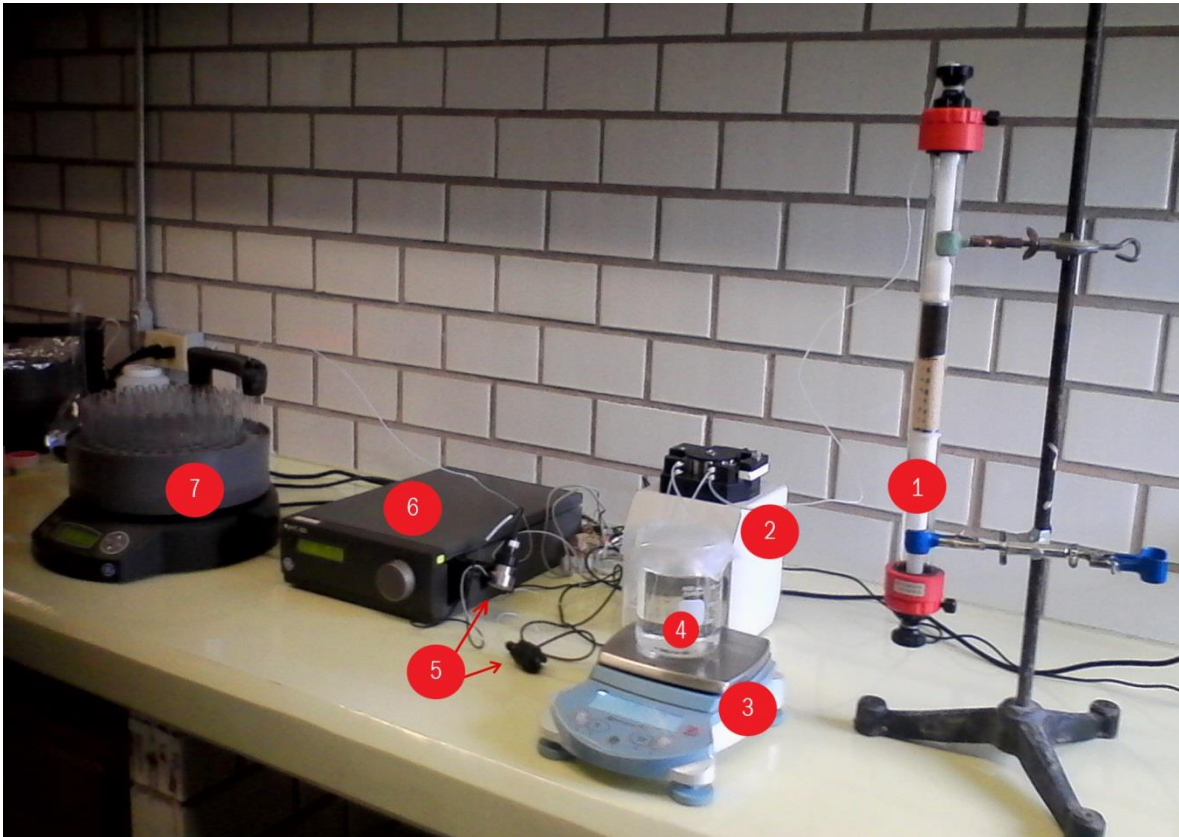


Figura 11. Dispositivo experimental: 1) Columna de suelo empacada, 2) Bomba peristáltica para mantener un flujo constante a través de la columna, 3) Balanza para verificar el flujo aplicado, 4) Solución de riego (CaCl_2 0.01 M), 5) Electrodo de pH y conductividad eléctrica para monitorear en línea el pH, CE y temperatura del lixiviado, 6) Monitor de pH, CE y temperatura, 7) Colector de fracciones para discretizar el flujo de lixiviado.

Habiéndose alcanzado el flujo saturado en régimen permanente, el suministro de CaCl_2 se detuvo y la columna se pesó nuevamente. De la diferencia entre el peso de la columna antes de aplicar la solución de CaCl_2 y su peso después de alcanzar el régimen permanente, se determinó la masa de agua ganada por el suelo. Una vez registrado el peso de la columna se reinició el flujo y se aplicó un pulso de paraquat por un periodo de 4 h y 14 minutos (tiempo aproximado que tardaron en pasar por la columna de 1.6 volúmenes de poro). La concentración del pulso fue de 5488 mg l^{-1} de paraquat. La masa de paraquat aplicada fue la necesaria para saturar la totalidad de los sitios de adsorción disponibles del suelo, dato que se obtuvo a partir del parámetro Q_{max} del modelo de Langmuir. Transcurridas las cuatro h se retiró el suministro de la disolución de paraquat y se aplicó nuevamente la solución reconstituyente durante 453.74 volúmenes de poro (51 d).

El pH, la conductividad eléctrica y la temperatura se registraron en intervalos regulares de tiempo a lo largo de la duración del experimento. La discretización del lixiviado en el colector de fracciones, se realizó cada 80 min de tal forma que cada fracción contuviese una cantidad de lixiviado equivalente a 1/2 volumen de poro (7.2 ml). Las muestras se preservaron en refrigeración

(4°C) y protegidas de la luz hasta el momento de su análisis. Las características experimentales del ensayo de transporte se muestran en la Tabla 7.

6.5.2 Columna 2 (C2)

Dada la gran afinidad de suelo por el paraquat y el elevado valor de retardo obtenido en la primera columna, se decidió adaptar a manera de columna, una punta de pipeta para dispensar líquidos modelo Combitip (marca Eppendorf) de capacidad igual a 10 ml, de tal forma que fuese posible empacar una menor cantidad de suelo y así reducir el tiempo experimental.

Preparación de la columna y dispositivo experimental:

El suelo se empacó en una punta de pipeta de plástico de 1.9 cm de diámetro y 7 cm de altura (Figura 12). La sección cónica de la pipeta se rellenó con arena lavada. Sobre la arena se colocó un filtro de nitrocelulosa de 0.45 μm y un trozo de tela de nylon para evitar la pérdida de las partículas finas de suelo y controlar el tamaño de los coloides obtenidos en el lixiviado. Encima de la tela se empacaron 1.5 cm de suelo húmedo (alrededor de 4.3 g de suelo en base seca). El empaquetamiento se realizó compactando el suelo con un pistón de madera hasta alcanzar una densidad igual a la obtenida en la caracterización de campo ($1.02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Encima del suelo se agregó una capa de 2 mm de arena lavada para protegerlo del impacto de las gotas de la solución de riego. Una vez preparada la columna se sujetó con una pinza a un soporte universal y en su extremo superior se colocó un capilar conectado a una bomba peristáltica para suministrar la solución de riego. El lixiviado se colectó mediante un capilar adaptado a la parte inferior de la columna y fue conducido mediante la bomba peristáltica hacia un electrodo de pH y un electrodo de conductividad eléctrica, para después ser recuperado en un colector de fracciones equipado con tubos de vidrio. En la Figura 13 se muestra el dispositivo experimental.



Figura 12. Columna empacada en punta de pipeta.

Descripción del experimento:

Previo al comienzo del experimento se registró el peso de la columna de suelo. Posteriormente se dio inicio al suministro de la solución de CaCl_2 0.01M hasta establecer un flujo saturado ($0.05 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) bajo régimen permanente a través de la columna. Habiéndose alcanzado el régimen permanente la columna se pesó de nuevo y en seguida se le aplicó un pulso de paraquat por un periodo de 68 min (aproximadamente 1.4 volúmenes de poro). La concentración del pulso fue de $6410 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de paraquat. La masa de paraquat aplicada fue la necesaria para saturar la totalidad de los sitios de adsorción disponibles del suelo, dato que se obtuvo a partir del parámetro Q_{max} del modelo de Langmuir. Concluida la aplicación del pulso se inició la aplicación de una disolución de vinaza con cloruro de calcio (0.01 M) en una relación vinaza: CaCl_2 1:50, misma que se aplicó durante 163.51 volúmenes de poro (5.67 d) hasta lograr el desplazamiento del paraquat del suelo.



Figura 13. Dispositivo experimental: 1) Columna de suelo empacada en una punta de pipeta, 2) Bomba peristáltica para mantener un flujo constante a través de la columna, 3) Balanza para verificar el flujo aplicado, 4) Solución de riego (Vinaza diluida 50 veces con CaCl_2 0.01 M), 5) Electrodo de pH y conductividad eléctrica, 6) Monitor de pH, CE y temperatura, 7) Colector de fracciones para discretizar el flujo de lixiviado.

En el transcurso del experimento fueron monitoreados el pH la conductividad eléctrica y la temperatura del lixiviado a intervalos regulares de tiempo. La discretización del lixiviado en el colector de fracciones se realizó cada 100 min de tal forma que cada fracción contuviese aproximadamente 2 volúmenes de poro (5 ml). Las muestras se preservaron en refrigeración hasta el momento de su análisis. Las características experimentales del ensayo de movilidad se muestran en la Tabla 7.

6.5.3 Columna 3 (C3)

El montaje de la columna y el dispositivo experimental se realizaron de la misma forma que en el caso de la columna 2. Los parámetros experimentales se muestran en la Tabla 7. El ensayo de movilidad se llevó a cabo en régimen permanente aplicando un flujo saturado de $0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. El pulso de paraquat se aplicó por un periodo de una hora y 32 minutos (tiempo equivalente al paso de 199 volúmenes de poro a través de la columna). La concentración del pulso fue de 6410 mg/L de paraquat. La masa de paraquat aplicada fue la necesaria para saturar la totalidad de los sitios de adsorción disponibles del suelo, dato que se obtuvo a partir del parámetro Q_{max} del modelo de Langmuir. Una vez concluida la aplicación del pulso se aplicó una solución de CaCl_2 durante 661.88 volúmenes de poro (21 d), tiempo en que se logró el desplazamiento del trazador y el herbicida de la columna de suelo.

Tabla 7. Características experimentales de los ensayos de movilidad en las columnas 1, 2 y 3.

Parámetro	Columna 1	Columna 2	Columna 3
Altura de la columna (cm)	5	1.5	1.5
Diámetro (cm)	2.5	1.9	1.9
Masa de suelo empacada (g)	25	4.3	4.8
Porosidad total del suelo ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.59	0.59	0.54
Humedad volumétrica (θ) ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.59	0.59	0.54
Velocidad de flujo (q) ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.018	0.018	0.018
Velocidad promedio del agua en los poros (v) ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.03	0.03	0.03
Concentración del pulso (c_o) ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5488	6410	6410
Dosis de fortificación de paraquat ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	5000	5000	6138.39
Volumen de poro (Vp) ² (ml o cm^3)	14.41	2.50	2.31
Tiempo que tarda un Vp en transitar por la columna (min)	160.09	49.93	46.15
Duración del experimento ³ (en Vp)	453.74	163.51	661.88
Duración del pulso (en Vp)	1.6	1.4	1.99
Duración del experimento (d)	50	6	21

¹ La humedad volumétrica es igual a la porosidad total, puesto que se presume que la intensidad de flujo aplicada a la columna es suficiente para mantener saturado el suelo durante el experimento.

² Un volumen de poro se estimó multiplicando el volumen de la columna por la porosidad total del suelo.

³ Considerando como tiempo 0 el momento de la aplicación del pulso.

6.5.4 Determinación de los parámetros de transporte de paraquat a partir de la curvas de elución por el método de momentos temporales

Las curvas de elución adimensionales, se construyeron graficando la concentración de paraquat en el lixiviado de cada columna (C) relativa a la concentración del pulso aplicado (C_o), C/C_o (eje y), contra el tiempo de elución acumulado expresado en volúmenes de poro, V/Vp (eje x).

Con los valores de tiempo y concentración adimensionalizados se calcularon los momentos temporales de las curvas de elución. En la Tabla 8 se muestra la definición matemática de los momentos temporales absolutos, normalizados y centrales que se utilizaron en la estimación de los parámetros de transporte y su solución con base en la regla trapezoidal de integración numérica.

Tabla 8. Momentos temporales empleados en la estimación de los parámetros de transporte (Kamra *et al.*, 2001; Jacobsen *et al.*, 1992)

Momento de la curva de elución	Definición matemática	Solución con base en la regla trapezoidal de integración numérica
M_0	$M_0 = \int_0^{\infty} C(Z, T) dT$	$M_0 = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{C_n + C_{(n+1)}}{2} \right] (T_{(n+1)} - T_n)$
M_1	$M_1 = \int_0^{\infty} TC(Z, T) dT$	$M_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(C_n * T_n) + (C_{(n+1)} * T_{(n+1)})}{2} \right] (T_{(n+1)} - T_n)$
μ'_1	$\mu'_1 = M_1/M_0$	$\mu'_1 = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(C_n * T_n) + (C_{(n+1)} * T_{(n+1)})}{2} \right] (T_{(n+1)} - T_n)}{\sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{C_n + C_{(n+1)}}{2} \right] (T_{(n+1)} - T_n)}$
μ_2	$\mu_2 = \int_0^{\infty} (T - \mu'_1)^3 C(Z, T) dT$	$\mu_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{((T_n * \mu'_1)^3 * C_n) + ((T_{n+1} * \mu'_1)^3 * C_{n+1})}{2} \right] (T_{(n+1)} - T_n)$
μ_3	$\mu_3 = \int_0^{\infty} (T - \mu'_1)^3 C(Z, T) dT$	$\mu_3 = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{((T_n * \mu'_1)^3 * C_n) + ((T_{n+1} * \mu'_1)^3 * C_{n+1})}{2} \right] (T_{(n+1)} - T_n)$

M_0 = Momento absoluto cero, equivale a la masa total de soluto eluída de la columna, M_1 =Primer momento absoluto, μ'_1 =Primer momento normalizado, que equivale al tiempo medio de elución, μ_2 =Segundo momento central, que expresa la varianza de los datos respecto al tiempo medio de elución, μ_3 =Tercer momento central, que representa la asimetría de la curva. Las variables C y T son la concentración del soluto y tiempo expresados de forma adimensional (ver apartado 4.4.2.8).

La estimación de los parámetros de transporte se llevó a cabo mediante las ecuaciones que se muestran a continuación (nótese que las fórmulas para estimar el retardo (R) y el número de Peclet (P) provienen del despeje de las ecuaciones expuestas en la Tabla 3, mientras que el factor de dispersión y la dispersividad se definieron al describir el modelo de transporte unidimensional para solutos adsorbibles (ecuaciones 33 y 34):

$$\text{Retardo (adimensional): } R = \mu'_1 + \left(\frac{1}{2T_0} \right) \quad (41)$$

$$\text{Número de Peclet (adimensional): } P = \frac{(2R^2)}{\mu_2 - \frac{1}{12T_0^2}} \quad (42)$$

$$\text{Factor de dispersión (cm}^2 \text{ min}^{-1}\text{): } D = \frac{vL}{P} \quad (43)$$

$$\text{Dispersividad (cm): } \lambda = \frac{P}{L} \quad (44)$$

Donde:

$T_0 = vt_{pulso}/L$ es la duración adimensional del pulso.

t_{pulso} = es la duración dimensional del pulso (min^{-1}).

7. Resultados y discusión

7.1 Descripción de perfiles de suelo

Perfil1: Parcela cultivada con maíz de temporal

Información acerca de la localidad

- a. **Número perfil:** 1
- b. **Nombre del sitio:** ranchería los Ameyales, municipio de Carrillo Puerto, Veracruz.
- c. **Clasificación de suelo:** haplic cambisol
- d. **Fecha de la descripción:** 9-03-2014
- e. **Autores:** Carolina Avilés, Sara López Rivera, Daniel Pinales Bravo.
- f. **Localización:** en una parcela cultivada con maíz de temporal en la propiedad del señor Abraham, a 15 minutos en carro del puente de Palo Amarillo que cruza el cauce del Río Atoyac, dentro de la ranchería Los ameyales (Figura 14). Las coordenadas UTM del perfil son: y=2084310 (latitud), x=759111 (longitud).
- g. **Altitud:** 172 msnm
- h. **Forma del terreno**
 - **Posición fisiográfica:** el perfil se encuentra en un valle acañonado ubicado al norte del cauce del Río Atoyac, sobre el lomo de una ladera convexa en perfil y en planta, justo en el límite con el hombro de la ladera. La litología del sitio se compone por areniscas y conglomerados de edad terciaria.
 - **Microrelieve:** ninguno.
- i. **Pendiente:** fuertemente inclinada (entre 7° y 10° de inclinación), exposición de la ladera al este.
- j. **Uso de suelo o vegetación:** el uso de suelo predominante es agrícola. Actualmente se cultiva maíz de temporal. En los alrededores, se observan algunos manchones de vegetación arbustiva y arbórea.
- k. **Clima:** cálido subhúmedo (Aw1).

Información general acerca del suelo

- a. **Material parental:** roca sedimentaria de tipo arenisca.
- b. **Drenaje natural:** bueno a excesivo.
- c. **Condiciones de humedad en el perfil:** seco.
- d. **Profundidad del manto freático:** desconocida.
- e. **Presencia de rocas superficiales:** alrededor de 1% de cantos rodados y gravas, de aproximadamente 20 cm de diámetro.
- f. **Evidencias de erosión:** laminar, severa.

- g. **Presencia de sales o soda:** ninguna.
- h. **Influencia humana:** el uso agrícola al que se encuentra sujeto el sitio ha favorecido la erosión del suelo, la presencia de piedras en la superficie del terreno es una evidencia de este proceso de degradación. Los terrenos circundantes también muestran evidencias de erosión debidas principalmente a la agricultura y al pastoreo.



Figura 14. Ubicación de la parcela de maíz en donde se realizó el perfil 1.

Descripción breve del perfil

Perfil somero (50 cm de profundidad) desarrollado a partir de rocas sedimentarias de tipo arenisca (Figura 15). Posee un color pardo muy oscuro que cambia a pardo grisáceo muy oscuro a medida que aumenta su profundidad. Su porosidad y capacidad de aireación son medianas. Debido a su

escaso espesor y a su mediana a baja capacidad de retener agua en contra de la gravedad presenta un drenaje bueno que puede llegar a ser excesivo. Posee una pedregosidad del 15 % en el primer horizonte y del 30 % en el segundo, su densidad aparente es mediana, su textura es franco arcillosa en el horizonte superficial y franca en el horizonte subyacente; es decir que el contenido de arcilla se incrementa a profundidad. Su pH es moderadamente ácido y el contenido de materia orgánica medio. El desarrollo de la macroestructura es moderado, con agregados en forma de bloques subangulares de tamaño grueso a mediano, que rompen en agregados subangulares medianos, finos y muy finos. La densidad de raíces es muy alta en el primer horizonte y alta en el segundo.

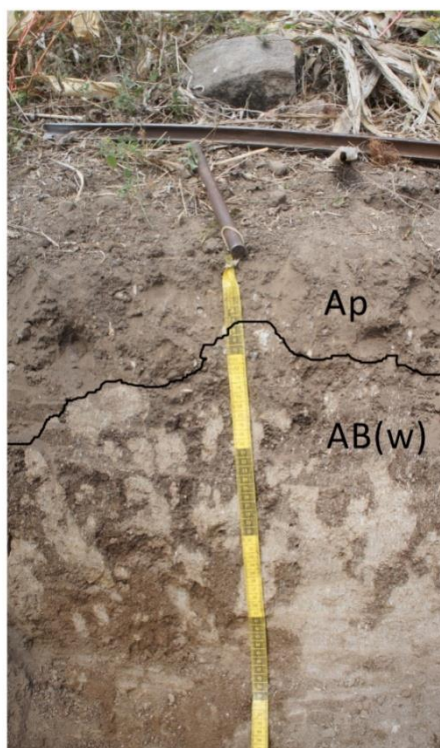


Figura 15. Perfil 1.

Descripción del perfil

Ap 0 - 10/12 cm Horizonte de color pardo muy oscuro en húmedo (10 YR 2/2) y pardo a pardo oscuro en seco (10 YR 4/3), con textura franco arenosa (CA), contenido medio de materia orgánica (3.7 %), pH moderadamente ácido (5.5 en CaCl₂ relación 1:2.5) y densidad aparente mediana (1.13 g cm⁻³). Presenta una estructura conformada por bloques subangulares gruesos a medianos, con grado de desarrollo moderado, que rompen en bloques subangulares medianos y finos con grado de desarrollo moderado y finos con grado de desarrollo moderado a fuerte. La estabilidad de los agregados es alta y la pedregosidad del 15%

conformada por gravas y cantos finos. El horizonte presenta muchos poros muy finos vesiculares e intersticiales y pocos poros medianos tubulares dentro de los agregados. Entre los agregados se observan muchos poros muy finos vesiculares, así como poros comunes y finos intersticiales. La densidad de raíces es muy alta y límite del horizonte es claro e irregular.

ABw 12 - 50 cm

Horizonte de color pardo grisáceo muy oscuro en húmedo (10 YR 3/2) y pardo a pardo oscuro en seco (10 YR 4.5/3), con textura franca (C), contenido medio de materia orgánica (2.5 %), pH moderadamente ácido (5.8 en CaCl₂ relación 1:2.5) y densidad aparente mediana (1.4 g cm⁻³). La estructura presenta un grado de desarrollo moderado y se conforma por bloques subangulares medianos y finos que rompen en bloques subangulares finos y muy finos. La estabilidad de los agregados es moderada y la pedregosidad del 30% conformada por gravas finas. El horizonte presenta muchos poros muy finos intersticiales dentro y entre los agregados y posee una densidad de raíces alta.

Interpretación de las características del suelo

Procesos pedogenéticos dominantes

Se trata de un suelo poco evolucionado originado a partir de areniscas de edad Terciaria. En la parte superior del perfil se encuentra un horizonte A perturbado por el arado (Ap) de textura franco-arenosa y espesor irregular, una parte del cual probablemente se ha perdido debido a la erosión laminar severa que afecta al sitio. Su coloración parda oscura es evidencia de la acumulación de materia orgánica. Debajo del horizonte A yace un horizonte de transición ABw (AB cámbico) con textura franca, cuyo desarrollo se considera incipiente ya que si bien posee un mayor contenido de arcilla que el horizonte sobreyacente (lo que da cuenta de la existencia de un proceso de neoformación de arcillas in situ) más del 30 % de su volumen está ocupado por piedras y el desarrollo de su estructura es moderado con agregados en forma de bloques subangulares. Adicionalmente presenta un color semejante a la del horizonte A en más del 50% de su volumen y un contenido similar de materia orgánica, de ahí que se le haya denominado como un horizonte de transición (ABw). El pH moderadamente ácido del suelo y su contenido regular de bases intercambiables pueden deberse a dos factores; el primero que la roca a partir de la cual se originó (arenisca) es pobre en minerales capaces de liberar cationes básicos al intemperizarse y el segundo que debido a su posición en el relieve puede perder sales por lavado subsuperficial durante los eventos de precipitación.

Características ecológicas

Es un suelo medianamente aireado y bien drenado. Debido a su textura gruesa posee una baja capacidad de retener agua en contra de la gravedad (131 L/m²), de la cual aproximadamente el 50 % se encuentra disponible para las plantas (65 L/m²). Su profundidad fisiológica es mediana y abarca el espesor de la profundidad de desarrollo del perfil (50 cm). La baja capacidad del suelo

para retener agua disponible para las plantas (dCC), sugiere que la vegetación natural que originalmente se desarrollaba en el sitio (antes de ser desmontado para el uso agrícola) debió poseer mecanismos que le permitieran sobrevivir a la época de secas. En cuanto a la vegetación cultivada es recomendable el uso de especies cuyo ciclo vegetativo no se prolongue más allá de la época de lluvias, ya que de lo contrario éstas pueden sufrir estrés hídrico y reducir su rendimiento.

Respecto a su fertilidad, el suelo posee un abastecimiento de cationes básicos regular cuya disponibilidad es baja, lo que aunado a la baja dCC y a la posición del suelo en el relieve, constituye una limitación importante para su uso agrícola. El mantillo, fue calificado como de tipo mull lo que indica que la mineralización de la materia orgánica es rápida. Contrariamente a lo que ocurre con los cationes básicos el suelo presenta una disponibilidad de nitrógeno muy alta y de fósforo mediana a alta, lo que probablemente se debe a la aplicación de fertilizantes para el cultivo de maíz (principalmente urea y sulfato de amonio como fuente de nitrógeno).

Es importante tener en cuenta que la posición del suelo en el relieve es geomorfológicamente inestable, por lo que su vulnerabilidad a la erosión hídrica y eólica es elevada, sobre todo en los momentos en que se elimina la maleza con el propósito de preparar el terreno para la siembra. De hecho la presencia de piedras en superficie es una evidencia de que el suelo se encuentra severamente afectado por la erosión.

Las capacidades filtro y amortiguadora de este suelo fueron evaluadas en los primeros 3 decímetros desde la superficie con base en el manual para la descripción y evaluación de suelos en campo (Siebe *et al.*, 2006). La capacidad filtro se calculó a partir de la capacidad de agua disponible (dCC) y la capacidad de aireación (CA) del suelo, mientras que la capacidad amortiguadora se estimó teniendo en cuenta las superficies específicas de la arcilla dominante y la materia orgánica del suelo, así como su densidad aparente. Dichas propiedades resultaron muy alta y baja respectivamente, es decir que de acuerdo con este análisis, el suelo cuenta con una elevada aptitud para retener partículas suspendidas pero una capacidad limitada para retener partículas coloidales o moléculas en solución por mecanismos fisicoquímicos. Por lo anterior debe tenerse precaución en la aplicación excesiva de fertilizantes y plaguicidas, así como en el vertimiento de otras sustancias contaminantes en el sitio, ya que el suelo posee una aptitud reducida para retenerlas y esto puede favorecer su migración hacia cuerpos de agua subterráneos y superficiales.

Perfil 2: Parcela cultivada con limón persa

Información acerca de la localidad

- a. **Número perfil:** 2
- b. **Nombre del sitio:** municipio de Cuitláhuac, Veracruz.

c. Clasificación de suelo: gleyic, mollic fluvisol

d. Fecha de la descripción: 10-03-2014

e. Autores: Carolina Avilés Junco, Sara López Rivera, Daniel Pinales Bravo, Mario Cayetano Salazar.

f. Localización: en una parcela cultivada con limón Persa, en el municipio de Cuitlahuac, dentro de la cuenca del Río Atoyac, en el estado de Veracruz (Figura 16). Las coordenadas UTM del perfil son: y=2078865 (latitud), x=74359 (longitud).

g. Altitud: 320 msnm.

h. Forma del terreno

- **Posición fisiográfica:** el perfil se encuentra en una planicie o rampa acumulativa originada por la depositación de sedimentos durante los eventos de desbordamiento del río Tizapa (afluente del Río Atoyac). La litología del sitio se compone por rocas de tipo arenisca y conglomerado, de edad Terciaria, a las que sobreyacen depósitos aluviales de edad más reciente.

i. Pendiente: 1%, terreno casi plano.

j. Uso de suelo o vegetación: agrícola, actualmente se cultiva limón persa. En los alrededores se observan terrenos cultivados con caña de azúcar y limón. Todas las parcelas en el municipio son irrigadas con agua procedente del río Atoyac mediante un sistema de riego rodado concesionado a la Unidad de Riego para el Desarrollo Alfredo V. Bonfil. En la parcela donde se ubica el perfil el riego se realiza mensualmente y tiene una duración de aproximadamente 3 h, la lámina de riego tiene una altura promedio de 3 cm.

k. Clima: Cálido subhúmedo (Aw1).

Información general acerca del suelo

a. Material parental: aluvión

b. Drenaje natural: moderado

c. Condiciones de humedad en el perfil: fresco en los primeros 39 cm y de húmedo a mojado de los 39 a los 85 cm de profundidad.

d. Profundidad del manto freático: al momento de la descripción del perfil la profundidad del manto freático era de 85 cm. Su nivel máximo (49 cm desde la superficie del suelo) se infirió por la presencia de manchas y motas de óxidos de hierro, rasgos que se forman cuando el suelo se encuentra sujeto a condiciones alternantes de oxidación y reducción causadas por el ascenso y descenso del agua freática.

e. Presencia de rocas superficiales: alrededor de 1% de cantos rodados y gravas de aproximadamente 20 cm de diámetro.

f. Evidencias de erosión: laminar, ligera.

g. Presencia de sales o soda: ninguna

h. Influencia humana: el suelo muestra un impacto antrópico asociado a las prácticas agrícolas; éste se refleja en la ausencia de cobertura vegetal natural y en la presencia de pedregosidad superficial que da cuenta de la acción procesos erosivos.



Figura 16. Ubicación de la parcela de limón donde se realizó el perfil 2.

Descripción breve del perfil

Perfil profundo (>85 cm de profundidad) desarrollado a partir de depósitos aluviales (**Figura 17**), con rasgos de estratificación evidenciados por una distribución irregular de su contenido de materia orgánica, arcilla y piedras. Presenta un color pardo grisáceo muy oscuro en húmedo en el horizonte superficial (Ah1) que se torna a negro en los tres horizontes subyacentes (Ah2, 2Ah(t) y 2AB). Los últimos dos horizontes (2Bg(t) y 2Cg) muestran un patrón de coloración gléyico causado por la influencia de un manto freático somero. El desarrollo de la macroestructura es moderado en los primeros tres horizontes y débil en el resto del perfil, con agregados gruesos en forma de

bloques subangulares que rompen en bloques subangulares finos con grado de desarrollo débil. Sólo en el tercer horizonte (2Ah(t)) la macroestructura rompe en agregados con formas angulares y subangulares con grado de desarrollo moderado. En cuanto a su pedregosidad, el perfil presenta 3% de gravas medianas y gruesas en el primer horizonte y en los siguientes dos, disminuye alcanzando un porcentaje menor al 1% en forma de gravas medias. A partir de los 39 cm la pedregosidad aumenta a medida que se profundiza en el perfil.

El perfil es permeable, con porosidad mediana excepto en el primero y último horizontes en los que la porosidad es alta y baja respectivamente. La textura es franco limosa en los primeros dos horizontes y se vuelve más fina en el tercero y cuarto (2Ah(t) y 2AB) debido al incremento en el contenido de arcilla, mismo que se expresa en la presencia de cutanes delgados localizados en los canales de las raíces en el horizonte 2Ah(t). A partir del quinto horizonte la textura se vuelve más arenosa y el contenido de arcilla disminuye. La densidad de raíces es muy alta a mediana de los 0 a los 39 cm y muy baja a nula de los 39 a los 85 cm debido a la existencia de condiciones reductoras causadas por el ascenso de agua freática.

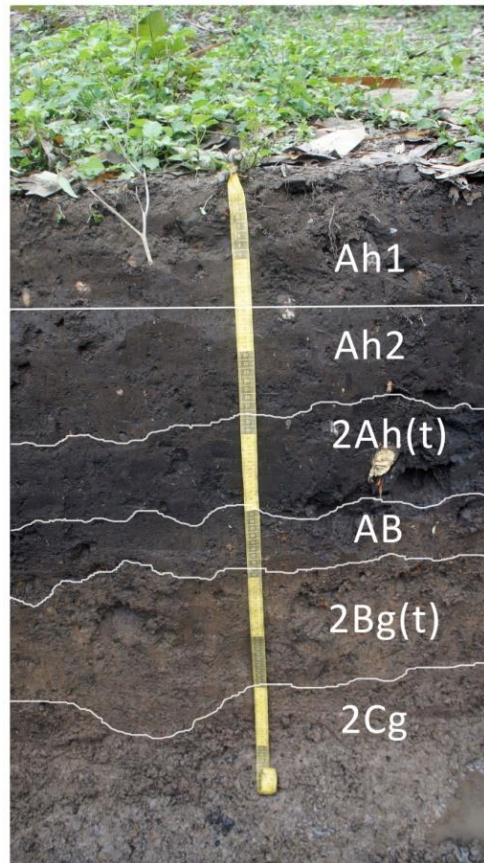


Figura 17. Perfil 2.

Descripción del perfil

Ah1	0 - 15 cm	Horizonte de color pardo grisáceo muy oscuro en húmedo (10 YR 3/2) y pardo oscuro en seco (10 YR 3/3), con textura franco limosa (CL), contenido medio de materia orgánica (3.14 %), pH de muy ligeramente ácido a muy ligeramente alcalino (6.9 en CaCl ₂ relación 1:2.5) y densidad aparente baja (1.02 g cm ⁻³). Presenta una estructura conformada por bloques subangulares gruesos, con grado de desarrollo moderado, que rompen en bloques subangulares finos con grado de desarrollo débil. La estabilidad de los agregados es alta y la pedregosidad de 3%, conformada por
------------	------------------	---

		gravas medianas y gruesas. El horizonte presenta muchos poros finos y muy finos vesiculares e intersticiales y comunes medianos tubulares dentro y entre los agregados. La densidad de raíces es alta y el límite del horizonte es claro y uniforme.
Ah2	15 - 28 cm	Horizonte de color negro en húmedo (10 YR 2/1) y pardo grisáceo muy oscuro en seco (10 YR 3/2), de textura franco limosa (CL), con un contenido medio de materia orgánica (2.64 %), pH ligeramente ácido a muy ligeramente ácido (6.5 en CaCl ₂ relación 1:2.5) y densidad aparente media (1.19 g cm ⁻³). Presenta una estructura conformada por bloques subangulares gruesos, con grado de desarrollo moderado, que rompen en bloques subangulares finos con grado de desarrollo débil. La estabilidad de los agregados es alta y la pedregosidad del 1%, conformada por gravas medianas. El horizonte presenta muchos poros finos vesiculares y comunes medianos y finos tubulares e intersticiales dentro de los agregados. Entre los agregados se observan muchos poros finos y muy finos intersticiales y vesiculares, así como poros comunes finos tubulares. La densidad de raíces es media y el límite del horizonte es claro y uniforme.
2Ah(t)	28 - 39 cm	Horizonte de color negro en húmedo (10 YR 2/1) y pardo oscuro en seco (10 YR 3/3), con textura franco arcillo limosa (CRL), con un contenido medio de materia orgánica (2.99 %), pH ligeramente ácido a muy ligeramente ácido (6.5 en CaCl ₂ relación 1:2.5) y densidad aparente mediana (1.17 g cm ⁻³). Presenta una estructura conformada por bloques subangulares gruesos, con grado de desarrollo moderado, que rompen en bloques angulares y subangulares finos con grado de desarrollo moderado. En los canales de las raíces se observan cutanes delgados de arcilla y materia orgánica, en manchas. La estabilidad de los agregados es alta y la pedregosidad menor al 1% conformada por gravas medianas. El horizonte presenta muchos poros finos intersticiales y vesiculares y comunes finos tubulares dentro de los agregados. Entre los agregados se observan muchos poros finos y muy finos intersticiales y vesiculares, así como poros comunes finos tubulares. La densidad de raíces es media y el límite del horizonte es claro y uniforme.
2AB	39-49 cm	Horizonte de color negro en húmedo (10YR 3/1) y pardo grisáceo muy oscuro en seco (10YR 3/2), de textura franco arcillo limosa (CRL), pH ligeramente ácido (6.1 en CaCl ₂ relación 1:2.5) y densidad aparente mediana (1.27 g cm ⁻³). Presenta una estructura conformada por bloques subangulares gruesos, con grado de desarrollo débil, que rompen en bloques subangulares medianos con grado de desarrollo débil. La estabilidad de los agregados es media y la pedregosidad del 5% conformada por cantos y gravas medianas y gruesas. El horizonte presenta muchos poros finos vesiculares e intersticiales y comunes finos tubulares dentro de los agregados. Entre los agregados se observan muchos poros finos intersticiales, comunes finos vesiculares y comunes gruesos tubulares, estos últimos contruidos por hormigas. La densidad de raíces es nula y el límite del horizonte es claro y uniforme.

2Bg(t)	49-69 cm	Horizonte de color pardo grisáceo muy oscuro en húmedo y en seco (10YR 3/2) con manchas finas (2 mm), de color rojo amarillento (5YR 5/8) y límite claro e irregular cubriendo el 5% del área interna y externa de los agregados. Posee textura franco arcillosa (CR), pH ligeramente ácido (6.2 en CaCl ₂ relación 1:2.5), densidad aparente mediana (1.36 g cm ⁻³) y una estructura conformada por bloques subangulares gruesos, con grado de desarrollo débil, que rompen en bloques subangulares medianos con grado de desarrollo débil. Se observan cutanes de arcillas en manchas, delgados, dentro y entre las caras de los agregados así como en los canales de las raíces. La estabilidad de los agregados es media a alta y la pedregosidad del 5% conformada por cantos y gravas medianas y gruesas. El horizonte presenta muchos poros finos intersticiales y vesiculares y comunes finos tubulares dentro de los agregados. Entre los agregados se observan muchos poros finos y muy finos intersticiales y vesiculares, así como comunes finos tubulares. La densidad de raíces muy baja y el límite del horizonte es claro y uniforme.
2Cg	69 - >89 cm	Horizonte de color pardo oscuro en húmedo (10YR 3/3) y pardo en seco (10YR 5/3) con manchas finas (3 mm), de color rojo amarillento (5YR 5/8) y límite claro e irregular, cubriendo el 5% del área interna y externa de los agregados. Posee textura franca, pH ligeramente ácido (6.2 en CaCl ₂ relación 1:2.5), densidad aparente alta (1.6 g cm ⁻³) y una estructura conformada por bloques subangulares gruesos, con grado de desarrollo débil, que rompen en bloques subangulares medianos con grado de desarrollo débil. La estabilidad de los agregados es media y la pedregosidad de 5% conformada por cantos y gravas medianas y gruesas. El horizonte presenta muchos poros finos vesiculares, intersticiales y tubulares. Entre los agregados se observan muchos poros finos intersticiales y comunes finos tubulares. La densidad de raíces es nula.

Interpretación de las características del suelo

Procesos pedogenéticos dominantes

El perfil muestra rasgos de estratificación típicos de los suelos desarrollados a partir de depósitos aluviales como son: un decrecimiento irregular en el contenido de carbono orgánico (que se refleja en la presencia de un horizonte 2Ah(t) con una coloración más oscura que los horizontes que le sobreyacen (Ah1 y Ah2) y la existencia de un mayor porcentaje de piedras y una textura más gruesa en los horizontes superficiales (Ah1 y Ah2) que en los horizontes subyacentes (2Ah2 y 2AB). Es probable que el horizonte 2Ah(t) haya sido enterrado por un antiguo evento de depositación de sedimentos aluviales, a partir de los cuales se desarrolló un nuevo suelo. Otra hipótesis que podría explicar la estratificación, es que el suelo haya sido nivelado para facilitar las labores agrícolas.

Por otra parte el perfil muestra un patrón de coloración gléyico identificado por la presencia de manchas de color rojo amarillento en el área interna y externa de los agregados de los horizontes

2Bg(t) y 2Cg. Estas manchas indican la existencia de condiciones alternantes de oxidación y reducción, causadas por la influencia de un manto freático somero. Además de la reductomorfía, otros de los procesos pedogenéticos que se observan en el perfil son la acumulación de materia orgánica, misma que se refleja en las coloraciones pardas y negras de los horizontes Ah1, Ah2 y 2Ah(t) y la formación incipiente de una macroestructura de desarrollo moderado conformada por bloques subangulares. La presencia de cutanes de arcilla en los horizontes 2Ah(t) y 2Bg(t) probablemente se deba al aporte de arcillas en el agua de riego, más que a procesos de neoformación in situ e iluviación de estos minerales. Asimismo la formación de revestimientos de materia orgánica en los canales de las raíces del horizonte 2Ah(t), puede ser resultado del aporte de materia orgánica disuelta en el agua de riego, a la que ocasionalmente lo son incorporadas vinazas crudas.

Características ecológicas

Se trata de un suelo con drenaje moderado y capacidad de aireación (CA) mediana en sus primeros tres horizontes. A partir de los 39 cm de profundidad la CA se torna baja, lo que aunado al ascenso capilar de agua freática procedente de un acuífero colgado (que se ha formado en el sitio debido a la constante recarga provocada por el riego), constituye la principal restricción para el desarrollo de las raíces en este suelo y por lo tanto determina el límite de su profundidad fisiológica, que fue calificada como mediana. Debido a su textura franca el suelo posee una capacidad mediana para retener agua en contra de la gravedad (304 L.m^2), de la cual aproximadamente el 50 % se encuentra disponible para las plantas (150 L.m^2). Esto indica que de no ser por el riego, las plantas con sistemas radicales poco profundos y tasas de evapotranspiración elevadas (como el maíz) podrían presentar problemas de estrés hídrico en época de secas. Por su parte las plantas arbóreas con sistemas radicales profundos, capaces de alcanzar el agua disponible en horizontes profundos, probablemente podrían resistir bien la época de secas aun cuando no existiese el riego, aunque su desarrollo podría verse limitado por la baja capacidad de aireación que prevalece en dichos horizontes (de los 39 cm en adelante).

En cuanto al contenido y disponibilidad de nutrimentos para las plantas, este suelo presenta un abastecimiento de cationes básicos medianamente-alto cuya disponibilidad se ve limitada por una capacidad de intercambio catiónico regular. El contenido de nitrógeno y fósforo disponibles resultó ser mediano y el mantillo de tipo mull sugiere que la mineralización de la materia orgánica en el suelo es rápida. Bajo las actuales condiciones de cultivo es recomendable el uso de enmiendas o abonos que permitan mantener la fertilidad natural del suelo, ya que el cultivo intensivo de especies perenes (limón y caña) puede llevar al agotamiento de las reservas de nutrimentos.

Con base en el Manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en campo (Siebe *et al.*, 2006), se estimó que la capacidad filtro y amortiguadora de este suelo son extremadamente altas,

lo que indica que posee una aptitud elevada para filtrar mecánicamente partículas suspendidas y retener partículas coloidales o moléculas en solución, protegiendo así la calidad del agua freática. Esto resulta relevante ya que como se mencionó anteriormente, la parcela en la que se realizó el perfil es irrigada mensualmente con agua de río, la cual contiene una gran diversidad de sustancias disueltas y en suspensión que pueden representar un riesgo de contaminación para los cuerpos de agua subterráneos.

7.2 Caracterización físico-química de los suelos

Como se explicó en la metodología, los ensayos de adsorción-desorción y movilidad de paraquat, se llevaron a cabo en muestras procedentes del primer horizonte de los dos suelos estudiados. Las características físicas y químicas de los suelos que se consideraron relevantes para comprender la adsorción y movilidad del herbicida se muestran en la Tabla 9. La caracterización completa de cada perfil se muestra en el Anexo 7.

El pH resultó ser moderadamente ácido en el cambisol y neutro en el fluvisol. La conductividad eléctrica obtenida en ambos suelos indica que no presentan problemas de salinidad. El contenido de materia orgánica fue medio en el cambisol y mediano a bajo en el fluvisol. El contenido de bases intercambiables ($\text{mol}_c.\text{m}^2$) fue regular en ambos suelos siendo el Ca^{2+} el catión dominante en el complejo de intercambio, seguido del Mg^{2+} , Na^{1+} y K^{1+} . La textura fue franco arenosa en el cambisol y franco-limosa en el fluvisol, la densidad aparente resultó mediana en el cambisol y baja en el fluvisol posiblemente debido a que éste último suelo posee un mayor contenido de arcilla. La capacidad de intercambio catiónico fue regular en el cambisol y baja a regular en el fluvisol. El porcentaje de la CIC ocupada por cationes básicos (porcentaje de saturación de bases) es del 93% en el fluvisol y 63% en el cambisol, por lo que cabe suponer que el resto de las posiciones (7 y 37% de la CIC respectivamente) están ocupadas por cationes ácidos como el H^+ , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} .

Teniendo en cuenta que el paraquat se presenta en solución como un catión divalente, se presume que el principal mecanismo responsable de su adsorción, será el establecimiento de interacciones electrostáticas entre el compuesto y los grupos funcionales cargados negativamente en la superficie la fracción sólida del suelo. Considerando que en las arcillas predomina la carga neta negativa y que la materia orgánica posee grupos funcionales con carga variable, dependiente del pH, una parte de los cuales deben encontrarse desprotonados al pH que prevalece en los suelos estudiados, se estima que el mayor contenido de estos componentes favorecerá la adsorción del paraquat. Por otra parte, teniendo en cuenta que al pH presente en ambos suelos los óxidos de Fe presentan carga neta positiva, es probable que la mayor presencia de estos componentes tendrá un efecto negativo en la adsorción de paraquat por tratarse de un catión. En relación a la movilidad del paraquat, cabe suponer que la dispersión del herbicida en el fluvisol será mayor que en el cambisol debido a que el primero posee un mayor contenido de arcilla (y por tanto mayor CIC).

Tabla 9. Propiedades fisicoquímicas del horizonte superficial de los suelos estudiados

Parámetro	Cambisol	Fluvisol
	0-10/12 cm	0-15 cm
Contenido de arcilla (%)	15.4	26.2
Contenido de limo (%)	32.63	51.59
Contenido de arena (%)	51.97	22.21
Textura	CA	CL
Densidad aparente (g.cm ⁻³)	1.13	1.02
Densidad real (g.cm ⁻³)	2.65	2.47
Porosidad total (%)	57.67	58.92
pH (CaCl ₂ 0.01M)	5.5	6.9
EC _{pF1.8} (dS.m ⁻¹)	0.014	0.019
P disponible(mg.kg ⁻¹)	7.65	90.62
COT (%)	2.02	1.82
MO (%)	3.49	3.14
Al _{ed} (mg.kg ⁻¹)	0.81	1.24
Al _{ep} (mg.kg ⁻¹)	0.11	0.75
Fe _{ed} (mg.kg ⁻¹)	4.93	10.80
Fe _{ep} (mg.kg ⁻¹)	0.13	0.12
Ca ²⁺ (cmol _c .kg ⁻¹)	9.36	8.98
Mg ²⁺ (cmol _c .kg ⁻¹)	4.18	2.62
Na ⁺ (cmol _c .kg ⁻¹)	0.32	0.87
K ⁺ (cmol _c .kg ⁻¹)	0.09	0.03
CIC (cmol _c . kg ⁻¹)	14.9	19.8
BI (%)	93.62	63.13

CE_{pF1.8}: conductividad eléctrica en el extracto de saturación del suelo, COT: carbono orgánico total, MO: materia orgánica, Al_{ed}: aluminio extraíble con ditionito, Fe_{ed}: hierro extraíble con ditionito, Al_{ep}: aluminio extraíble con pirofosfato, Fe_{ep}: hierro extraíble con pirofosfato, CIC: capacidad de intercambio catiónico, BI: porcentaje de saturación de bases.

7.3 Caracterización química de las vinazas

La vinaza presentó un pH ácido (4.5), elevada conductividad eléctrica (23 mS.cm⁻¹) y un alto contenido de materia orgánica en solución (más de 30,000 mg.L⁻¹) (Tabla 10). Las concentraciones de Al, Ba, Cu, Fe, Mn y Ni, exceden el límite máximo permitido por la ley Federal de Derechos para aguas residuales destinadas al uso agrícola (CONAGUA, 2014). Las características de la vinaza empleada en el presente trabajo coinciden con las referidas por Bautista y Durán (1998), quienes además reportan altos contenidos de K, Ca y Mg en muestras de vinaza cruda.

Los cambios inducidos en las propiedades físico-químicas de los suelos agrícolas por la aplicación de aguas residuales como la vinaza a manera de enmiendas, pueden tener efectos importantes en los procesos edáficos que controlan el destino ambiental de los plaguicidas (adsorción, degradación y transporte). Por ejemplo, Lourencetti *et al.* (2011) reportan un incremento en el contenido de fósforo y materia orgánica, así como en la capacidad de intercambio catiónico de suelos arcillosos y arenosos enmendados con vinaza en dosis de $150 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$; los mismos autores se percatan de que la aplicación de vinaza incrementa la capacidad de ambos tipos de suelo para adsorber diurón, al mismo tiempo que reduce su capacidad de adsorción de hexazinona y tebuthiurón, todos ellos plaguicidas comúnmente empleados en el cultivo de caña.

Con base en las características de las vinazas, se prevé que pueden tener un efecto importante en la adsorción-movilidad del paraquat en el fluvisol, ya que:

- Poseen un pH ácido que puede modificar el estado de ionización de los grupos funcionales adsorbentes en la matriz sólida del suelo, así como el tipo y magnitud de la carga de los sitios de adsorción disponibles (Gondar *et al.*, 2012). Concretamente la disminución del pH en la solución del suelo debida a la aplicación de vinaza, puede provocar la protonación de los sitios de intercambio de carga variable en la superficie de la fase sólida del suelo, causando la repulsión de iones con carga positiva como el paraquat y en consecuencia su permanencia en solución.
- Presentan un contenido elevado de cationes solubles, que pueden competir con el herbicida por los sitios de adsorción en la matriz sólida del suelo (Matos *et al.*, 2015), afectando negativamente su adsorción.
- Aportan gran cantidad de materia orgánica en suspensión, que puede proveer al suelo de nuevos sitios de adsorción con carga negativa, incrementando así la retención del compuesto. Asimismo aporta materia orgánica en solución que puede competir con el paraquat por los sitios de adsorción, favoreciendo su permanencia en solución y posterior lixiviación. En relación al efecto de la materia orgánica disuelta en la adsorción de compuestos catiónicos como el paraquat, Iglesias (2009) señala que la materia orgánica disuelta, principalmente aquella que posee grupos funcionales ionizables (ácidos húmicos y fúlvicos)- constituye un competidor efectivo con la fracción sólida del suelo por la adsorción de herbicidas catiónicos y favorece su permanencia en solución, incrementando su potencial de lixiviación.

Tabla 10. Propiedades físicas y químicas de la vinaza.

Parámetro	Vinaza cruda
pH	4.5
CE(mS.cm ⁻¹)	23.9
C total (%)	35.3
N total (%)	1.9
Ctotal (mg.L ⁻¹)*	30150
Corg (mg.L ⁻¹) *	30113
Cinorg (mg.L ⁻¹) *	0
Al (mg.L ⁻¹)	7.9
As (mg.L ⁻¹)	0.11
B (mg.L ⁻¹)	0.36
Ba (mg.L ⁻¹)	1.5
Be (mg.L ⁻¹)	<LOD
Cd (mg.L ⁻¹)	<LOD
Co (mg.L ⁻¹)	0.15
Cr (mg.L ⁻¹)	<LOD
Cu (mg.L ⁻¹)	1.36
Fe (mg.L ⁻¹)	27.68
Mn (mg.L ⁻¹)	13.97
Mo (mg.L ⁻¹)	0.11
Ni (mg.L ⁻¹)	0.13
Pb (mg.L ⁻¹)	<LOD
Sb (mg.L ⁻¹)	0.14
Se (mg.L ⁻¹)	0.46
Sn (mg.L ⁻¹)	<LOD
Sr (mg.L ⁻¹)	3.06
Ti (mg.L ⁻¹)	0.27
Tl (mg.L ⁻¹)	<LOD
V (mg.L ⁻¹)	<LOD
Zn (mg.L ⁻¹)	2.41

* En la fracción soluble (<0.22µm)

7.4 Experimentos de adsorción y desorción de paraquat en los suelos estudiados

7.4.1 Estimación del tiempo de equilibrio de adsorción (cinéticas de adsorción)

Para determinar el tiempo de equilibrio de adsorción de un compuesto en matrices tan complejas como los suelos, la EPA (Roy *et al.*, 1991) establece una regla operativa, de acuerdo con la cual el tiempo de equilibrio debe ser la mínima cantidad de tiempo requerida para obtener una tasa de cambio de la concentración del compuesto en solución igual o menor al 5 %, y sugiere que esta tasa de cambio, debe calcularse en intervalos de tiempo de 24 h. Debido a que la literatura consultada para la planeación de las cinéticas, refiere tiempos de equilibrio para la adsorción de paraquat en suelos, muy variables y generalmente no superiores a 24 h, se decidieron evaluar los siguientes tiempos de contacto (agitación): 1, 2 y 6 h. Las tasas de cambio de la concentración del herbicida que se muestran en la Tabla 11, se calcularon dividiendo el cambio porcentual de la concentración de paraquat en solución del tiempo t_n al tiempo t_{n+1} , entre el número de h transcurridas entre ambos ($t_{n+1} - t_n$). El cambio porcentual de la concentración de paraquat en cada suelo se estimó mediante la siguiente fórmula:

$$\% \Delta C = \frac{(C_{n+1} - C_n)}{C_n} \cdot 100 \quad (45)$$

Donde:

$\% \Delta C$ = cambio porcentual de la concentración de paraquat en solución.

C_n = concentración en solución al tiempo n (t_n)

C_{n+1} = Concentración en solución al tiempo n+1 (t_{n+1})

Tabla 11. Tasas de cambio de la concentración¹ de paraquat en solución.

Tiempos de agitación (h)	Intervalos de tiempo: $t_n - t_{n+1}$ (h)	Número de horas transcurridas entre t_n y t_{n+1}	Cambisol $\% \Delta C / \Delta t$	Fluvisol $\% \Delta C / \Delta t$
1	0-1	1	91.9	96.2
2	1-2	1	0	0
6	2-6	4	13.8	2.9

¹ Se partió de las siguientes concentraciones iniciales (C_0): 4.7 mg.L⁻¹ en el fluvisol y 4.2 mg.L⁻¹ en el cambisol.

Como se aprecia en la Tabla 11 la tasa de cambio de la concentración de paraquat en solución para el cambisol y el fluvisol, fue máxima en la primera hora de agitación de los sistemas suelo-solución (primer intervalo de tiempo), adsorbiéndose el 91.9 % y el 96.2 % de la masa inicial de paraquat

adicionada en ambos suelos respectivamente, lo que indica que los dos poseen una elevada afinidad por el herbicida y que la mayor parte del paraquat se adsorbe de manera instantánea. De la primera a la segunda h de agitación del sistema, la tasa de cambio del paraquat remanente en solución (equivalente al 8% y 4% de la masa inicial adicionada al cambisol y al fluvisol respectivamente) fue igual a 0 en ambos suelos, mientras que de las 2 a las 6 h fue ligeramente inferior al 5% en el fluvisol (valor máximo de la tasa de cambio que puede esperarse para asumir que se ha alcanzado una condición de equilibrio de acuerdo con la regla operativa de la EPA) y de 13.8% en el cambisol, valor mayor al máximo establecido por la EPA, pero que puede considerarse mínimo si se tiene en cuenta que se estimó respecto al 8% de paraquat remanente en solución después de la primera hora de agitación del sistema suelo:solución. Es posible que el incremento de las tasas de cambio de las 2 a las 6 h de agitación, respecto a las tasas obtenidas de la primera a la segunda horas de agitación, se deba a que la adsorción de paraquat en los suelos se caracteriza por una fase inicial de adsorción rápida (que posiblemente ocurrió en la primera hora, quedando adsorbida más del 90% de la masa inicial del compuesto) seguida de una fase de adsorción lenta (que probablemente ocurrió de las 2 a las 6 h consecutivas) en la que los sitios de fácil acceso ya se han saturado y el herbicida difunde hacia los sitios de adsorción menos accesibles (Amodham, *et al.*, 2006; Roberts, *et al.*, 2002; Knight y Tomlinson, 1967).

Los resultados referidos en el párrafo anterior, así como las cinéticas que se presentan en la Figura 18, demuestran que prácticamente desde la segunda hora de agitación del sistema se alcanzó la condición de equilibrio tanto en el cambisol como en el fluvisol, por lo que se seleccionó este tiempo de agitación para realizar los ensayos de adsorción sucesivos en ambos suelos y optimizar los tiempos experimentales. En concordancia con lo encontrado en este estudio, Muhamad y colaboradores (2011) reportan un tiempo de equilibrio de 2 h para la adsorción de paraquat en dos suelos con diferente contenido de arcilla y materia orgánica, uno de textura franco arcillosa (39.07% de arcilla y 5.94% de C total) y otro de textura arcillosa (50.26% de arcilla y 2.10 % de C total). No debe perderse de vista que otros autores han encontrado tiempos de equilibrio muy variables para paraquat tanto en suelos como en materiales edáficos aislados (materia orgánica humificada y arcillas), lo que probablemente se deba a la diferente naturaleza de estas matrices adsorbentes; por ejemplo Gondar y colaboradores (2012), reportan un tiempo de equilibrio de 24 h para un suelo de turbera, e Islas (2005) refiere un tiempo de equilibrio de 12 h para la adsorción de paraquat en un ácido húmico purificado. En el caso de las matrices orgánicas, el tiempo de equilibrio depende, además del tipo y abundancia de grupos funcionales adsorbentes, del grado de entrecruzamiento de las sustancias húmicas. De acuerdo con Islas (2005) “cuando el grado de entrecruzamiento de las sustancias húmicas en el suelo es bajo, el equilibrio se alcanza rápidamente, pero en condiciones en las que los adsorbentes presentan estructuras menos lineales el equilibrio se alcanza más lentamente ya que el adsorbato difunde con mayor dificultad en la matriz”.

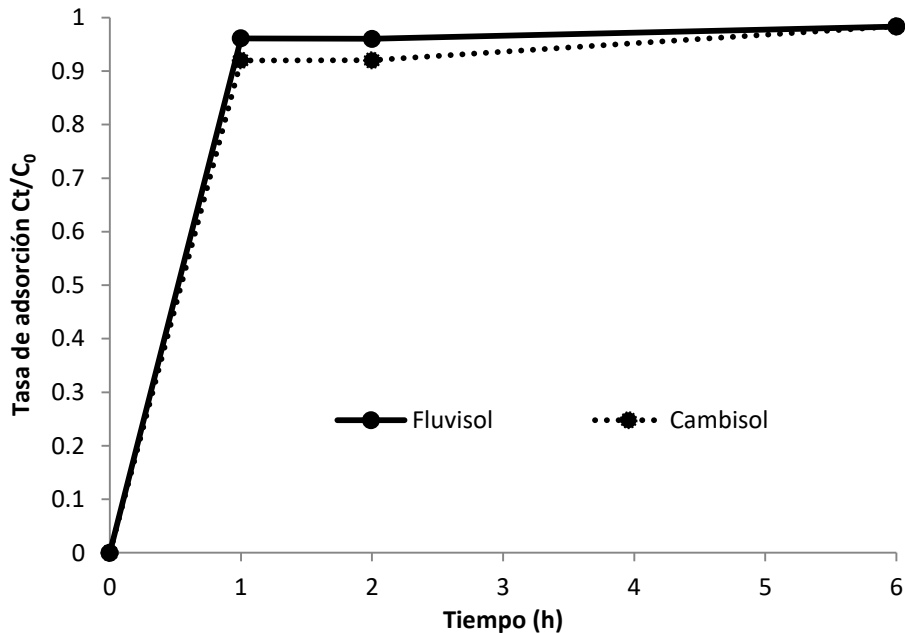


Figura 18. Cinéticas de adsorción de paraquat en los suelos estudiados. Los símbolos llenos representa la proporción de la concentración inicial de paraquat que se encuentra adsorbida al tiempo t . La concentración inicial (C_0) es de 21.3 mg.kg^{-1} en el cambisol y 23.6 mg.kg^{-1} en el fluvisol.

7.4.2 Primer ensayo de adsorción en el fluvisol

Una vez que se definió el tiempo de equilibrio para ambos suelos se procedió a realizar un primer ensayo de adsorción. El ensayo se llevó a cabo únicamente con el fluvisol, considerando las siguientes concentraciones iniciales: 4.8, 6.4, 8, 9.6, 11.2 y 12.4 mg.L^{-1} . En la Figura 19 se presentan las concentraciones en solución versus las concentraciones adsorbidas de paraquat al equilibrio. Como puede apreciarse las concentraciones en solución al equilibrio fueron muy pequeñas y cercanas al límite inferior del intervalo de linealidad del método de cuantificación. A esto se suma que las concentraciones adsorbidas, expresadas como porcentajes de la concentración inicial (Tabla 12), no presentaron diferencias significativas entre sí (todos los porcentajes de adsorción de paraquat se ubicaron entre el 96 y el 97%). Debido a la ausencia de diferencias significativas entre los datos de adsorción obtenidos y la cercanía de los resultados al límite inferior del intervalo de linealidad del método de cuantificación del compuesto, se decidió trabajar con concentraciones iniciales de paraquat más elevadas en los ensayos de adsorción posteriores y no se consideró apropiado estimar, a partir de estos primeros datos, el coeficiente de distribución del paraquat en el suelo. Asimismo se optó por realizar un experimento adicional para determinar la relación suelo-solución más apropiada, ya que esta condición experimental tiene una influencia importante en la distribución del adsorbato entre las fases sólida y líquida del sistema y por lo tanto puede contribuir a la obtención de mejores resultados.

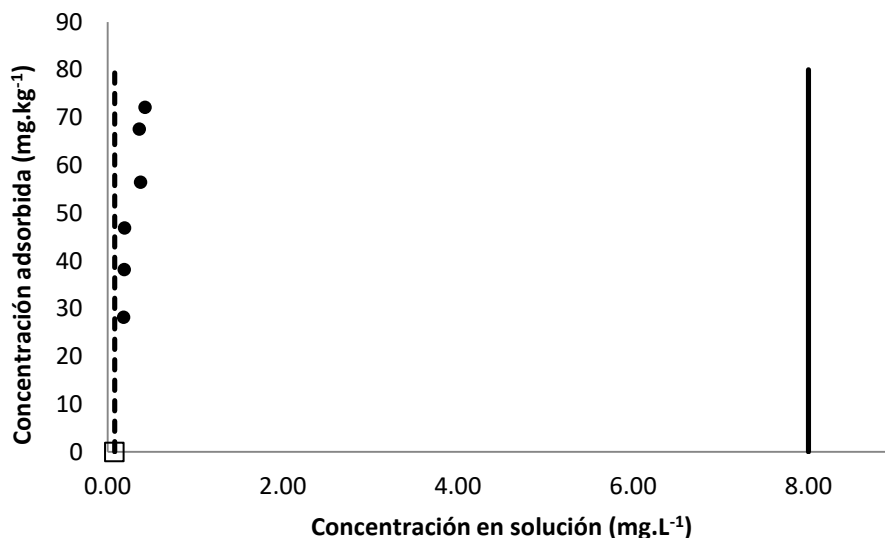


Figura 19. Isotherma de adsorción de paraquat en el fluvisol. La línea punteada y la línea continua muestran los valores de concentración correspondientes al límite inferior y superior del intervalo de linealidad del método de cuantificación, respectivamente (0.08 a 8 mg.L⁻¹).

Tabla 12. Porcentaje de paraquat adsorbido en el fluvisol.

Concentración Inicial (C ₀) (mg.L ⁻¹)	Concentración en solución (mg.L ⁻¹)	Concentración adsorbida (mg.kg ⁻¹)	Porcentaje de adsorción de paraquat (%)
4.8	0.18	28.17	96
6.4	0.19	38.16	97
8	0.20	46.88	98
9.6	0.38	56.44	96
11.2	0.36	67.61	97
12.5	0.43	72.14	97

7.4.3 Experimento para determinar la relación suelo-solución óptima

Para construir una isoterma de adsorción es necesario que la relación suelo-solución empleada, favorezca la existencia de diferencias significativas entre las concentraciones del soluto disuelto al equilibrio. Si la relación suelo solución es pequeña (mucho adsorbente o poca solución) la mayor parte del soluto se adsorbe al suelo, por lo que sus concentraciones disueltas al equilibrio resultan muy pequeñas, como ocurrió en el primer ensayo de adsorción. Por el contrario, cuando la relación suelo solución es muy amplia, es decir el volumen de solución es mucho mayor a la masa de suelo, los cambios en la concentración inicial del soluto son casi imperceptibles. De acuerdo

con Roy y colaboradores (1991) la relación suelo:solución más apropiada es aquella en la cual se adsorbe al equilibrio entre el 10 y el 30 % del adsorbato adicionado para alcanzar la concentración inicial más elevada de la isoterma. Teniendo en cuenta lo anterior, se decidió montar un experimento para optimizar la relación suelo-solución, preparando suspensiones de suelo y cloruro de calcio (0.01M) en tres relaciones suelo-solución (1:10, 1:20, 1:40), cada una de las cuales se fortificó con cuatro concentraciones iniciales de paraquat (20, 40, 100 y 200 mg.L⁻¹). El experimento solo se llevó a cabo con el suelo procedente de la parcela cultivada con limón (fluvisol).

En la Tabla 13 se aprecia que bajo ninguna de las relaciones suelo-solución probadas se obtuvo un porcentaje de adsorción que pudiese ubicarse entre el 10 y el 30 % del paraquat adicionado al inicio del experimento. En todos los sistemas se adsorbió más del 50 % del paraquat agregado, lo que nos habla de la elevada capacidad del fluvisol para adsorber al herbicida. Pese a que no se encontró una relación que cumpliera con la condición antes mencionada, se observó que la relación 1:40 fue la que produjo las mayores diferencias entre los porcentajes de adsorción de paraquat al equilibrio, por lo que se seleccionó esta relación como la óptima para los experimentos consecutivos. Asimismo se decidió trabajar con concentraciones iniciales del herbicida superiores a 100 mg.L⁻¹ ya que por debajo de esta concentración una proporción mayoritaria del paraquat adicionado queda retenido en el suelo arrojando valores de concentración en solución muy pequeños y cercanos al límite inferior del intervalo de linealidad del método de cuantificación de herbicida.

Tabla 13. Porcentajes de paraquat adsorbidos a las diferentes concentraciones y relaciones suelo-solución probadas en el fluvisol.

Concentración inicial (mg.L ⁻¹)	Relación suelo solución	Concentración adsorbida (mg.kg ⁻¹)	Porcentaje de adsorción
20	1:10	201.5	100
	1:20	400.0	100
	1:40	790.0	100
40	1:10	400.3	100
	1:20	789.3	99
	1:40	1566.0	98
100	1:10	992.2	99
	1:20	1959.3	98
	1:40	3516.9	88
200	1:10	1956.4	98
	1:20	3583.8	90
	1:40	4721.8	56

7.4.3 Isotermas de adsorción

Una vez establecidas las condiciones experimentales óptimas para la realización de los ensayos de adsorción en lote, se procedió a evaluar el efecto de la concentración en la adsorción de paraquat. En la Figura 20 se contrastan las isotermas de adsorción obtenidas en el fluvisol y el cambisol; las dos poseen una forma cóncava respecto al eje de las abscisas y una pendiente inicial pronunciada, por lo que se pueden incluir en la categoría de isotermas tipo H, las cuales son características de adsorbatos cuya retención es mediada por interacciones de tipo específico y que por lo tanto poseen una elevada afinidad por la fase adsorbente (Evangelou, 1998). En ambas isotermas se aprecia que la concentración adsorbida de paraquat (C_{ads}) se reduce a razón del incremento en la concentración inicial del compuesto, lo que se asocia a la saturación progresiva de los sitios de adsorción en la fase sólida del suelo (Limousin *et al.*, 2009; Aikpokpodion *et al.*, 2015). En la misma figura se puede observar que existe una región de máxima afinidad que se manifiesta a bajas concentraciones iniciales del herbicida, en la cual los puntos que describen las dos isotermas prácticamente se traslapan. A medida que la concentración inicial de paraquat se incrementa las isotermas comienzan a distanciarse siendo mayores las concentraciones adsorbidas en el cambisol que en el fluvisol.

Habiéndose trazado las isotermas, se evaluó el ajuste de los resultados de adsorción a los modelos empíricos de Freundlich y Langmuir (el ajuste de los datos al modelo lineal no se consideró necesario puesto que ambas isotermas poseen una forma curva) (Figura 21 y Figura 22). Si bien ambos modelos arrojaron factores de correlación satisfactorios, el que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el de Freundlich, esta afirmación fue corroborada al graficar las isotermas reconvertidas de las linealizaciones de Freundlich y Langmuir y contrastarlas con las isotermas originales (Figura 20). El mejor ajuste de los datos al modelo de Freundlich indica que en el rango de concentraciones iniciales probadas, los suelos no muestran un límite máximo en su capacidad de adsorción de paraquat y que la superficie de adsorción en ambos suelos es heterogénea, es decir que se halla provista con sitios que poseen diferentes energías de adsorción (Clavet, 1989).

Los resultados de adsorción observados concuerdan con lo reportado por Knight y Tomlinson (1967), quienes estudiaron la adsorción de paraquat en suelos de diversa naturaleza (con y sin materia orgánica y con diferentes contenidos de arcilla) y observaron que todas las isotermas presentaban un rango de concentraciones iniciales en el que prácticamente no se detectaba paraquat en solución al equilibrio, es decir una región de máxima afinidad del herbicida por el suelo (que en los suelos utilizados en este estudio se situó por debajo de la concentración inicial más pequeña, 50 mg.L^{-1}), a la que denominaron “Capacidad de adsorción fuerte” de los suelos, SAC por sus siglas en inglés. Asimismo los autores referidos observaron que dentro de la SAC el comportamiento de adsorción del compuesto no se veía afectado por la presencia o ausencia de materia orgánica, mientras que por arriba de esta región la adsorción de paraquat dependía de la concentración inicial del herbicida y se veía afectada de manera importante por el contenido de

materia orgánica. Con base en estos resultados, dedujeron que la adsorción de paraquat en los suelos es determinada por la presencia de dos tipos de sitios en la fracción sólida: sitios de alta afinidad (responsables de la SAC), localizados principalmente en las arcillas minerales, que son ocupados de manera preferente por el paraquat a bajas concentraciones iniciales del compuesto, y sitios de baja afinidad, localizados primordialmente en la materia orgánica que son ocupados por el paraquat a elevadas concentraciones iniciales del herbicida, cuando los sitios de alta afinidad disponibles en la fracción mineral ya se han saturado. La conclusión a la que llegaron Knight y Tomlinson (1967) respecto a la existencia de sitios con diferente grado de afinidad por el paraquat, es concordante con el ajuste de las isothermas de adsorción al modelo de Freundlich ya que como se mencionó anteriormente, este modelo supone la existencia de sitios con diferentes energías de adsorción en la superficie del suelo.

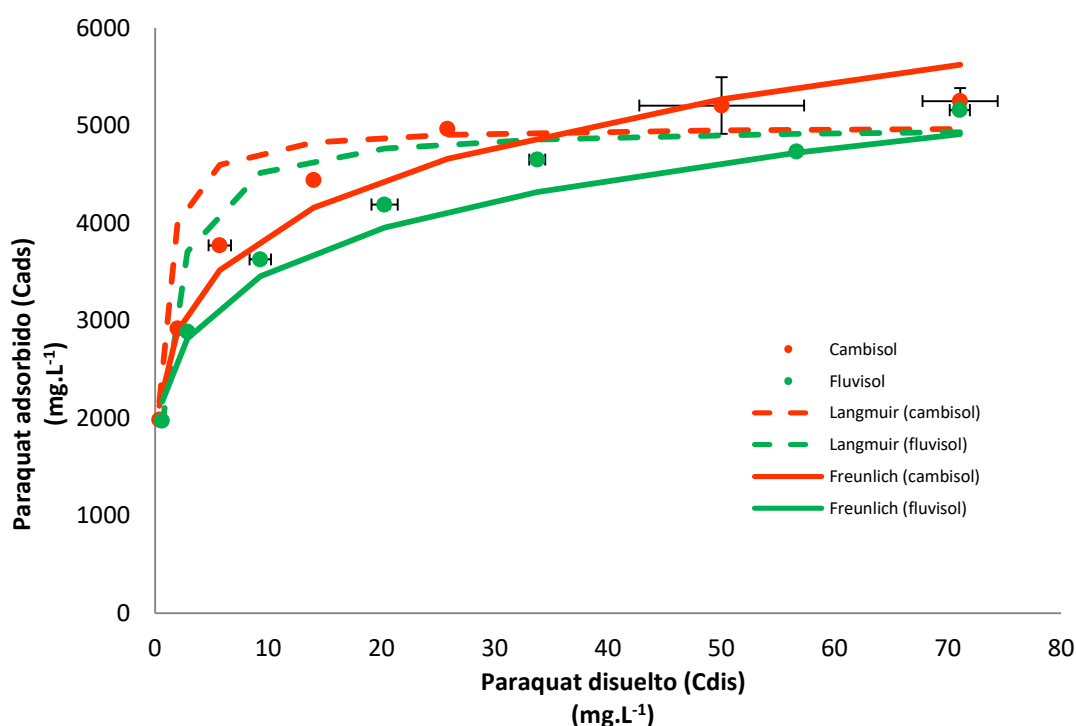


Figura 20. Isothermas de adsorción de paraquat en el cambisol y el fluvisol. Las líneas punteadas representan las isothermas reconvertidas de la linealización de Langmuir y las líneas continuas representan las isothermas reconvertidas de la linealización de Freundlich. Rango de concentraciones evaluadas (C_0): 50, 75, 125, 150, 175 y 200 $mg \cdot L^{-1}$, tiempo de equilibrio: 2 h, relación suelo-solución: 1:40.

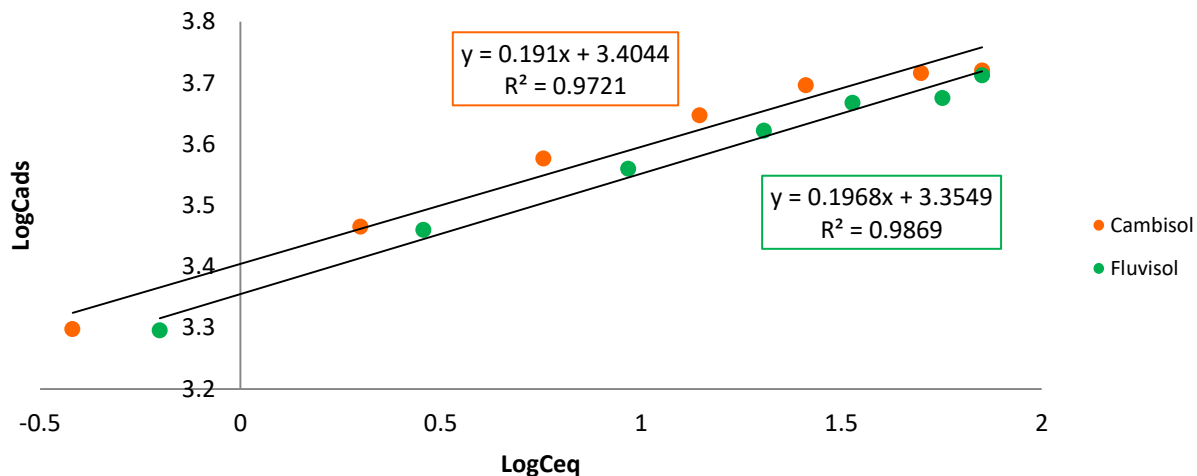


Figura 21. Ajuste de los resultados de adsorción en el fluvisol y el cambisol al modelo de isoterma de Freundlich.

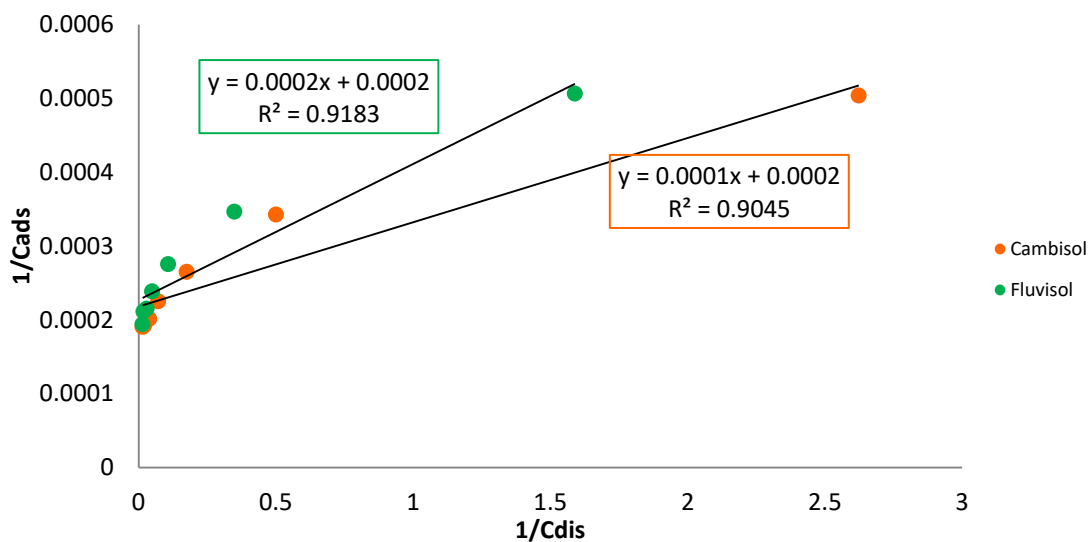


Figura 22. Ajuste de los resultados de adsorción en el fluvisol y el cambisol al modelo de isoterma de Langmuir.

Los parámetros de adsorción del paraquat en cada suelo (Tabla 14) se estimaron a partir de la linealización de la ecuación de Freundlich, la constante de reparto (K_f) resultó mayor en el cambisol que en el fluvisol, lo que indica que el cambisol posee una mayor afinidad por el herbicida (Evangelou, 1998).

Tabla 14. Parámetros de adsorción de paraquat estimados en el fluvisol y el cambisol con base en el modelo de Freundlich.

	Fluvisol	Cambisol
K_f	2349.6	2544.5
n	0.17	0.19
R^2	0.9869	0.9721

K_f : constante de afinidad Freundlich ($L \cdot kg^{-1}$), n : constante de linealización empírica. R^2 : coeficiente de correlación.

Considerando que el paraquat es un herbicida catiónico cabría esperar que su adsorción fuese mayor en el fluvisol ya que éste suelo posee una mayor CIC (Tabla 9) sin embargo se obtuvieron mayores porcentajes de adsorción y un coeficiente de afinidad superior en el cambisol, que posee una menor CIC (Tabla 21). Esto refleja que el intercambio iónico no es el principal mecanismo de adsorción del paraquat en los suelos estudiados. En este sentido, Roberts *et al.* (2002) señala que cuando el paraquat se incorpora al suelo, ocurre un primer evento de adsorción rápida, en el cual la mayor parte del herbicida queda retenido en la superficie de los componentes del suelo cargados negativamente (arcillas y materia orgánica) por un mecanismo de intercambio iónico, al que le sucede un proceso de adsorción lenta en el que operan otros mecanismos de adsorción como el establecimiento de fuerzas de Van der Waals, la formación de complejos de transferencia de carga y la formación de puentes de hidrógeno, responsables de la adsorción irreversible del herbicida en el suelo. Por su parte Knight y Tomlinson (1967) observaron mediante difracción de rayos X que cuando el paraquat se adsorbe en el espacio interlamilar de arcillas expansivas, desplaza moléculas de agua y adquiere una configuración planar, paralela a la superficie de las láminas, interactuando con la superficie mineral mediante fuerzas de atracción electrostáticas y fuerzas de Van der Waals, que sumadas restringen la liberación del paraquat del espacio interlamilar.

A continuación se exponen tres explicaciones posibles a la mayor adsorción de paraquat observada en el cambisol. La confirmación o rechazo de dichas explicaciones requiere de la realización de experimentos posteriores:

- 1) Es posible que la mayor adsorción observada en el cambisol se deba a que las arcillas que contiene, pese a encontrarse en menor proporción que en el fluvisol, posean una mayor superficie específica y una mayor afinidad por el herbicida. Esto ocurriría por ejemplo si en el cambisol hubiese un mayor contenido de arcillas trilaminares que en el fluvisol, o bien si en el fluvisol dominase la presencia de arcillas bilaminares como la caolinita y la halloysita que poseen menor afinidad por el herbicida. En este sentido Weber y Scott (1966) señalan que si bien el paraquat se adsorbe fuertemente a arcillas de tipo montmorillonita y caolinita, la adsorción en la montmorillonita ocurre con mayor fuerza debido a que es

mediada por interacciones de naturaleza electrostática y fuerzas de van der Waals, mientras que en la caolinita la adsorción solo ocurre por medio del establecimiento de interacciones electrostáticas (es decir por intercambio iónico). Para corroborar o descartar esta primera explicación habría que caracterizar el tipo de arcillas presentes en los suelos estudiados, ya que la capacidad de los suelos para adsorber paraquat depende no solo de la cantidad, sino también del tipo de las arcillas presentes en su matriz sólida (Roberts *et al.* 2002).

- 2) Otro factor que pudo haber contribuido a la mayor adsorción observada en el cambisol pudiera ser el hecho de que éste suelo posee un mayor contenido de materia orgánica que el fluvisol. Diversos autores refieren el efecto positivo de la materia orgánica en la adsorción de paraquat, por ejemplo, Ouyang *et al.* (2004) quienes comparan la adsorción de paraquat en dos muestras de suelo con bajo contenido de arcilla (cerca de 3%) y diferente contenido de materia orgánica (0.1% y 1.3%), encuentran que la adsorción del herbicida es 13 veces mayor en el suelo que posee el mayor contenido de materia orgánica; por su parte, Muhamad y colaboradores (2011) comparan la adsorción de paraquat en dos suelos con diferentes contenido de arcilla (34% y 50%) y materia orgánica (10.24% y 3.62% respectivamente), observando que la adsorción del compuesto es ligeramente mayor en el suelo que posee el mayor contenido de materia orgánica, aun cuando es éste el que presenta el menor contenido de arcilla. Por otra parte, Knight y Tomlinson, (1967) encuentran que la materia orgánica es el componente edáfico que a elevadas concentraciones iniciales de paraquat tiene el papel más relevante en la adsorción del compuesto, lo que pudiera explicar el aumento de la discrepancia de las isotermas de adsorción obtenidas para el fluvisol y el cambisol a medida que se incrementa la concentración inicial de paraquat. En este sentido Burns y Audus (1970) observan que los suelos ricos en materia orgánica poseen una mayor capacidad de adsorción de paraquat a concentraciones iniciales superiores a los 250 mg.L⁻¹. Finalmente Khan (1973b) observa que la cantidad de paraquat adsorbida en complejos organominerales constituidos por ácidos fúlvicos y montmorillonita, es superior a la retenida por la arcilla pura, de lo que deduce que la materia orgánica humificada facilita de alguna forma la adsorción del paraquat en las arcillas. Debe tenerse en cuenta que si bien la materia orgánica pudo haber favorecido la mayor adsorción obtenida en el cambisol a concentraciones iniciales elevadas del herbicida, no necesariamente fue el componente responsable de la obtención de un mayor coeficiente de afinidad en este suelo, puesto que como se mencionó anteriormente la materia orgánica es portadora de sitios de baja afinidad (knight y Tomlinson, 1967). Es decir que la materia orgánica posiblemente contribuyó a la mayor retención de paraquat al favorecer su adsorción a las arcillas, siendo éstas últimas responsables de la obtención de una mayor constante de afinidad en el suelo.

- 3) No debe perderse de vista que la presencia de otros componentes coloidales con capacidad adsorbente como los óxidos de hierro, aluminio y manganeso también pudieron haber jugado un papel importante en la magnitud y fuerza del proceso de adsorción observado en el cambisol y el fluvisol. Como se muestra en la Tabla 9 el contenido de óxidos de Fe y Al cristalinos en el fluvisol es mayor que en el cambisol; si se tiene en cuenta que al pH presente en ambos suelos estos óxidos se encuentran protonados y por lo tanto presentan carga positiva, cabría esperar una menor adsorción y una menor afinidad del fluvisol por el paraquat, no obstante su mayor contenido de arcilla. Esto debido a la repulsión ejercida sobre el catión por los óxidos cargados positivamente, que al recubrir la superficie de las arcillas pudieron haber restringido el acceso del PQ a los sitios de alta afinidad dispuestos en la fracción arcillosa. En este sentido Iglesias y colaboradores (2010), observan que la adsorción de paraquat en goethita es mediada primordialmente un mecanismo de atracción electrostática y que por lo tanto se ve afectada sensiblemente por el pH y fuerza iónica de la solución del suelo. Los mismos autores refieren que a pH por debajo del punto de carga cero del mineral (PZC=9.4) la adsorción de paraquat es nula, lo que atribuyen a la repulsión catiónica ejercida por la goethita cargada positivamente. Pese a que la presencia y cantidad de óxidos de manganeso no fueron determinadas en las muestras de suelo empleadas en este trabajo, no debe menospreciarse el papel que pudieron haber jugado en la adsorción de paraquat. La biernesita por ejemplo, un óxido de manganeso muy común en suelos, posee una elevada superficie específica y elevada capacidad de intercambio catiónico al pH presente en la mayoría de los suelos (su PZC se encuentra en un rango de pH que va de 1.5 a 2.5) (Tu *et al.* 1994), por lo que es posible que su presencia hubiese favorecido la adsorción de paraquat, por ser este un catión divalente.

Para determinar con certeza el papel que tienen la materia orgánica, las arcillas y los óxidos de los suelos estudiados (fluvisol y cambisol) en la adsorción del paraquat y poder dilucidar cuál de estos componentes o sus interacciones determinan el comportamiento de adsorción observado, sería apropiado realizar una caracterización más exhaustiva de los componentes de su fracción sólida (como son la composición de su materia orgánica o el tipo de arcillas y óxidos presentes)- así como realizar experimentos de adsorción en ambos suelos habiéndoles retirado previamente la materia orgánica con peróxido de hidrógeno, o bien habiéndoles eliminado los óxidos de Fe, Al y Mg.

7.4.4 Isotermas de desorción

La Figura 23 muestra las isotermas de desorción de paraquat en el fluvisol (a) y el cambisol (b) para cada uno de los cinco ciclos de desorción realizados. Las gráficas revelan que solo una pequeña cantidad del paraquat adsorbido es liberado en ambos suelos y que la masa desorbida se incrementa a medida que aumenta la concentración inicial (adsorbida) del compuesto, lo que

indica que al aumentar la concentración inicial de paraquat, aumenta también su adsorción a sitios de baja afinidad o sitios de adsorción reversible (Knight y Tomlinson, 1967). Al contrastar las isotermas de adsorción y desorción obtenidas en cada suelo (Figura 24), se observó que éstas son discrepantes, es decir que no se traslapan gráficamente, fenómeno al que se le conoce como histéresis y normalmente se produce para compuestos que son fuertemente retenidos en la fase sólida del suelo –generalmente por mecanismos de quimiosorción o debido a la alteración física de la superficie adsorbente que restringe su liberación a la solución- y cuyo tiempo de desorción es varios órdenes de magnitud mayor al tiempo requerido para su adsorción (Kan *et al.*, 1994; Cheng, 1990).

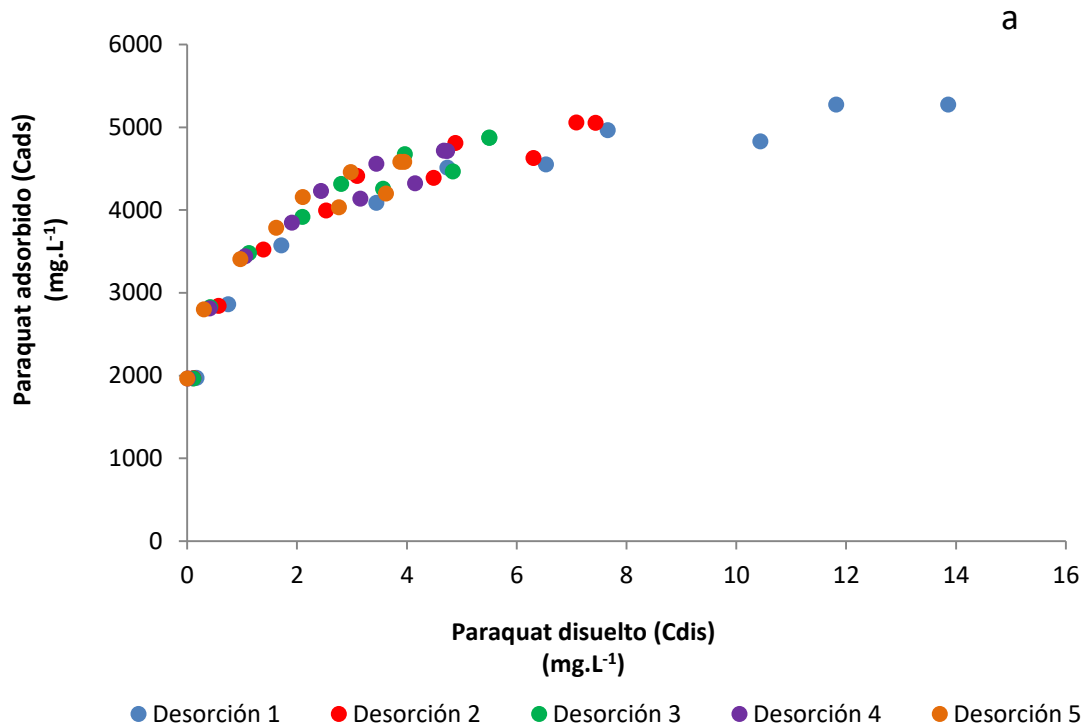
Los bajos porcentajes de desorción obtenidos en el presente estudio, sugieren nuevamente que el intercambio catiónico no es el principal mecanismo de retención del herbicida en los suelos, lo que concuerda con lo reportado previamente en la literatura (Knight y Tomlinson, 1967). En este sentido Pateiro y colaboradores (2009) indican que los bajos porcentajes de desorción de paraquat obtenidos en suelos, son consecuencia del predominio de mecanismos de quimiosorción en la interacción del herbicida con la fase adsorbente, sobre todo a bajas concentraciones iniciales del mismo. Asimismo Khan (1973a, 1973b) menciona que la elevada afinidad y el escaso potencial de desorción del paraquat en los suelos puede ser consecuencia del establecimiento de interacciones específicas secundarias entre el catión y la fracción sólida del suelo, como son los procesos de transferencia de carga.

La Tabla 15 y la Tabla 16 muestran los porcentajes de desorción de paraquat en el fluvisol y el cambisol para cada uno de los 5 ciclos de desorción realizados, así como el porcentaje total de paraquat desorbido. De los 5157.6 mg.kg⁻¹ de paraquat adsorbidos en el fluvisol para el punto de mayor concentración de la isoterma (200 mg.L⁻¹), se desorbió el 13.6 % en el transcurso de los 5 ciclos de desorción realizados; mientras que para el punto de menor concentración de la isoterma (50 mg.L⁻¹) solo se desorbió el 0.73% del total adsorbido en el transcurso de los primeros 4 ciclos, no encontrándose la presencia de paraquat en solución en el último ciclo de desorción. Por otra parte, de los 5156 mg.kg⁻¹ de paraquat adsorbidos en el cambisol para el punto de concentración más alto de la isoterma (200 mg.L⁻¹) se desorbió el 11.83 % en el transcurso de los 5 ciclos de desorción realizados, mientras que en el punto de menor concentración solo se desorbió el 0.44% en el transcurso de los primeros 3 ciclos de desorción, no encontrándose su presencia en solución en el cuarto y quinto ciclos.

Como se describe en el párrafo anterior, la cantidad de paraquat adsorbida fue superior a mayor concentración inicial del compuesto y también lo fue el porcentaje de desorción del herbicida a medida que se incrementó su concentración adsorbida. Esto puede explicarse por la existencia de sitios con diferente afinidad por el herbicida en la fase sólida del suelo: sitios de alta energía o alta afinidad en los que el herbicida se adsorbe de manera irreversible y sitios de baja energía o baja

afinidad en los que el compuesto se adsorbe de manera reversible (Shariff *et al.*, 2009; Knight y Tomlinson, 1967). Es posible que a bajas concentraciones iniciales de paraquat los sitios de alta energía sean ocupados de manera preferente por el compuesto, de ahí que su desorción se vea restringida, mientras que a elevadas concentraciones iniciales del herbicida se ocupen ambos tipos de sitios, siendo los de menor energía los que permiten su liberación a la solución (Bhandari y Lesan, 2003; Knight y Tomlinson, 1967).

Lo anterior resulta relevante puesto que al menos para el punto de menor concentración de las isotermas, es posible que la diferencia entre los porcentajes de paraquat adsorbido y desorbido (97 y 98 % en el fluvisol y el cambisol respectivamente) equivalga al porcentaje fijado o retenido de manera irreversible, hipótesis que se confirmaría si se adicionara al suelo un sorbato similar al paraquat (de naturaleza catiónica) y este no fuese capaz de removerlo (Evangelou, 1998; Kan *et al.*, 1994). En caso de que el porcentaje adsorbido a bajas concentraciones quedase retenido de manera irreversible, el porcentaje total desorbido equivaldría a la fracción fácilmente disponible del compuesto.



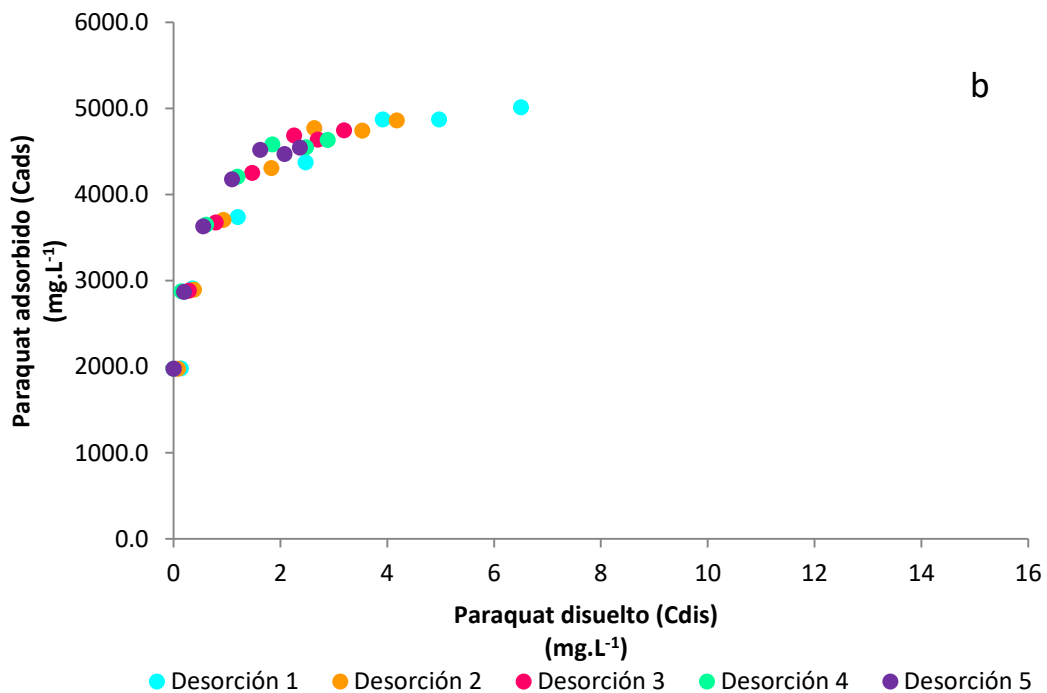
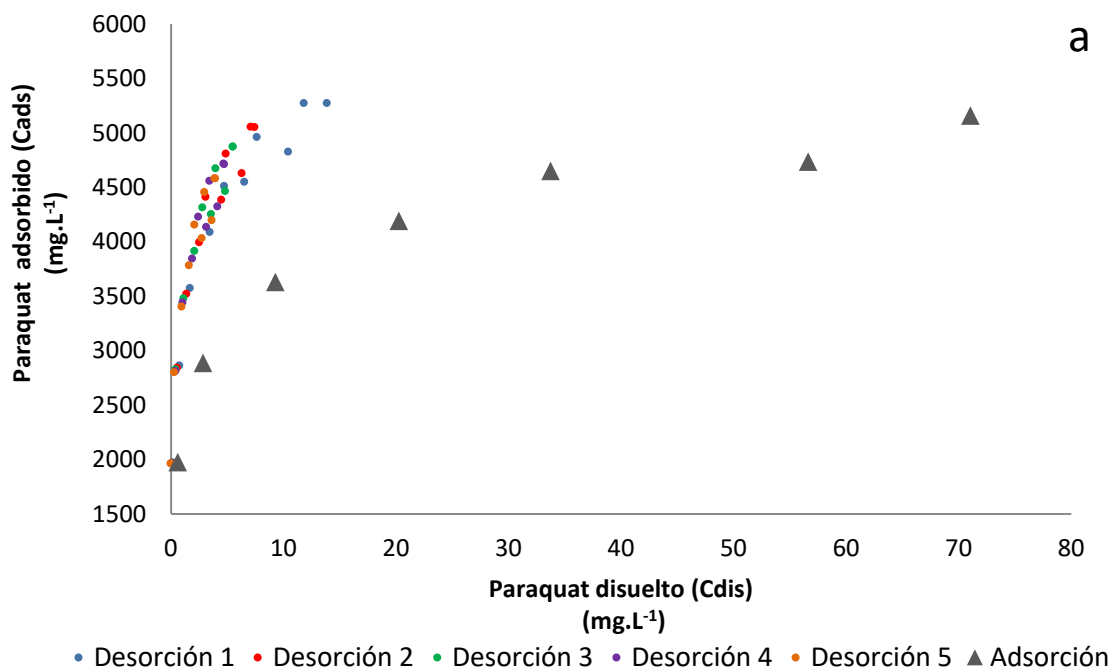


Figura 23. Isothermas de desorción de paraquat en fluvisol (a) y Cambisol (b). Rango de concentraciones evaluadas (C_0): 50, 75, 125, 150, 175 y 200 mg.L^{-1} , tiempo de equilibrio: 2 h, relación suelo-solución: 1:40.



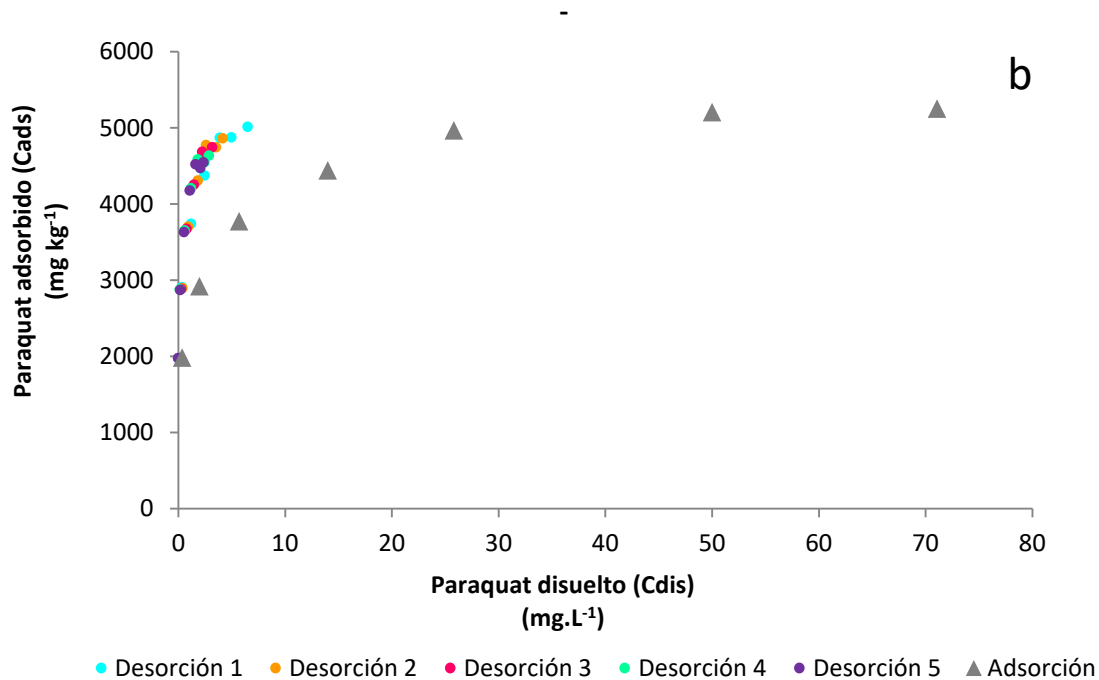


Figura 24. Isothermas de desorción de paraquat en el fluvisol (a) y el cambisol (b), contrastadas con las isothermas de adsorción respectivas. Se aprecia en ambos casos el fenómeno de histéresis. Rango de concentraciones evaluadas (C_0): 50, 75, 125, 150, 175 y 200 mg.L^{-1} , tiempo de equilibrio: 2 h, relación suelo-solución: 1:40.

Tabla 15. Porcentajes de desorción de paraquat en fluvisol.

C_0 (mg.L^{-1})	Cads (mg.kg^{-1})	Ciclo de desorción					Total desorbido (%)
		1 (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)	5 (%)	
50	1974.8	0.3	0.2	0.2	0.0	0.0	0.7
75	2885.3	0.9	0.7	0.5	0.5	0.4	3.0
100	3628.1	1.5	1.4	1.2	1.1	1.1	6.2
125	4189.3	2.5	2.3	2.0	1.8	1.6	9.7
150	4650.0	3.0	2.2	2.2	2.0	1.7	10.6
175	4734.2	3.9	3.6	3.0	2.8	2.5	14.9
200	5157.6	3.8	3.1	2.8	2.5	2.2	13.6

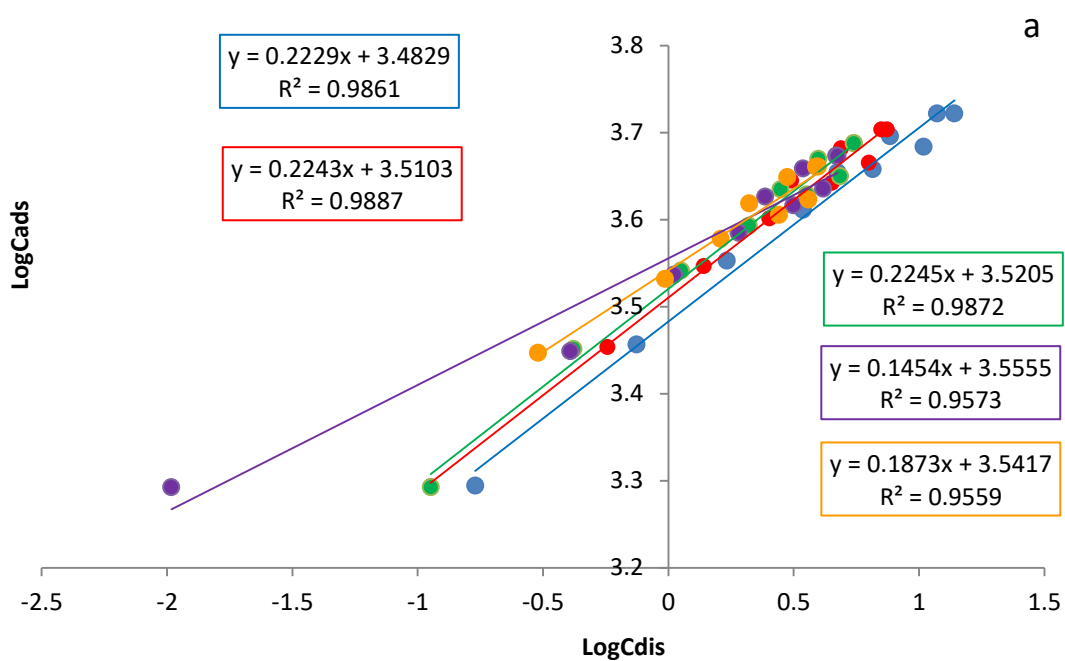
Tabla 16. Porcentajes de desorción de paraquat en cambisol.

C_0	Cads	Ciclo de desorción					Total desorbido
		1	2	3	4	5	
(mg.L ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
50	1984.8	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0	0.4
75	2920.1	0.4	0.5	0.4	0.2	0.3	1.3
100	3771.6	0.9	0.9	0.8	0.6	0.6	3.8
125	4439.6	1.5	1.6	1.3	1.1	0.7	5.9
150	4966.9	1.9	2.0	1.8	2.2	1.4	9.0
175	4998.9	2.5	2.6	2.2	2.0	1.7	10.6
200	5156.4	2.8	3.0	2.4	2.3	1.9	11.8

Las isotermas de desorción de paraquat en el cambisol y el fluvisol se ajustaron a los modelos empíricos de Freundlich y de Langmuir (Figura 25 y Figura 26). Para ambos modelos se obtuvieron factores de correlación satisfactorios, aunque los mejores ajustes se consiguieron con el modelo de Freundlich. A partir de la linealización de las ecuaciones de Freundlich se calcularon los parámetros de desorción en cada ciclo (Tabla 17). Los coeficientes de afinidad estimados para las 5 desorciones en ambos suelos (K_{fdes}) resultaron superiores a los obtenidos a partir de las isotermas de adsorción, lo que nuevamente indica la existencia de un proceso de histéresis en la desorción y da cuenta de la existencia de interacciones específicas entre el paraquat y la fase sólida del suelo (Bhandari y Lesan, 2003). En la Tabla 17 se puede observar que los coeficientes de afinidad (K_{Ldes}) en ambos suelos se incrementan a medida que transcurren los ciclos de desorción, lo que indica que el paraquat que va quedando retenido en el suelo al paso de cada ciclo es el que se encuentra asociado a los sitios de mayor afinidad.

La mayor desorción de paraquat observada en el fluvisol, no obstante su mayor contenido de arcilla, pudiera estar relacionada, a la presencia de una menor proporción de arcillas trilaminares en este suelo, presuntamente responsables de la adsorción irreversible del compuesto (Weber y Scott, 1966), o bien a su mayor contenido de óxidos de Fe y Al, que al encontrarse recubriendo la superficie de las arcillas y presentar carga positiva al pH prevaeciente en el suelo, pudieran repeler al paraquat, restringiendo su acceso a los sitios de alta afinidad dispuestos en los espacios interlaminares de las arcillas (Iglesias, *et al.*, 2010). Por otra parte es importante mencionar que aun cuando la mayor adsorción de paraquat en el cambisol hubiese sido causada por la presencia de un mayor contenido de materia orgánica -que de acuerdo con la literatura retiene al herbicida mediante el establecimiento de interacciones electrostáticas reversibles (Knight y Tomlinson, 1967)-, no necesariamente debe asociarse a la obtención de mayores porcentajes de desorción en este suelo. Al respecto Burns y Audus (1970), evaluaron mediante una membrana de diálisis la

migración del paraquat entre los componentes orgánico e inorgánico de un suelo franco limoso (con 18% de arcilla y 2.88% de materia orgánica) y observaron que la mayor parte del paraquat adsorbido inicialmente en los sitios de baja afinidad dispuestos en la materia orgánica (aproximadamente el 90%), era transferido en cuestión de horas (6 h) a los sitios de alta afinidad situados en la fracción mineral del suelo (arcillas), quedando ahí retenido de manera irreversible. El resultado observado en ese experimento, podría explicar el hecho de haber obtenido coeficientes de desorción superiores en el cambisol (los cuales dan cuenta de una mayor fuerza en la adsorción) pese a que éste suelo presentó el mayor contenido de materia orgánica, presuntamente portadora de sitios de baja afinidad.



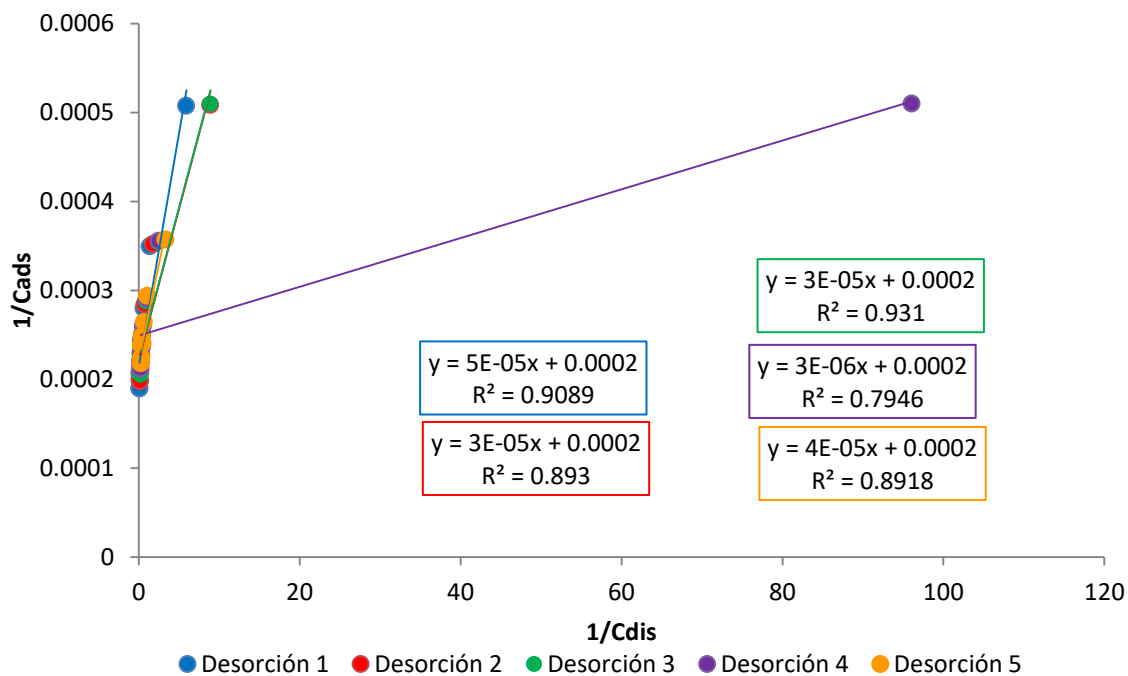
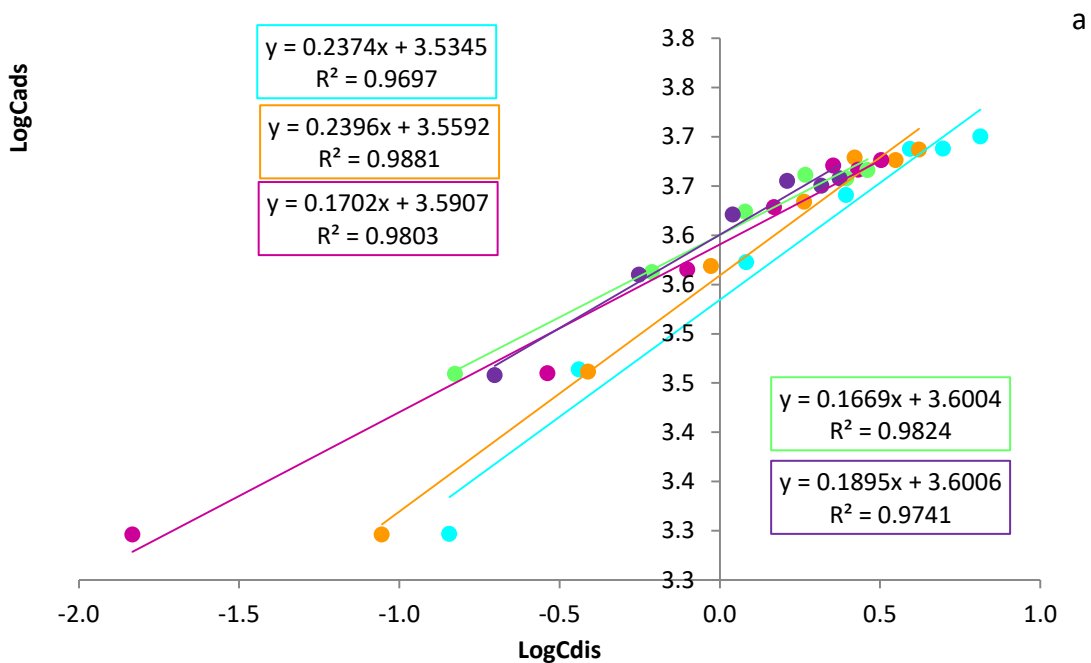


Figura 25. Ajuste de los datos de adsorción obtenidos en el fluvisol a los modelos de isothermas de Freundlich (a) y Langmuir (b).



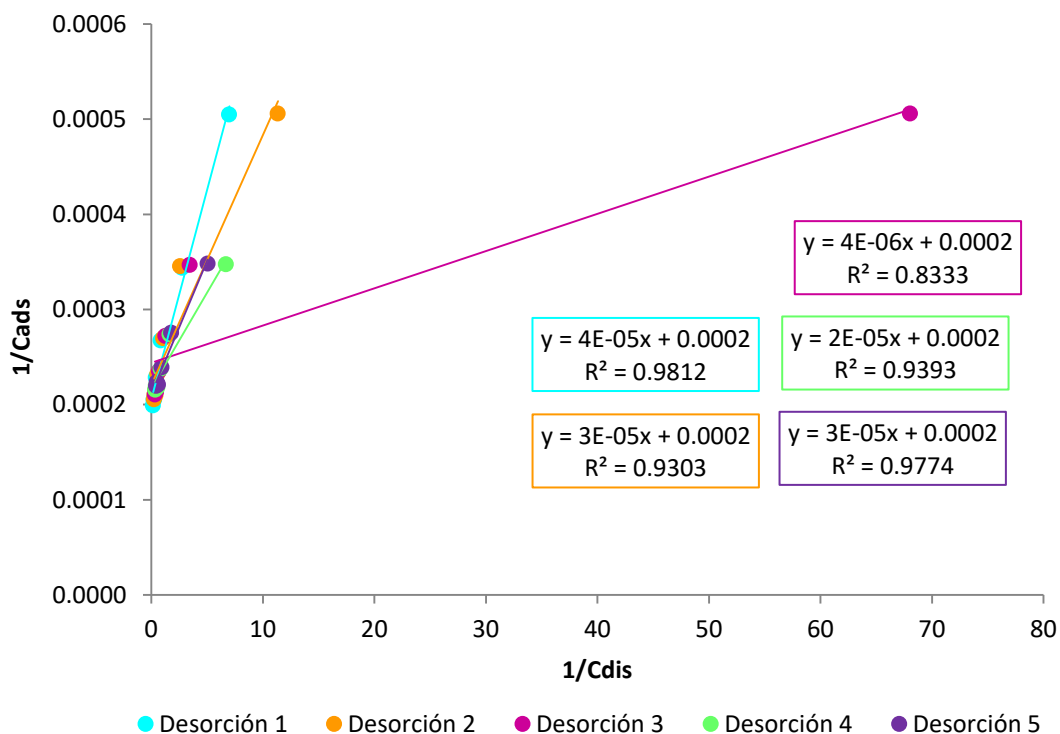


Figura 26. Ajuste de los datos de desorción obtenidos en el cambisol a los modelos de isothermas de Freundlich (a) y Langmuir (b).

Tabla 17. Parámetros de desorción de paraquat en el fluvisol y el cambisol, estimados con base en el modelo de Freundlich.

Suelo	Parámetros de desorción	Ciclo de desorción				
		1	2	3	4	5
Fluvisol	K_{fdes}	3040.2	3238.2	3315.1	3593.4	3481.0
	n	0.22	0.22	0.22	0.15	0.19
	R ²	0.986	0.989	0.987	0.957	0.956
Cambisol	K_{fdes}	3423.7	3624.1	3896.7	3984.7	3986.6
	n	0.24	0.24	0.17	0.17	0.19
	R ²	0.9697	0.9881	0.9803	0.9824	0.9741

K_{fdes} : constante de afinidad Freundlich ($L \cdot kg^{-1}$), n: constante de linealización empírica, R²: coeficiente de correlación.

Para comprender el riesgo de lixiviación del paraquat en las parcelas de estudio a partir de los datos generados en las isothermas de desorción, es necesario contrastar las dosis de fortificación experimentales con las dosis de fortificación alcanzadas en campo bajo las prácticas de manejo implementadas en cada parcela. Como se mencionó anteriormente, en el fluvisol se cultiva limón

persa, una planta perenne cuya manutención requiere del suministro periódico de agua. Dicho suministro se realiza cada mes o mes y medio mediante un sistema de riego rodado. La aplicación de paraquat se realiza después de cada evento de riego, una vez que la maleza ha comenzado a crecer entre los árboles de limón -aproximadamente 4 L de producto comercial por hectárea- alcanzándose una dosis de fortificación en el suelo de 7.8 mg.kg^{-1} (esto suponiendo que el herbicida se incorpora en el primer centímetro de suelo y que se distribuye de manera homogénea en toda la superficie de la parcela). Esta dosis es 252 veces menor que la concentración adsorbida en el primer punto de la isoterma, para el cual se obtuvo un porcentaje de desorción de 0.73% tras 5 ciclos de desorción, por lo que cabe suponer que bajo la dosis de fortificación alcanzada en campo no ocurre la desorción del compuesto y por lo tanto no hay riesgo de lixiviación del herbicida hacia el acuífero. Aun suponiendo que la totalidad del paraquat adicionado en el transcurso de un año permaneciera retenido en el primer centímetro de suelo y presumiendo que no se viese afectado de manera significativa por los procesos de biodegradación y fotodegradación, la dosis de fortificación alcanzada (47 mg.kg^{-1}) sería 42 veces menor que la adsorbida en el primer punto de la isoterma, por lo que tampoco se esperaría la desorción del compuesto.

Por otra parte, en el cambisol se cultiva maíz de temporal y la aplicación de paraquat se realiza en una sola ocasión en el transcurso de un ciclo de cultivo. Se utilizan aproximadamente dos litros de preparación comercial por hectárea alcanzándose una dosis de fortificación en el suelo de 3.5 mg.kg^{-1} . Esta dosis es 561 veces menor que la concentración adsorbida en el primer punto de la isoterma, para el cual se obtuvo un porcentaje de desorción del 0.44% después de transcurridos cinco ciclos de desorción. Con base en lo anterior y considerando la mayor afinidad del paraquat por el cambisol, no se espera la desorción del compuesto en este suelo bajo el manejo implementado en campo y tampoco su movilización hacia el subsuelo.

7.5 Efecto de la vinaza en la adsorción de paraquat

Como se mencionó en la metodología el efecto de la vinaza en la adsorción de paraquat solo se evaluó en el suelo procedente de la parcela de limón (fluvisol), puesto que es en ella donde ocasionalmente son vertidas vinazas crudas a través del riego. Es importante mencionar que no se utilizó la muestra de vinaza original sino una muestra diluida con CaCl_2 (0.01M) por dos razones: 1) que la vinaza en el agua de riego se diluye (se desconoce el grado de dilución) y 2) que la vinaza es una mezcla con abundante materia orgánica disuelta, la cual posee una elevada absorbancia en el espectro UV-Vis y por lo tanto constituye una interferencia en el método de cuantificación del paraquat. Dado que se desconoce el grado de dilución en campo, el único criterio empleado para seleccionar la dilución apropiada, fue que ésta produjese una absorbancia que, sumada a la generada por la presencia de paraquat en el punto de mayor concentración de la isoterma, no superara la máxima obtenida en la curva de calibración del método de cuantificación del compuesto (0.954). Los resultados de las absorbancias obtenidas para cada dilución de vinaza con

CaCl₂ se muestran en la Tabla 18. La dilución seleccionada fue la 1:50 ya que cumplió con el criterio antes mencionado.

Tabla 18. Absorbancias obtenidas para las diferentes diluciones de vinaza probadas.

Dilución vinaza:CaCl ₂	Absorbancia a 394 nm (μ A)
1:5	2.007
1:10	1.059
1:20	0.531
1:30	0.326
1:50	0.179
1:75	0.128
1:100	0.093

7.5.1 Isotermas de adsorción en presencia de vinaza

En la Figura 27 se muestra la isoterma de adsorción de paraquat en presencia de vinaza y se contrasta con la isoterma de adsorción del compuesto en ausencia de vinaza. La isoterma en presencia de vinaza presenta una forma cóncava respecto al eje de las ordenadas y una pendiente inicial pronunciada, por lo que se pueden incluir en la categoría de isotermas tipo H. La reducción de la concentración adsorbida de paraquat a razón del incremento en la concentración inicial del compuesto, sugiere la saturación progresiva de los sitios de adsorción en la fracción sólida del suelo (Limousin *et al.*, 2007).

Asimismo, en las gráficas se aprecia que la aplicación de vinaza no tiene un efecto evidente en la capacidad de adsorción de paraquat a bajas concentraciones iniciales del herbicida, como lo demuestra la semejanza entre las regiones de máxima afinidad de las dos isotermas (Figura 27), o bien la igualdad de los porcentajes de adsorción obtenidos en ausencia y presencia de vinaza por debajo de la segunda concentración inicial más pequeña de la isoterma (75 mg.L⁻¹) (Tabla 19). La vinaza parece producir un efecto favorable aunque no muy significativo a concentraciones iniciales elevadas de paraquat (superiores a los 100 mg.L⁻¹), precisamente en la región de la isoterma donde los sitios de menor afinidad contribuyen de manera más importante a la adsorción. Esto pudiera estar asociado a que incorpora al suelo materia orgánica en suspensión, que al quedar retenida en la matriz sólida del suelo proporciona nuevos sitios para la adsorción del paraquat.

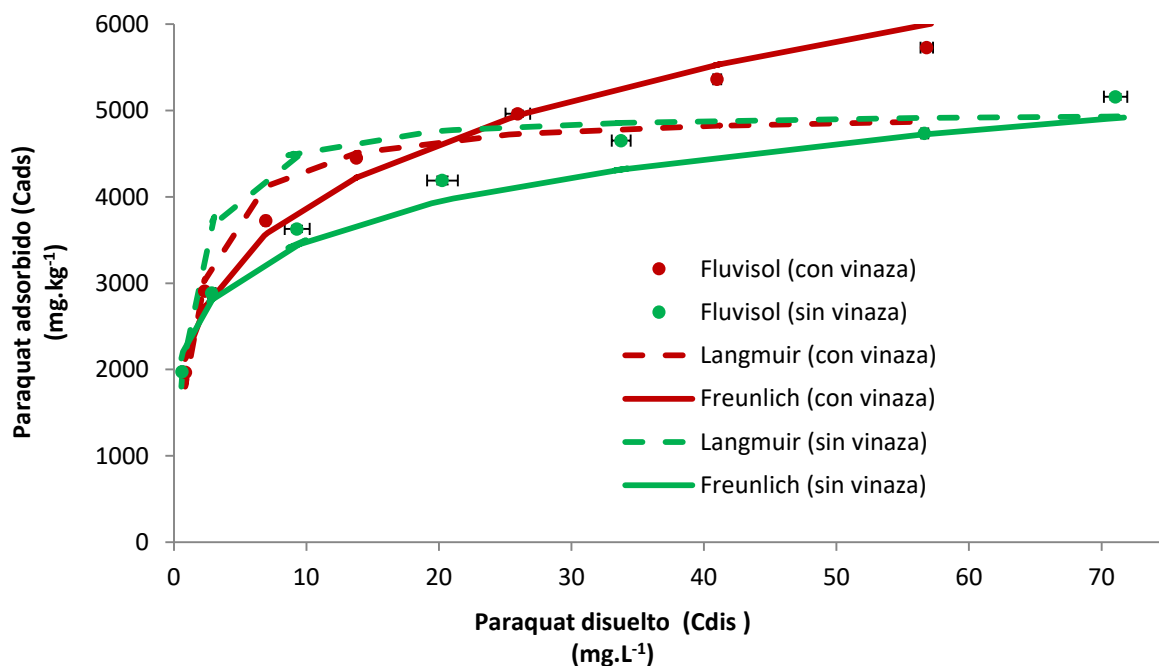


Figura 27. Isotermas de adsorción de paraquat en el fluvisol en presencia (puntos rojos) y ausencia de vinaza (puntos verdes). Las líneas punteadas representan las isotermas reconvertidas de la linealización de Langmuir y las líneas continuas las isotermas reconvertidas de la linealización de Freundlich. Rango de concentraciones evaluadas (C_0): 50, 75, 125, 150, 175 y 200 mg.L^{-1} , tiempo de equilibrio: 2 h, relación suelo-solución: 1:40.

Tabla 19. Adsorción de paraquat en el fluvisol en presencia y ausencia de vinaza para cada una de las 7 concentraciones iniciales evaluadas.

Concentración Inicial de paraquat (mg.L^{-1})	Adsorción en ausencia de vinaza (%)	Adsorción en presencia de vinaza (%)
50	98.8	98.2
75	96.2	96.9
100	90.7	93.1
125	83.8	89.0
150	77.5	82.7
175	67.6	76.6
200	64.5	71.6

En la Figura 28 se presenta el ajuste de los resultados de adsorción en el fluvisol suministrado con vinaza a los modelos empíricos de Freundlich y Langmuir, se observa que los factores de correlación obtenidos con ambos modelos son muy semejantes y satisfactorios, por lo que se

decidió emplear ambos para estimar los parámetros de adsorción de paraquat en el suelo. En Tabla 20 se presentan los parámetros de adsorción estimados con base en dichos modelos y se contrastan con los obtenidos para la adsorción del compuesto en ausencia de vinaza.

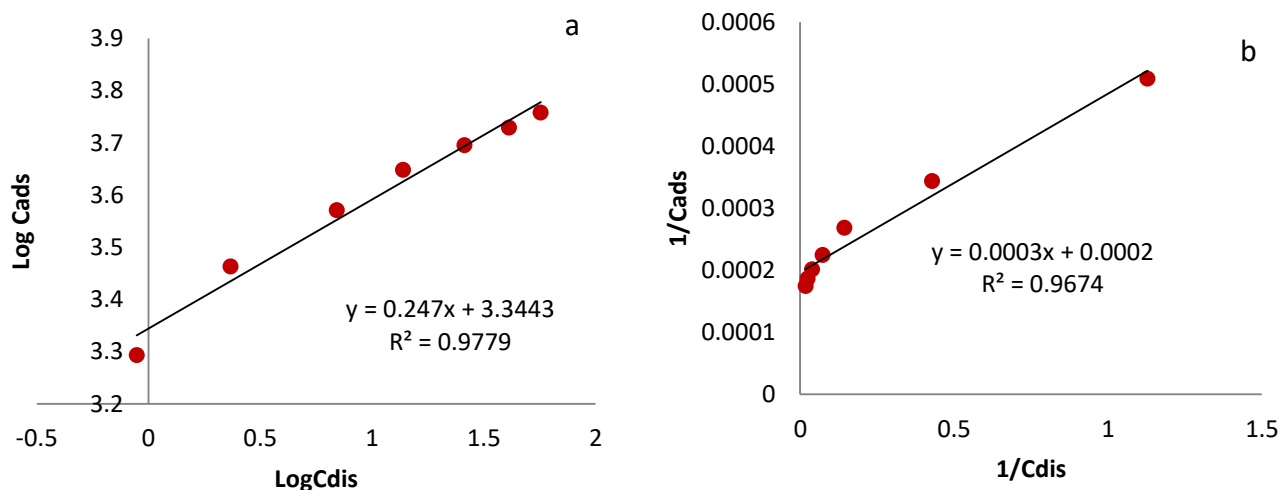


Figura 28. Ajuste de los datos de adsorción obtenidos en el fluvisol adicionado con vinaza a los modelos de isothermas de Freundlich (a) y Langmuir (b).

Tabla 20. Parámetros de adsorción de paraquat en el fluvisol en ausencia y presencia de vinaza, obtenidos con base en los modelos de Langmuir y Freundlich.

Modelo	Parámetros	Fluvisol en presencia de vinaza	Fluvisol en ausencia de vinaza
Langmuir	K_L	0.67	1.00
	Q_{max}	5000	5000
	R^2	0.9674	0.9183
Freundlich	K_f	2209.5	2349.63
	n	0.247	0.173
	R^2	0.9779	0.9869

K_L : coeficiente de adsorción de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$), Q_{max} : máxima capacidad de adsorción del sólido ($mg \cdot kg^{-1}$), R^2 : coeficiente de correlación lineal, K_f : coeficiente de afinidad Freundlich ($L \cdot kg^{-1}$), n : constante de linealización empírica, R^2 : coeficiente de correlación.

En la Tabla 20 se aprecia que la vinaza produce un ligero decremento en las constantes de afinidad del paraquat en el fluvisol, lo que resulta interesante pues revela que, aun cuando aumenta la capacidad de este suelo para adsorber al herbicida, reduce la afinidad con la que el compuesto se retiene en su superficie. Esto pudiera explicarse nuevamente por el hecho de que la materia

orgánica en suspensión aportada por la vinaza, provee al suelo de nuevos sitios de adsorción de baja afinidad en los que la retención del paraquat es mediada por interacciones de naturaleza electrostática. Para corroborar esta hipótesis, se midió la capacidad de intercambio catiónico del fluvisol antes y después de haber sido adicionado con vinaza diluida (1:50) y se observó, tal como se esperaba, que la vinaza produce un ligero incremento en la capacidad de intercambio catiónico del suelo (Tabla 21), es decir, en el número de sitios de adsorción en los que la retención es mediada por atracciones electrostáticas. El hecho de que los datos experimentales de adsorción en el fluvisol con vinaza hayan mostrado un mejor ajuste al modelo de Langmuir que los datos experimentales obtenidos en el fluvisol sin vinaza, nos habla de que, de alguna manera, la vinaza homogeneizó los sitios de adsorción en el suelo, posiblemente al aportar sitios de baja afinidad para la adsorción del compuesto y restringir el acceso a los sitios de alta afinidad dispuestos en la fracción mineral. Por otra parte el hecho de no haber obtenido un incremento en la máxima capacidad de adsorción del suelo (Q_{max}) respecto a la obtenida en fluvisol sin vinaza -parámetro que fue estimado a partir del modelo de Langmuir-, pudo haberse debido a que el número de sitios aportados por la vinaza fue insuficiente para modificar el valor de este parámetro.

Tabla 21. CIC del fluvisol, antes y después de haber sido adicionado con vinaza.

CIC del fluvisol sin vinaza ($\text{cmoles}_c \cdot \text{kg}^{-1}$)	CIC del fluvisol adicionado con vinaza diluida (1:50) ($\text{cmoles}_c \cdot \text{kg}^{-1}$)
19.8	24.7

7.5.2 Isotermas de desorción en presencia de vinaza

La Figura 29, muestra las isotermas de desorción de paraquat en el fluvisol en presencia de vinaza para cada uno de los cinco ciclos de desorción realizados. Las gráficas indican que solo una pequeña cantidad del paraquat adsorbido se libera del suelo y que la masa desorbida se incrementa a medida que aumenta la concentración inicial del compuesto, esta misma tendencia se aprecia en la Tabla 22 donde se presentan desglosados los porcentajes de desorción para cada ciclo y el porcentaje de desorción total para cada punto de concentración de la isoterma. La Figura 29 revela también la existencia de un proceso de histéresis en la desorción que se identifica por la discrepancia o no traslapamiento de las isotermas de adsorción y desorción correspondientes, indicando nuevamente una fuerte retención del paraquat en la matriz sólida del suelo que provoca que el tiempo de desorción del compuesto sea varios órdenes de magnitud superior a su tiempo de adsorción (Müller, *et al.* 2012).

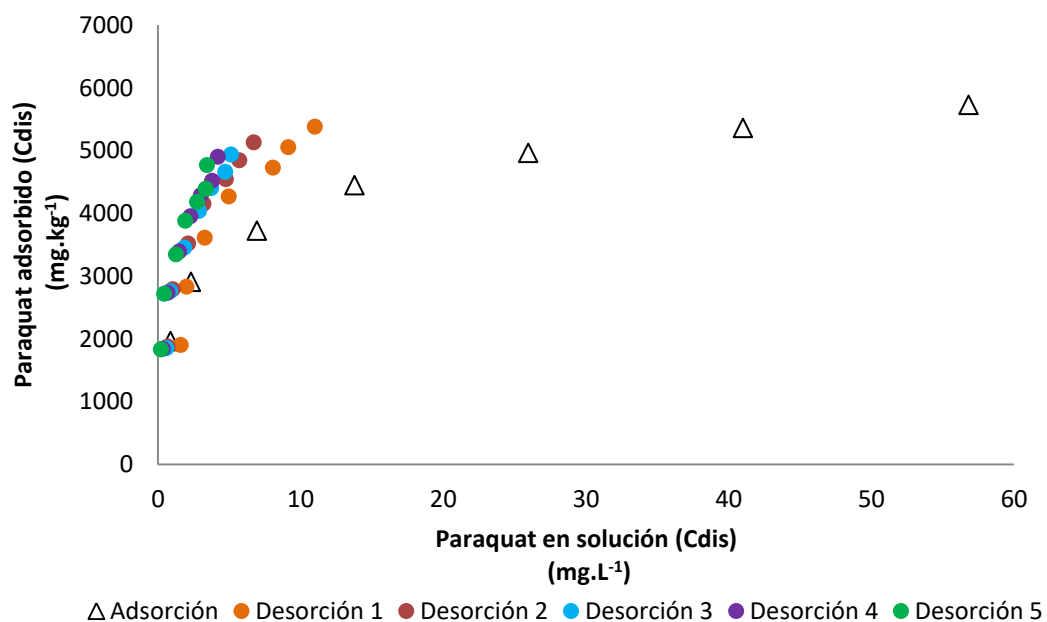


Figura 29. Isothermas de desorción de paraquat en el fluvisol en presencia de vinaza, contrastadas con la isoterma de adsorción respectiva. Rango de concentraciones evaluadas (C_0): 50, 75, 125, 150, 175 y 200 mg.L^{-1} , tiempo de equilibrio: 2 h, relación suelo-solución: 1:40.

Tabla 22. Porcentajes de desorción de paraquat en el fluvisol en presencia de vinaza.

C_0	Cads	Ciclo de desorción					Total desorbido
		1	2	3	4	5	
(mg.L^{-1})	(mg.kg^{-1})	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
50	1964.56	3.2	1.3	1.2	0.7	0.42	6.7
75	2906.77	2.6	1.4	1.2	0.9	0.59	6.5
100	3721.95	3.0	2.5	2.0	1.6	1.43	10.1
125	4448.80	4.0	2.8	2.7	2.2	1.77	12.7
150	4961.94	4.7	3.8	3.1	2.6	2.46	15.7
175	5360.03	5.7	4.2	3.7	3.1	2.83	18.1
200	5727.60	6.1	4.7	3.8	0.7	2.66	16.7

Las isothermas de desorción de paraquat en fluvisol con vinaza se ajustaron a los modelos empíricos de Freundlich y de Langmuir (Figura 30). Para ambos modelos se obtuvieron factores de correlación satisfactorios y muy semejantes entre sí. Los parámetros de desorción en cada ciclo se estimaron a partir de la linealización de los modelos y se muestran en la Tabla 23.

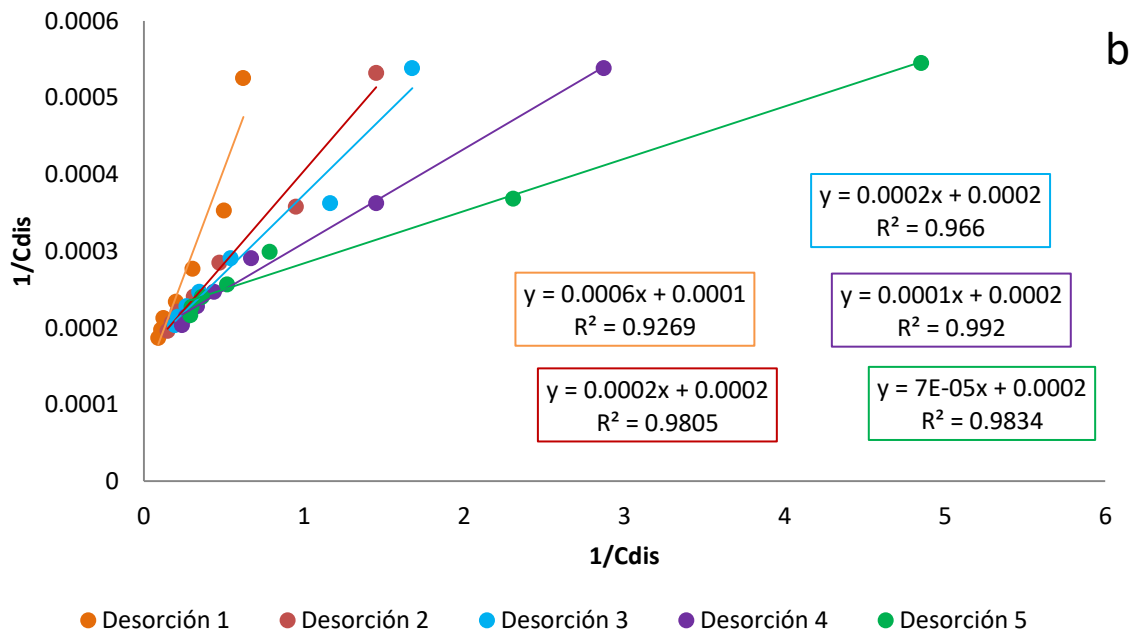
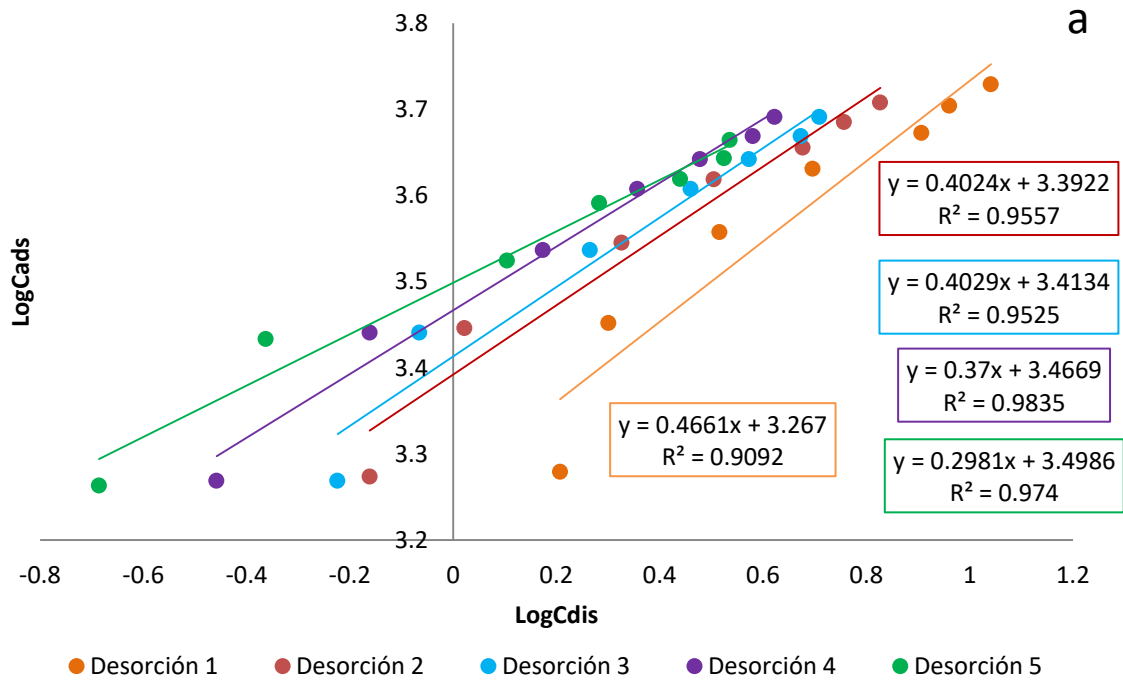


Figura 30. Ajuste de los datos de desorción obtenidos en el fluvisol a los modelos de isothermas de Freundlich (a) y Langmuir (b).

Tabla 23. Parámetros de desorción de paraquat estimados para el fluvisol en ausencia y presencia de vinaza, con base en los modelos de Langmuir y Freundlich.

Suelo	Modelo	Parámetros de desorción	Ciclo de desorción				
			1	2	3	4	5
Fluvisol con vinaza	Langmuir	K_{Ldes}	0.17	1	1	2	2.9
		Q_{max}	10000.00	5000.00	5000.00	5000.00	5000.00
		R^2	0.9269	0.9805	0.966	0.992	0.983
	Freunlich	K_{fdes}	1849.3	2467.2	2590.6	2590.6	2930.2
		n	0.47	0.40	0.40	0.37	0.30
		R^2	0.909	0.956	0.953	0.984	0.974
Fluvisol sin viinaza ¹	Freunlich	K_{fdes}	3040.2	3238.2	3315.1	3593.4	3481.1
		n	0.22	0.22	0.22	0.15	0.19
		R^2	0.986	0.989	0.987	0.957	0.956

K_{Ldes} : coeficiente de adsorción de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$), Q_{max} : máxima capacidad de adsorción del sólido ($mg \cdot kg^{-1}$), R^2 : coeficiente de correlación lineal, K_{fdes} : coeficiente de afinidad Freundlich ($L \cdot kg^{-1}$), n: constante de linealización empírica, R^2 : coeficiente de correlación.

¹Con fines comparativos, se presentan los parámetros de adsorción de paraquat obtenidos en el fluvisol sin vinaza, los cuales se estimaron a partir del modelo de Freundlich.

Al comparar los porcentajes de desorción totales de paraquat en ausencia y presencia de vinaza (Tabla 24) se aprecia que para todas las concentraciones adsorbidas, el porcentaje de desorción fue mayor en presencia de vinaza; asimismo, la Tabla 23 muestra que los coeficientes de afinidad del paraquat en el fluvisol con vinaza fueron menores a los obtenidos en el fluvisol sin vinaza en todos los ciclos de desorción, lo que revela que el suministro de vinaza al suelo incrementó la intensidad del proceso de desorción (Assis *et al.*, 2011). Lo anterior puede tener diversas explicaciones: 1) que la vinaza incorpora al suelo materia orgánica disuelta y en suspensión, portadora de sitios de baja afinidad, de los cuales el paraquat se desorbe fácilmente 2) que una parte de la materia orgánica aportada por la vinaza se libera de la matriz sólida del suelo en cada ciclo de desorción acarreando consigo al herbicida, 3) que la materia orgánica aportada por la vinaza bloquea la superficie de las partículas de suelo restringiendo la interacción del paraquat con los sitios de adsorción de alta afinidad en la fracción mineral y 4) que la materia orgánica y los cationes metálicos polivalentes aportados por la vinaza en cada ciclo de desorción compite con el paraquat por los sitios de adsorción en la fase sólida del suelo desplazándolo del complejo de intercambio (Cox *et al.*, 2000; Pateiro *et al.*, 2009). Para dilucidar los mecanismos que condujeron a los resultados obtenidos en el presente trabajo sería necesario realizar estudios posteriores para evaluar el efecto individual de cada uno de los componentes de la vinaza en la adsorción de paraquat, así como la naturaleza de la interacción que establece la materia orgánica aportada por

la vinaza con la fracción sólida del suelo (atrapamiento físico y/o retención química) y su efecto en la disponibilidad de sitios de adsorción.

El efecto favorable de la vinaza en la desorción de plaguicidas en los suelos ha sido reportada previamente por Matos *et al.* (2015) quienes observaron una mayor extracción de tebutiuron en suelos suministrados con vinaza y la asocian a la gran cantidad de iones introducidos al suelo por este residuo, que suponen entran en competencia con el plaguicida por los sitios de adsorción disponibles.

Por otra parte debe notarse que, contrariamente a lo que ocurre en el proceso de adsorción, el aporte de vinaza produjo diferencias importantes entre los porcentajes de desorción totales obtenidos en los sistemas suelo-vinaza y suelo-CaCl₂, los cuales se redujeron a medida que se incrementó la concentración adsorbida de paraquat. Basta mencionar que para el punto de menor concentración adsorbida en el sistema suelo-vinaza, el porcentaje de desorción es 9 veces mayor que el obtenido en el sistema suelo-CaCl₂ (Tabla 24).

Tabla 24. Comparación de los porcentajes de desorción totales en el fluvisol en ausencia y presencia de vinaza.

C ₀ (mg.L ⁻¹)	Fluvisol en ausencia de vinaza		Fluvisol en presencia de vinaza	
	Cads (mg.kg ⁻¹)	Total desorbido (%)	Cads (mg.kg ⁻¹)	Total desorbido (%)
50	1974.8	0.7	1964.56	6.7
75	2885.3	3.0	2906.77	6.5
100	3628.1	6.2	3721.95	10.1
125	4189.3	9.7	4448.80	12.7
150	4650.0	10.6	4961.94	15.7
175	4734.2	14.9	5360.03	18.1
200	5157.6	13.6	5727.60	16.7

Asimismo, la diferencia entre los valores de K_{fdes} obtenidos en ambos suelos es máxima en el primer ciclo de desorción (1.6 veces menor en el fluvisol con vinaza que en el fluvisol sin vinaza) y se va estrechando en los ciclos de desorción consecutivos (Tabla 23). Esto resulta interesante pues revela que si bien la vinaza no cambia sustancialmente la capacidad del suelo para adsorber paraquat a concentraciones iniciales bajas del compuesto, sí facilita su desorción. Lo anterior puede explicarse por el hecho de que la materia orgánica aportada por la vinaza, al depositarse sobre las partículas de suelo o adsorberse en su superficie, probablemente limita el acceso del paraquat a los sitios de alta afinidad en la fracción sólida, al mismo tiempo que ofrece sitios de

baja afinidad en los que la adsorción del herbicida puede revertirse fácilmente; si a bajas concentraciones iniciales de paraquat la adsorción es controlada preferentemente por sitios de alta afinidad y en presencia de vinaza la accesibilidad a este tiempo de sitios se ve restringida, entonces es previsible encontrar que la diferencia entre los porcentajes de desorción en los sistemas suelo-vinaza y suelo-CaCl₂, así como en los coeficientes de afinidad, sea máxima a bajas concentraciones iniciales del compuesto. Otra explicación posible a la obtención de mayores porcentajes de desorción y menores coeficientes de afinidad a bajas concentraciones iniciales de paraquat en el suelo suministrado con vinaza, es que la materia orgánica en solución y los cationes metálicos polivalentes contenidos en la vinaza, hayan competido con el paraquat por los sitios de adsorción en la fase sólida; si fuese éste el caso también sería previsible una mayor competencia a bajas concentraciones iniciales del compuesto. En relación al efecto de los cationes polivalentes en la adsorción-desorción de paraquat, Gondar *et al.* (2012) observan que la adsorción de paraquat en una muestra de turba disminuye al incrementarse la concentración de Ca²⁺, debido a que este catión metálico compite con el paraquat por los sitios de adsorción activos.

El efecto favorable de la vinaza en la desorción del paraquat del suelo, o dicho de otra forma, su capacidad de incrementar el potencial de lixiviación del herbicida, sobre todo a bajas concentraciones iniciales del compuesto, resulta relevante puesto que en el sitio donde se ubica la parcela de estudio, existe un acuífero somero que -como lo evidencian los rasgos de reductomorfía en el perfil- puede llegar a situarse a escasos 49 cm de la superficie del suelo.

7.6 Experimentos de movilidad

Como se mencionó en la metodología, para evaluar la movilidad del paraquat en los suelos de estudio, se montaron tres columnas empacadas, dos de ellas se prepararon con suelo procedente del horizonte superficial del fluvisol (C1 y C2) y una con suelo proveniente del horizonte superficial del cambisol (C3). Las columnas C1 y C3 fueron irrigadas con una solución reconstituyente de CaCl₂ 0.01 M, mientras que la columna C2 se irrigó con una solución de vinaza diluida con CaCl₂ 0.01 M. La Tabla 7 muestra las condiciones experimentales de cada columna.

En la Figura 31, Figura 32 y Figura 33, se muestran las curvas de elución obtenidas en las columnas 1, 2 y 3 respectivamente. Cada curva representa la variación de la concentración de paraquat en los lixiviados (eje y) contra el tiempo experimental (eje x). Nótese que tanto la concentración como el tiempo están expresados de manera adimensional: la concentración de cada lixiviado (C) como fracción de la concentración del pulso aplicado (C₀), (C/C₀) y el tiempo en forma de volúmenes de poro, es decir como el volumen de cada lixiviado (V) dividido entre el volumen total de poros dentro de la columna (V_p, V_p=V_{total} x humedad volumétrica), (V/V_p). El momento de aplicación del pulso se indica con una línea roja en las tres figuras y corresponde al tiempo 0, mientras que el tiempo medio de elución o centro de masa de la curva se indica con una línea punteada.

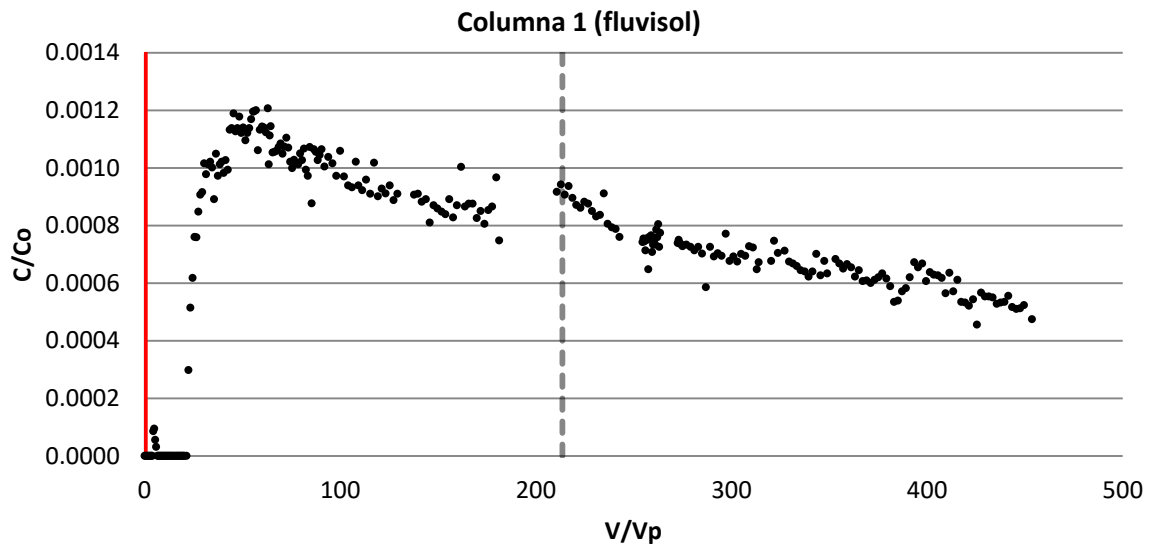


Figura 31. Curva de elución de paraquat en la columna 1 (fluvisol). En el eje x se muestra el tiempo adimensional expresado en volúmenes de poro y en el eje y la concentración adimensional, expresada como fracción de la concentración del pulso. La línea punteada indica el tiempo medio de elución o centro de masa de la curva obtenido por el método de momentos. Concentración del pulso (c_0): 5488 mg.L^{-1} para alcanzar una dosis de fortificación en el suelo de 5000 mg.kg^{-1} . Características del flujo: permanente, saturado, con velocidad (q) de $0.018 \text{ cm.min}^{-1}$.

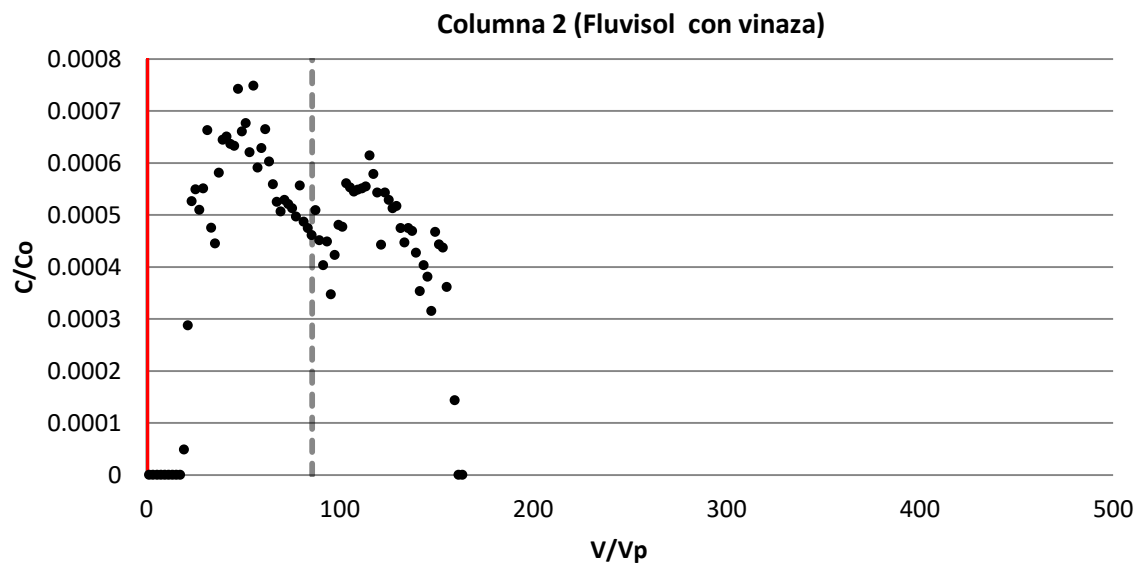


Figura 32. Curva de elución de paraquat en la columna 2 (fluvisol con vinaza). En el eje x se muestra el tiempo adimensional expresado en volúmenes de poro y en el eje y la concentración adimensional, expresada como fracción de la concentración del pulso. La línea punteada indica el tiempo medio de elución o centro de masa de la curva obtenido por el método de momentos. Concentración del pulso (c_o): 6410 mg.L^{-1} para alcanzar una dosis de fortificación en el suelo de 5000 mg.kg^{-1} . Características del flujo: permanente, saturado, con velocidad (q) de $0.018 \text{ cm.min}^{-1}$.

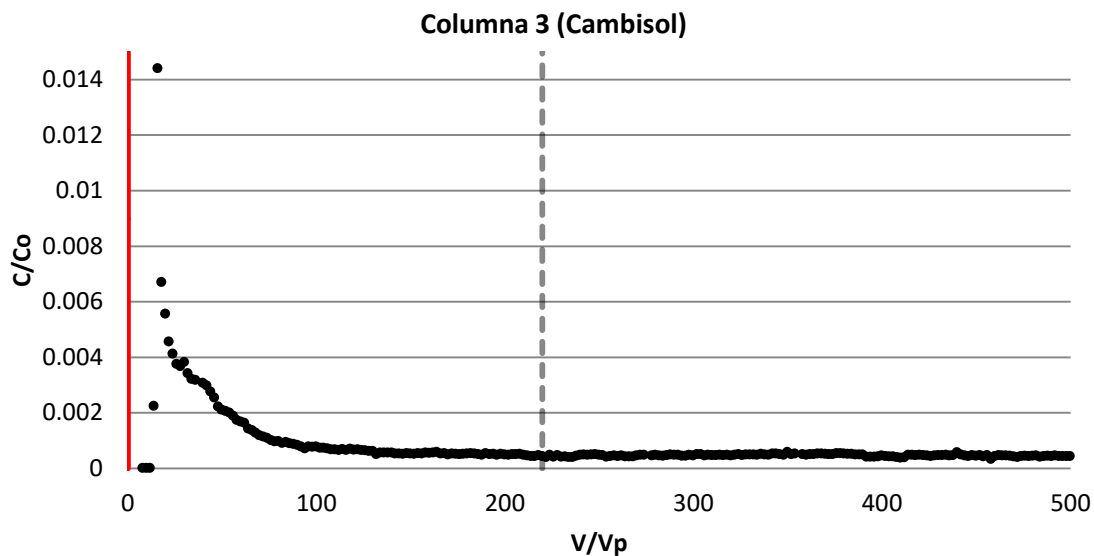


Figura 33. Curva de elución de paraquat en la columna 3 (cambisol). En el eje x se muestra el tiempo adimensional expresado en volúmenes de poro y en el eje y la concentración adimensional, expresada como fracción de la concentración del pulso. La línea punteada indica el tiempo medio de elución o centro de masa de la curva obtenido por el método de momentos. Concentración del pulso (c_o): 6410 mg.L^{-1} para

alcanzar una dosis de fortificación en el suelo de 6138.39 mg.kg¹, Características del flujo: permanente, saturado, con velocidad (q) de 0.018 cm.min⁻¹.

7.6.1 Análisis de las curvas de elución

La Figura 31 muestra la elución de paraquat en la columna 1 (fluvisol). La aplicación del pulso se realizó 20.4 volúmenes de poro después de iniciado el suministro de la solución de CaCl₂ y una vez establecido el régimen de flujo permanente. En la gráfica se aprecia que el paraquat apareció en el lixiviado 22.6 volúmenes de poro (Vp) después de la aplicación del pulso y que el centro de gravedad de la curva (μ'_1) se encuentra 213.6 Vp después del mismo evento, lo que indica la adsorción del herbicida en el suelo (Álvarez y Muñoz, 2005; Raymundo, 2008). Recordemos que la curva descrita por un soluto no reactivo muestra su centro de gravedad un volumen de poro después de la aplicación del soluto, de tal forma que cuanto más se aleja el centro de gravedad a la derecha de dicho valor, mayor es la intensidad de la adsorción del soluto durante el proceso de transporte y menor su movilidad en el suelo (Álvarez y Muñoz, 2005). La gráfica también presenta un coleo hacia la derecha que se prolonga más allá de los 454 volúmenes de poro posteriores a la aplicación del pulso, lo cual es indicio de que el transporte de paraquat en este suelo ocurre en condiciones de no equilibrio, es decir que la adsorción-desorción del herbicida no es un proceso instantáneo sino dependiente del tiempo (Álvarez y Muñoz, 2005). Puesto que el experimento se interrumpió antes de detectar una concentración nula de paraquat en el lixiviado, se desconoce el número preciso de volúmenes de poro que habrían tenido que transcurrir para alcanzar esta condición; un número aproximado se estimó ajustando una regresión lineal al frente de la curva de elución y calculando, mediante la ecuación de la recta de regresión, el valor de x cuando y=0, es decir el número de volúmenes de poro que habrían tenido que pasar por la columna para obtener una concentración de paraquat en el lixiviado igual a 0. El valor aproximado fue de 1100 volúmenes de poro, que equivalen aproximadamente a 122 d.

Las circunstancias que conducen al transporte de un soluto en condiciones de no equilibrio (o al coleo de la curva hacia la derecha), pueden ser dos, de tipo físico y de tipo químico. La primera se refiere a la existencia de dos regiones de agua, una móvil y otra inmóvil, mientras que la segunda se refiere a la existencia de dos o más tipos de sitios de adsorción en la fase sólida (unos en los cuales el equilibrio de adsorción se establece de manera instantánea y otros en los que la adsorción ocurre con una o más cinéticas) (Valochi, 1985). El presente trabajo asume que la condición de no equilibrio en el transporte de paraquat es impuesta únicamente por procesos de naturaleza química (diferentes sitios de adsorción), puesto que al tratarse de columnas empacadas con suelo previamente tamizado, se homogeniza la distribución del tamaño de poros.

La Figura 32 muestra la elución de paraquat en la columna 2 (fluvisol con vinaza), se observa que el herbicida apareció 19.57 volúmenes de poro después de la aplicación del pulso y que el centro de gravedad de la curva (μ'_1) se encuentra 85.6 volúmenes de poro después del mismo evento.

Nuevamente el desplazamiento del centro de gravedad de la curva hacia la derecha, respecto al centro de gravedad que se esperaría observar para un soluto inerte, indica la adsorción del paraquat en el suelo. En este caso el menor desplazamiento hacia la derecha del centro de gravedad de la curva de elución de paraquat respecto al observado en la columna 1, indica que la vinaza, redujo el tiempo de retención del herbicida, es decir que aumentó la movilidad del paraquat durante el proceso de transporte; asimismo, en la Figura 32 se aprecia que la vinaza disminuyó sustancialmente el coleo de la curva hacia la derecha, aproximando la forma de la curva a la de un soluto cuyo transporte ocurre en condiciones de equilibrio. Es decir que de alguna forma la vinaza provocó que el equilibrio de adsorción del paraquat fuese más rápido que en ausencia de vinaza. Este comportamiento posiblemente se deba a que como se explicó en el apartado 6.4, la vinaza provee al suelo con sitios de baja afinidad que resultan más accesibles para el herbicida y en los cuales la adsorción ocurre de manera instantánea en relación al flujo (primordialmente por un mecanismo de intercambio catiónico); si bien este efecto constituye una ventaja en un primer momento, puesto que una mayor cantidad del herbicida permanece retenido, también implica un mayor riesgo de lixiviación del compuesto debido a que el paraquat puede ser liberado de dichos sitios por la incorporación al suelo de otros cationes, o bien por la modificación de la fuerza iónica y pH de la solución, condiciones que se prevé pueden presentarse en la parcela bajo estudio ya que es regada mensualmente con agua de río.

La Figura 33, muestra la elución de paraquat en la columna 3 (cambisol), se aprecia que el herbicida apareció 13.88 volúmenes de poro después de la aplicación del pulso y que el centro de gravedad de la curva (μ'_1) se encuentra 144.8 volúmenes de poro después del mismo evento. El desplazamiento del centro de gravedad de la curva hacia la derecha respecto al que se esperaría para un soluto inerte indica también en este caso la adsorción del paraquat en el suelo. Es importante notar que dicho desplazamiento es menor que el observado en el fluvisol, lo que demuestra que el herbicida es más móvil en este suelo. La gráfica nuevamente presenta un coleo hacia la derecha que se prolonga más allá de 450 volúmenes de poro posteriores a la aplicación del pulso, lo cual es evidencia de que el transporte del paraquat en este suelo, ocurre en condiciones de no equilibrio químico.

7.6.2 Comparación de las curvas de elución

La Figura 34 muestra en un solo gráfico las curvas de elución exhibidas en la Figura 31, Figura 33 y Figura 33. Asimismo las Tabla 25 y Tabla 26 presentan las características de las curvas de elución en términos de los parámetros obtenidos por el método de momentos temporales (Tabla 25) y los parámetros de transporte que se estimaron al sustituir los momentos obtenidos experimentalmente en las ecuaciones que definen los momentos temporales teóricos, derivadas del modelo de transporte unidireccional convectivo-dispersivo para solutos adsorbibles (Tabla 26).

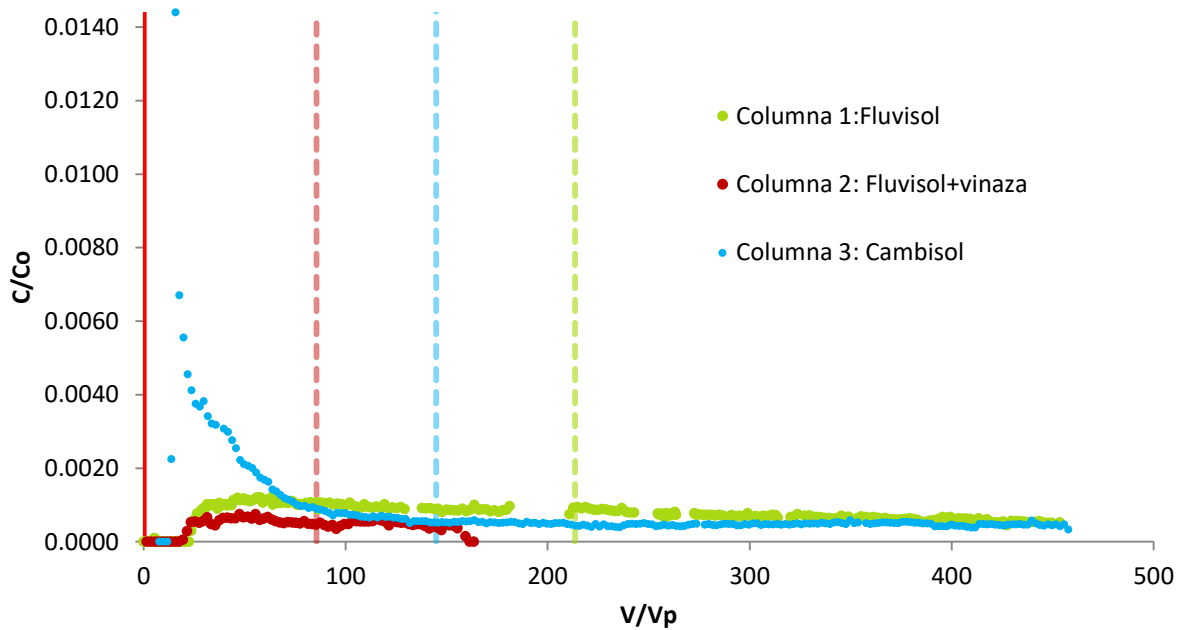


Figura 34. Curvas de elución de paraquat en las columnas 1, 2 y 3. En el eje x se muestra el tiempo adimensional expresado en volúmenes de poro y en el eje y la concentración adimensional, expresada como fracción de la concentración del pulso. Las líneas punteadas indican los tiempos medios de elución obtenidos por el método de momentos.

Tabla 25. Características de las curvas de elución.

Columna	Aparición del paraquat en el lixiviado (Vp después de la aplicación del pulso)	$\frac{C_{max}}{C_o}$	M_0	μ'_1	μ_2	S
1: Fluvisol	22.6	0.0012	0.34	214	14827	0.24
2: Fluvisol con vinaza	19.57	0.00075	0.07	86	1514	0.01
3: Cambisol	13.88	0.0144	0.39	145	18685	0.85

C_{max}/C_o = Concentración máxima en el lixiviado (C_{max}) expresada como fracción de la concentración inicial del pulso (C_o); M_0 =Momento absoluto 0, equivalente a la cantidad total de paraquat eluída de la columna, expresada como fracción de la concentración del pulso; μ'_1 = Primer momento normalizado, equivalente al tiempo medio de elución, o bien al centro de gravedad de la curva de elución; μ_2 = Segundo momento central, equivalente a la varianza o dispersión de los datos respecto al tiempo medio de elución; S =Grado de asimetría de la curva.

Tabla 26. Parámetros de transporte.

Columna	Parámetros de transporte			
	<i>R</i> (adimensional)	<i>P</i> (adimensional)	<i>D</i> (cm ² min ⁻¹)	λ (cm)
1: Fluvisol	214.4	6.2	0.025	1.2
2: Fluvisol con vinaza	84.8	9.5	0.005	6.3
3: Cambisol	143.48	2.21	0.022	0.68

R= factor de retardo, *P*= número de Peclet, *D*= factor de dispersión, λ = dispersividad (cm).

En las tres curvas (Figura 34) se aprecia un incremento paulatino de la concentración saliente de paraquat desde cero hasta un valor máximo (C_{max}/C_0) y la reducción posterior de la concentración del herbicida. Al compararse las concentraciones máximas de paraquat a la salida (C_{max}/C_0) en las columnas 1 (fluvisol) y 2 (fluvisol con vinaza), que se corresponden gráficamente con los picos de las curvas de elución respectivas, se observó que la C_{max}/C_0 de paraquat en la columna 1 (833 veces menor que la concentración del pulso) fue 1.6 veces mayor que la obtenida en la columna 2 (1333 veces menor que la concentración del pulso), lo que indica que la disipación del herbicida en el suelo al que se aplicó vinaza como solución eluyente (C2), fue ligeramente mayor que en el suelo al que solo se aplicó $CaCl_2$ (C1). Al realizar el mismo ejercicio de comparación entre las columnas 1 (fluvisol) y 3 (cambisol) se observó que la concentración máxima de paraquat a la salida en la columna 3 (64 veces menor que la concentración del pulso) fue 12 veces mayor que en la columna 1, lo que indica que la disipación del herbicida en el fluvisol fue mayor que en el cambisol. La disipación del paraquat observada en las tres columnas, se puede atribuir a dos procesos, la dispersión hidrodinámica del herbicida y su retención en la fase sólida del suelo; mientras que los diferentes valores de C_{max}/C_0 obtenidos en cada caso, nos hablan de la diferente magnitud con que ocurrieron dichos procesos.

La dispersión (*D*) es una propiedad hidrofísica del suelo que indica la magnitud del esparcimiento de un soluto en su matriz. En general la dispersión varía con la velocidad del flujo que transporta al soluto a través del medio poroso (a mayor velocidad mayor dispersión), con el diámetro y longitud del medio poroso (a mayor diámetro y longitud mayor dispersión) y con la textura del suelo (la dispersión se incrementa a medida que la textura del suelo es más fina) (Okada *et al.*, 2014; Müller *et al.*, 2012, Prado *et al.*, 2009; Bromly *et al.*, 2007). Cuando se evalúa la dispersión de un soluto reactivo, debe tenerse en cuenta que este parámetro también se ve afectado por las interacciones químicas (adsorción-desorción) que se establecen entre el soluto y el medio por el que transita (a mayor adsorción, menor dispersión). Para poder comparar la dispersión de paraquat entre columnas de diferente longitud, como es el caso de las columnas montadas en este trabajo, es preciso normalizarla con respecto a la longitud de las columnas, obteniéndose así el parámetro de dispersividad, λ (una medida de la dispersividad de un soluto normalizada a la longitud del medio

por el que transita). En el presente trabajo la dispersividad se calculó mediante la fórmula $\lambda = \frac{P}{L}$, la cual se deriva del método de momentos temporales, donde P se estima a partir del factor de retardo, como se muestra en la ecuación 42. En la Tabla 26 se aprecia que el valor de λ en el cambisol (0.68 cm) es más pequeño que en el fluvisol (1.2 cm), lo cual puede tener diversas causas 1) que el fluvisol contiene 14.8% más arcilla que el cambisol y como lo refiere la literatura, la dispersividad se incrementa al aumentar el contenido de arcilla en el suelo (Bromly *et al.*, 2007; Okada *et al.*, 2014); 2) que la afinidad del fluvisol por el paraquat es menor que la afinidad del cambisol por el herbicida, como lo demuestran los coeficientes de afinidad obtenidos en los ensayos de adsorción realizados en este trabajo, lo que supone una menor adsorción y mayor movilidad del paraquat en este suelo.

Por otra parte la dispersividad estimada para la columna 2 (fluvisol con vinaza) resultó 5 veces menor que la obtenida en la columna 1 (fluvisol); en este caso los distintos valores de λ no pueden atribuirse a diferencias texturales ni estructurales puesto que ambas columnas fueron empacadas con el mismo suelo (fluvisol), además de que las dos se sometieron a la misma velocidad de flujo ($0.019 \text{ cm min}^{-1}$). La mayor dispersividad observada en el fluvisol suministrado con vinaza, puede atribuirse a dos posibles causas: 1) que la vinaza haya modificado la distribución del tamaño de poros del suelo al aportar sólidos en suspensión (disminuyendo la proporción total de microporos e incrementando la proporción total de macroporos) y 2) que la vinaza haya suministrado materia orgánica en solución, la cual pudo adsorber una parte del paraquat y facilitar su migración a través de la matriz edáfica. Es importante mencionar que existen evidencias previas de que la vinaza produce cambios en las propiedades físicas del suelo, por ejemplo Tejada y González (2005) observaron que el suministro de vinazas crudas al suelo, provoca la desestabilización de su estructura a largo plazo, debido a que éstas contienen grandes cantidades de cationes monovalentes (particularmente sodio) y ácidos fúlvicos que provocan la dispersión de las arcillas.

Respecto al retardo -una medida del efecto que tiene el proceso de adsorción en la movilidad del soluto a través de la matriz porosa del suelo- se obtuvieron valores positivos y mucho mayores a 1 en las tres columnas evaluadas, lo que da cuenta de la fuerte restricción que ejerce el proceso de adsorción en la movilidad del paraquat en los suelos. La Tabla 26 muestra que la migración del compuesto resultó 213, 85 y 144 veces más lenta que la migración del agua en las columnas 1, 2 y 3 respectivamente. Al comparar los valores de retardo entre columnas, se observó que la restricción de la movilidad del paraquat, fue 1.5 veces mayor en la columna 1 (fluvisol) que en la columna 3 (cambisol), lo que indica una mayor afinidad del fluvisol por el compuesto; de ahí que el porcentaje de paraquat retenido en este suelo (66%) fuese superior al obtenido en el cambisol (61%) (Tabla 27). Es importante mencionar que la mayor afinidad del fluvisol por el paraquat, observada en los experimentos de transporte en columnas (mayor R), debió haberse correspondido con la obtención de una mayor constante de adsorción de Freundlich en el experimento de adsorción en batch para este suelo; sin embargo ocurrió precisamente lo

contrario: el fluvisol presentó un valor de retardo superior al cambisol y al mismo tiempo un valor más pequeño de K_f (1.2 veces menor). La discrepancia observada entre los coeficientes de afinidad y los valores de retardo obtenidos en ambos suelos, puede explicarse por el hecho de que el proceso de adsorción se ve afectado por diferentes variables según sea el experimento que se utilice para estudiarlo (columnas o batch) (Prado y Duwig, 2006); con los experimentos en columnas se evalúa el proceso de adsorción de uno o más solutos en el suelo bajo la influencia de un proceso de transporte de masa, promovido por el flujo del agua que ocurre de manera simultánea a través de la red porosa del suelo; de tal forma que en este tipo de experimentos los atributos físicos del suelo que posibilitan el flujo del agua afectan de manera importante la adsorción; mientras que en los ensayos de adsorción en batch (estáticos) se evalúa la capacidad de adsorción del suelo debida exclusivamente a sus características químicas. Asimismo debe tenerse en cuenta que en los experimentos de adsorción en batch se garantiza que el tiempo de contacto entre el soluto y el suelo sea el suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción, forzando de esta manera que el soluto visite todos los sitios de adsorción disponibles en el suelo; en cambio, en los experimentos de transporte en columnas el tiempo de contacto entre el soluto y el suelo suele ser menor al necesario para que se alcance el equilibrio de adsorción.

Por último, otra de las variables experimentales que pudo haber provocado discrepancias en los coeficientes de adsorción y los factores de retardo, es la diferente relación suelo-solución que se estableció en ambos tipos de experimentos; mientras que en el experimento de adsorción en batch se eligió una relación suelo solución muy amplia (1:40), en los experimentos de transporte en columnas la relación suelo-solución fue muy estrecha (probablemente cercana a la unidad, teniendo en cuenta que la porosidad es casi del 50% en ambos suelos). Con base en lo anterior se puede afirmar que la diferencia en las condiciones experimentales entre ambas pruebas, explican las discrepancias observadas entre los coeficientes de afinidad obtenidos mediante los experimentos de adsorción en lote y los factores de retardo obtenidos en los experimentos de transporte en columnas.

Por otra parte al comparar los valores de R entre las columnas 1 (fluvisol) y 2 (fluvisol con vinaza), se observó que este parámetro fue 2.5 veces mayor en el fluvisol al que se aplicó CaCl_2 como eluyente ($R=214$) que en el fluvisol al que se suministró vinaza ($R=85$). Si nos basáramos en el retardo, podríamos afirmar que la vinaza redujo de manera importante la restricción impuesta por el proceso de adsorción al movimiento del paraquat en este suelo, sin embargo el porcentaje de adsorción y el coeficiente de afinidad obtenidos en el fluvisol con vinaza en los experimentos de adsorción en lote indican lo contrario: que la vinaza incrementó la afinidad del suelo por el herbicida y contribuyó a la retención de una masa mayor de paraquat en su fase sólida. Es decir que aun cuando el fluvisol con vinaza mostró el mayor porcentaje de adsorción de paraquat (93%) y un valor de K_f ligeramente superior al fluvisol sin vinaza, también presentó el valor más pequeño de retardo. Estos resultados demuestran que aun cuando la vinaza promovió la adsorción de una

mayor masa de paraquat en el suelo como se puede apreciar en la Tabla 27, también apresuró la desorción y movilidad de la fracción de paraquat fácilmente desorbible. Esto último pudiera estar asociado a que los cationes metálicos polivalentes y la materia orgánica disuelta aportada por la vinaza, compitieron con el paraquat por los sitios de adsorción en la fase sólida del suelo, o bien, a que la materia orgánica disuelta suministrada con la vinaza facilitó el transporte del herbicida al funcionar como un acarreador.

Tabla 27. Balance de masas.

Columna	Masa aplicada	Dosis de fortificación alcanzada	Masa eluída	Porcentaje lixiviado de la dosis aplicada	Porcentaje retenido ¹
	mg	mg.kg ⁻¹	mg	%	%
1: Fluvisol	125.2	5000	43.82	34	66
2: Fluvisol con vinaza	21.7	5000	1.52	7	93
3: Cambisol	29.5	6138	11.55	39	61

¹Los porcentajes de paraquat retenido se estimaron restando la masa total lixiviada -expresada como fracción de la concentración inicial del pulso (M_0)- a la cantidad inicial de paraquat suministrada con el pulso y multiplicando el resultado por 100.

Por último, el valor de “S”, parámetro adimensional que expresa el grado de asimetría de las curvas de elución (Tabla 26) resultó positivo en las tres columnas. Esto refleja una distribución asimétrica de las concentraciones de paraquat en los lixiviados, que se manifiesta en el alargamiento de las gráficas a la derecha (Kamra, *et al.*, 2001). Como se mencionó anteriormente este fenómeno de alargamiento a la derecha se presenta cuando el transporte de un compuesto ocurre en condiciones de no equilibrio. En este caso se presume que la causa del transporte de paraquat en condiciones de no equilibrio se debe a que en los suelos existen sitios con diferente afinidad por el compuesto: sitios de baja afinidad en los que la adsorción-desorción ocurre de manera instantánea en relación al flujo (posiblemente por un mecanismo de intercambio catiónico) y sitios de alta afinidad en los que la adsorción-desorción de paraquat es más lenta (dependiente del tiempo) (Shariff, 2009). Estos resultados concuerdan con la histéresis observada en los ensayos de adsorción-desorción en lote, que como se refirió anteriormente, es un fenómeno característico de compuestos que son fuertemente retenidos en la fase sólida del suelo por mecanismos de quimiosorción y cuyo tiempo de desorción es varios órdenes de magnitud mayor al requerido para su adsorción (Kan, *et al.*, 1994; Cheng, 1990). Es interesante notar que el valor de S fue 3.5 veces menor en la columna 1 que en la columna 3 (Tabla 25), lo que pudiera estar asociado a que el paraquat quedó retenido con más fuerza en el cambisol dificultándose su liberación a la solución. Por otra parte el mismo parámetro resultó ser 24 veces menor en el fluvisol suministrado con vinaza que en el fluvisol al que se aplicó CaCl₂ como solución eluyente lo

que pudiera explicarse por el hecho de que la materia orgánica contenida en la vinaza aportó al suelo adsorción de baja afinidad favoreciendo de esta manera la adsorción-desorción instantánea del compuesto y reduciendo así la asimetría de la curva.

8. Conclusiones

- Los resultados de los experimentos de adsorción-desorción en lote, demuestran que la afinidad del paraquat por los suelos estudiados (cambisol y fluvisol) es elevada, por lo que no existe riesgo de lixiviación del herbicida. Asimismo revelan que el intercambio catiónico no es el principal mecanismo mediador de la retención del compuesto en la fracción sólida del suelo y que otro tipo de interacciones (posiblemente naturaleza específica) son responsables de su adsorción.
- La mayor adsorción de paraquat observada en el cambisol pudiera deberse a dos posibles causas: 1) que las arcillas que contiene este suelo pese a encontrarse en menor cantidad que en el fluvisol, presenten una mayor superficie específica, así como una mayor afinidad por el compuesto, 2) que el mayor contenido de materia orgánica presente en el cambisol facilitó la adsorción de paraquat en la fracción mineral del suelo, 3) que el mayor contenido de óxidos de Fe presentes en el fluvisol –cuya carga debe ser positiva dado el pH prevaleciente en ambos suelos- afectó negativamente la adsorción de paraquat en el fluvisol, al ejercer un efecto repulsivo sobre el compuesto. Un análisis preciso de los mecanismos y componentes del suelo responsables de la mayor adsorción de paraquat en el cambisol, requiere de una caracterización exhaustiva de las fracciones mineral y orgánica de los suelos estudiados, así como de la realización de experimentos de adsorción posteriores.
- La vinaza aplicada al fluvisol incrementó la capacidad de adsorción de paraquat, y al mismo tiempo redujo la afinidad del suelo por el herbicida, lo que posiblemente se deba a que incorporó al suelo materia orgánica en suspensión portadora sitios de adsorción de baja afinidad, como lo sugiere la mayor CIC obtenida en el fluvisol suministrado con esta agua residual. Asimismo aumentó la intensidad del proceso de desorción del compuesto, sobre todo a bajas concentraciones iniciales, resultado que presupone un mayor riesgo de contaminación del subsuelo en la parcela cultivada con limón teniendo en cuenta las condiciones de manejo prevalecientes en el sitio (elevada frecuencia de aplicación del herbicida y riego por inundación). Esto resulta importante dada la presencia de un acuífero somero (situado a escasos 49 cm de la superficie del suelo) en el sitio donde yace el fluvisol.
- Las curvas de elución obtenidas a partir de los experimentos de transporte en columnas, demuestran que el movimiento de paraquat en los suelos ocurrió en condiciones de no equilibrio químico, lo que se asoció a la fuerte restricción sobre la movilidad del compuesto que impone el proceso de adsorción en los suelos estudiados.

- Los experimentos de transporte en columnas mostraron que la dispersión del paraquat en condiciones de saturación y bajo régimen de flujo permanente, es mayor en el fluvisol que en el cambisol, lo que pudiera deberse al hecho de que el cambisol posee un menor contenido de arcilla, así como una mayor afinidad por el herbicida (como lo demuestran el mayor coeficiente de adsorción de paraquat obtenido en este suelo a partir de los ensayos de adsorción en lote) lo que restringe su esparcimiento en la matriz edáfica.
- Bajo las condiciones impuestas en los experimentos de transporte en columnas empacadas de suelo (flujo permanente saturado de agua) que se presumen más cercanas a las condiciones reales existentes en campo, la disipación del paraquat en el fluvisol resultó mayor que en el cambisol, pese a que los experimentos en batch demostraron que el cambisol posee una mayor afinidad por el herbicida. Esto se debió posiblemente a que aún dada la menor dispersión del paraquat en el cambisol, el tiempo de residencia del agua en el suelo fue menor al necesario para que se estableciera el equilibrio de adsorción en este suelo, lo que posiblemente dificultó la penetración del herbicida hacia los sitios de alta afinidad dispuestos en su fracción mineral.
- La condición de no equilibrio químico en el transporte fue menos marcada en el fluvisol adicionado con vinaza que en el fluvisol no suministrado con vinaza, lo que permite suponer que la vinaza aportó al suelo sitios donde el proceso de adsorción-desorción ocurre de manera instantánea, como lo constata el incremento de la CIC en el suelo suministrado con este residuo líquido.
- Si bien la vinaza favoreció la retención de una mayor masa de paraquat en el suelo también promovió una desorción más rápida de la fracción desorbible del herbicida, reduciendo así el tiempo de residencia en el suelo de dicha fracción, lo que demanda una mayor atención en las dosis y frecuencia de aplicación del herbicida en los sitios suministrados con esta agua residual.

9. Bibliografía

- Alan, E. y Martínez, M., 2010. **Vegetación y uso de suelo.** En Atlas del patrimonio natural, histórico y cultura de Veracruz, Florescano, E. y Ortiz, J. (Coords.) Universidad Veracruzana, México, pp 203-226.
- Albert, L., 2005. **Panorama de los plaguicidas en México.** 7° Congreso de Actualización en Toxicología Clínica. *Revista de Toxicología* [en Línea]. Disponible en: <http://www.sertox.com.ar/retel/default.htm>.
- Albert, L., 1997. **Introducción a la toxicología ambiental.** Centro Panamericano de Ecología y Salud, División de Salud Ambiental, México. OMS y OPS. Pp. 360-380.
- Albert, L. y Loera, G., 2005. **Química y Ecotoxicología de los Insecticidas.** En: Botello, A. V., Rendón von Osten, J., Gold-Bouchot, G. Argáz-Hernández, C. (Eds.). Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias. 2ª Edición. Univ. Autón. De Campeche, Univ. Nal. Autón. De México, Instituto Nacional de Ecología. Pp. 177-190.
- Alletto, L., Coquet, Y., Benoit, P. Heddadj, D. y Barriuso, E., 2010. **Management effects on pesticide fate in soils, a review.** *Agronomy for Sustainable Development*, 30:367-400.
- Álvarez, B.J. y Muñoz, C.R., 2005. **Soil-water-solute process characterization.** CRC Press. Florida, EUA. 778 p.
- Aikpokpodion P., Omotoso, S. M. y Ololade, I. A., 2015. **Sorption and Infiltration Potential of a Cationic Herbicide (Paraquat) in Three Cocoa Growing Soils in Nigeria.** *British Journal of Applied Science & Technology*, 6(1):62-76.
- Amondham, W., Parkpian, P., Polprasert, C., De Laune R. D. y Jugsujinda, A., 2006. **Paraquat Adsorption, Degradation, and Remobilization in Tropical Soils of Tailand.** *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 41: 485-507.
- Andreu, V. y Picó Y., 2004. **Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison methods.** *Trends in Analytical Chemistry*, 23(10-11): 772-789.
- AMIFAC (Asociación Mexicana de la Industria Fitosanitaria), 2012. **Informe anual.** México, 22 p.
- Arata, A., 1984. **El uso de plaguicidas en la agricultura y la salud pública. El punto de vista de la ecología humana.** *Folia Entomología Mexicana* 59:139-185.
- Assis, E. C., Silva, A. A., Barbosa, L. C., Queiroz, M.E. L.R., D'Antonio, L. y Cruz, L. S., 2011. **Sorption and Desorption of Pircloram in Soils under Pastures in Brazil.** *Planta Daninha*, 29(4):893-899.
- Bhandari, A. y Lesan, M. H., 2003. **Isotherms for atrazine desorption from tow Surface soils.** *Environmental Engineering Sciencie*, 20(3):257-263.
- Barriuso, E., Houot, S. y Serra-Wittling, C., 1997. **Influence of compost addition to soil on the behavior of herbicides.** *Pesticides Science*, 49:65-75.
- Bautista, Z. F. y Durán B. M. del C., 1998. **Análisis del beneficio y riesgo potenciales de la aplicación al suelo de vinazas crudas y tratadas biológicamente.** *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 14(1):13-19.

- Bejarano, G., 2002. **La Espiral del Veneno, Guía crítica ciudadana sobre plaguicidas**. RAPAM, México, 226 p.
- Beltrán, J., Hernández, F y Morel, I., 1995. **Estudios de adsorción de plaguicidas en suelos mediante experiencias en batch**. En: J. M. Gonzalo, I. Antigüedad (Eds.), *Avances en la Investigación en Zona No Saturada*, pp. 257-268. Sev. Pub. Gobierno Vasco.Vitoria.
- Bower, C. A., Reiteamer, R. F. y Fireman, 1952. **Exchangeable cation analysis of saline and alkaline soil**. *Soil Science*, 73:257-261.
- Bleam, F. W., 2012. **Soil and environmental chemistry**. Ed. Academic Press, USA, pp. 371-386.
- Bronick, C. J., y Lal, R., 2005. **Soil structure and management: a review**. *Geoderma* 124: 3-22
- Bromyl, M.,Hinz, C y Aylmore, L. A. G. **Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns**. *European Journal of Soil Science*, 58: 293-301.
- Burauel, P. y Baßmann, F., 2005. **Soils as filter and buffer for pesticides-experimental concepts to understand soil functions**. *Environmental Pollution*, 133: 11-16.
- Burns, R. G. y Audus, L. J., 1970. **Distribution and breakdown of paraquat in soil**. *Weed Research*, 10: 49-58.
- Casasola D., 2013. **Sorción, degradación y lixiviación de ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) en dos suelos de tabasco**. Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F., México.
- CEIEG (Comité Estatal de Información Estadística y Geográfica del estado de Veracruz), 2015. **Cuadernillos Municipales 2015** [En línea]. Disponible en: <http://ceieg.veracruz.gob.mx/cuadernillos-municipales-2015/>
- CEIEG (Comité Estatal de Información Estadística y Geográfica del estado de Veracruz), 2013a. **Cuadernillos Municipales de Veracruz, Carrillo Puerto** [En línea]. Disponible en: <http://ceieg.veracruz.gob.mx/cuadernillos-municipales-de-veracruz-2013/>.
- CEIEG (Comité Estatal de Información Estadística y Geográfica del estado de Veracruz), 2013b. **Cuadernillos Municipales de Veracruz, Cuitláhuac** [En línea]. Disponible en: <http://ceieg.veracruz.gob.mx/cuadernillos-municipales-de-veracruz-2013/>.
- Chapman, H. D., 1965. **Cation exchange capacity**. En: Black, C. A. (ed.), *Methods of analysis*. Part 2. American Society of Agronomy Madison, Wisconsin. pp. 891-901.
- Cheng, H., 1990. **Pesticides in the Soil Environment-An Overview**. En: Cheng, H., Bailey, G., Green, R. y Spencer, W. (Eds.). *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*. SSSA, Book Series 2, Wisconsin, USA. 530 p.
- Chiou, T. C., 2002. **Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems**. Ed. John Wiley & Sons, EEUU, 274 p.
- CICOPLAFEST (Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas), 2004. **Catálogo de Plaguicidas** [En línea]. Fecha de consulta: 4 de septiembre de 2013. Disponible en: <http://www.cofepris.gob.mx/AZ/Paginas/Plaguicidas%20y%20Fertilizantes/CatalogoPlaguicidas.aspx>.

- Clavet, R., 1989. **Adsorption of organic chemicals in soils.** *Environmental Health Perspectives*, 83:145-177.
- CONABIO (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad), 2000a. **Carta Climática digital, escala 1:250,000.** México.
- CONABIO (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad), 2000b. **Carta Edafológica digital, escala 1:250,000.** México.
- CONABIO (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad), 2000c. **Carta Geológica digital, escala 1:250,000.** México.
- CONAGUA (Comisión Nacional del Agua), 2014. Ley Federal de Derechos, Disposiciones Aplicables en Materia de Aguas Nacionales 2014. SEMARNAT, 94 p.
- COFEPRIS (Comisión Federal para la Prevención contra Riesgos Sanitarios), 2002. **Primer Diagnóstico Nacional de Salud Ambiental y Ocupacional.** México, 68 p.
- Cotler, H. (Coord.), 2010. **Las cuencas hidrográficas de México: Diagnóstico y Priorización.** Instituto Nacional de Ecología, SEMARNAT, Fundación Gonzalo Río Arronte I.A.P., México D.F., pp. 104-107.
- DEMEAU (Demonstration of promising technologies to address emerging pollutants in water and waste water), 2012. **Guidelining protocol for soil-column experiments assessing fate and transport of trace organics** (en línea). Disponible en: <http://demeau-fp7.eu/sites/files/D123a%20Guidelines%20Column%20experiments.pdf>.
- EC (Comisión Europea) 2003. **Review report for the active substance paraquat. SANCO/10382/2002-fnal. 3 October, 2003.** Health & Consumer Protection Directorate-General, European Commission (en línea). Disponible en: http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list_paraquat.pdf.
- Evangelou, V. P., 1998. **Environmental soil and water chemistry principles and applications.** Ed. Jhon Wiley & Sons, Inc, Canadá, pp.178-186.
- Eisler R., 1990. **Paraquat Hazards to Fish, Wildlife, And Invertebrates: A Synoptic Review.** U. S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service. Washington, USA. Biological Report 85(1.22), 28 pp.
- Flores, D. L. y Alcalá, M. R., 2010. **Manual de procedimientos analíticos, física de suelos.** Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, 56 p.
- FAO, 2013. **El estado de la inseguridad alimentaria en el mundo, Resumen.** Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. 4 p. Disponible en: <http://www.fao.org/publications/sofi/2013/es/>.
- FAO, 2008. FAO specifications and evaluations for agricultural pesticides. Paraquat dichloride 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridilum dichloride. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome. Disponible en: www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticids/Specs/Paraquat08.pdf
- FAO, 1996. **Manejo de malezas en países en desarrollo. Producción y protección vegetal,** No 12, pp. 193-240.

- FAOSTAT (División estadística de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), 2016. Disponible en: <http://faostat.fao.org/site/423/DesktopDefault.aspx?PageID=423#ancor>.
- FAOSTAT (División estadística de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), 2013. Disponible en: <http://faostat.fao.org/site/423/DesktopDefault.aspx?PageID=423#ancor>.
- Gabriels, D., Lobo, D. y Pulido, M., 2011. **Métodos para determinar la conductividad hidráulica saturada y no saturada de los suelos.** *Venesuelos* 14:7-22.
- Gao, J., Wang, Y., Gao, B., Wu, L. y Chen, H., 2012. **Environmental Fate and Transport of Pesticides.** En: Rathore, H. y Nollet, L. (Eds.). *Pesticides Evaluation of Environmental Pollution.* CRC Press. USA. Pp. 29-45.
- Gavrilescu, M., 2005. **Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation.** *Engineering in Life Sciences*, 5(6):497-526.
- Goldberg, S., 1995. **Adsorption models incorporated into chemical equilibrium models.** En: Loeppert, A., Schwab, P. (Eds.), 1995. *Chemical equilibrium and reaction models.* SSSA Special publication, No. 42. , USA, pp. 75-95.
- Gondar, D., López, R., Antelo, J., Fiol, S. y Arce, F., 2012. **Adsorption of paraquat on soil organic matter: Effect of exchangeable cations and dissolved organic carbon.** *Journal of Hazardous Materials*, 235-236:218-223.
- González-Márquez, L. C., 2005. **Migración de herbicidas (atrazina y 2-4-D) en un suelo del distrito de Riego 063, Guasave, Sinaloa.** Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental, UNAM, México.
- González-Márquez, L.C. y Hansen A. 2009. **Adsorción y mineralización de atrazina y relación con parámetros de suelos del Distrito DR 063 Guasave, Sinaloa.** *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26(3):587-599.
- González-Márquez. L. C. y Hansen M. A., 2009. **Efecto de la salinidad en la adsorción de un herbicida e suelos agrícolas.** *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 30(2):191-199.
- Hernández-Antonio y Hansen, A., 2011. **Uso de plaguicidas en dos zonas Agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos.** *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 27(2):115-127.
- Hernández, V. J., 2008. **Lixiviación de atrazina en un vertisol del bajío de Guanajuato,** México. Tesis de Maestría, Colegio de Postgraduados, Texcoco, Estado de México, 76 p.
- Hernández-Romero, H., Tovilla, H. C., Malo, E. y Bello, M. R., 2004. **Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern Mexico.** *Marine Pollution Bulletin*, 48:1130-1141.
- Hillel, D., 1998. **Environmental Soil Physics.** Ed. Academic Press, San Diego, E.U. A., 771 p.
- Iglesias, A., López, R., Gondar, D., Antelo, J., Fiol, S., Arce, F., 2010. **Adsorption of paraquat on goethite and humic acid-coated goethite.** *Journal of Hazardous Materials*, 183: 664-668.
- Iglesias, A., López, R., Gondar, D., Antelo, J., Fiol, S., Arce, F., 2009. **Effect of pH and ionic strength on the binding of paraquat and MCPA by soil fulvic and humic acid.** *Chemosphere*, 76:107-133.

- INEGI, 2014. **Simulador de Flujos de agua en Cuencas Hidrográficas, SIATL Versión 2.2** [En línea]. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Fecha de consulta: 16 de junio de 2014. Disponible en: http://antares.inegi.org.mx/analisis/red_hidro/SIATL/#.
- INF (Inventario Nacional Forestal), 2000. Mapa de vegetación y uso de suelo, escala 1:250,000. México.
- Islas, G. A., 2005. **Interacción de pesticidas orgánicos con sistemas modelo de los componentes del suelo**. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, 224 p.
- IUSS Working Group WRB, 2007. **World Reference Base for Soil Resources 2006**. First update 2007. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome.
- Jackson, M.L., 1970. **Análisis químico de suelos**. Omega, España, pp. 94-101, 282-286.
- Jacobsen, O., Leji, F. y van Genuchten, M., 1992. **Parameter Determination for Chloride and Tritium Transport in Undisturbed Lysimeters during Steady Flow**. *Nordic Hydrology*, 23:89-104.
- Jarvis, N. J., 2007. **A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: principles, controlling factors and consequences for water quality**. *European Journal of Soil Science*, 58:523-546.
- De Jonge, H. de Jonge, L., y Jacobsen, O., 2000. **[¹⁴C]Glyphosate transport in undisturbed topsoil columns**. *Pest Management Science* 56: 909-915.
- Juayrek, H. N., 2012. **Caracterización del movimiento del agua en suelos arcillosos del valle del Mezquital, Hidalgo, México**. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F., México, 70 p.
- Kamra, S.K., Lennartz, B., Van Genuchten y Widmoser, P., 2001. **Evaluating non equilibrium solute transport in small soil columns**. *Journal of Contaminant Hydrology*, 48:189-212.
- Kan, T. A., Fu, G. y Tomson B. M., 1994. **Adsorption/desorption hysteresis in organic pollutants and soil/sediment interaction**. *Environmental Science & Technology*, 28:859-867.
- Khan, S. U., 1973a. **Interaction of Humic Substances with Bipyridylum Herbicides**. *Canadian Journal of Soil Science*, 53:199-204.
- Khan, S. U., 1973b. **Interaction of Bipyridylum herbicides with organo-clay complex**. *Journal of Soil Science*, 26(2): 244-247.
- Kientz, D., 1999. **Regionalización geomorfológica del Estado de Veracruz**. *Investigaciones Geográficas*, Boletín 40, pp.23-47.
- Knight, B. A. y Tomlinson, T. E., 1967. **The interactions of paraquat (1:1'- Dimetil 4:4'-Dibipitidilum dichloride) with mineral soils**. *Journal of soil Science*, 18(2):233-243.
- Koskinen, C. W. y Harper, S. S., 1990. **The retention Process: Mechanisms**. En: Cheng, H., Bailey, G., Green, R. y Spencer, W. (Eds.). *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*. SSSA, Book Series 2, Wisconsin, USA. 530 p.
- Kutílek, M. y Nielsen, R. D., 1994. **Soil hydrology**. Catena Verlag, Alemania, 370 p.
- Lascano R. Muñoz, N., Robert, G. Rodríguez, M., Melchiorre, M., Trippi, V. y Quero, G., 2012. **Paraquat: An Oxidative Stress Inducer**. Naguib H.(Ed). ISBN: 978-953-307-803-8, In Tech. Disponible en: <http://www.intechopen.com/books/herbicides-properties-synthesis-and-control-of-weeds/paraquat-anoxidative-stress-inducer>.

- Leij, F. J. y van Genuchten M. Th., 1999. **Principles of solute transport**. En: Skaggs R.W. y van SchilfgaardeJ. (Edit.). *Agricultural drainage, agronomy series*, No. 38. ASA, CSSA and SSA Publ. Madison, Winsconsin, USA. Pp. 331-359. Disponible en:
www.researchgate.net/publication/257653016_Principles_of_Solute_Transport
- Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect S., Bartés, V., Krimissa, M., 2007. **Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement**. *Applied Geochemistry*, 22:249-275.
- Lourencetti, C., De Marchi, M. R., Ribeiro, M. L., 2012. **Influence of sugar cane vinasse on the sorption and degradation of herbicides in soil under controlled conditions**. *Journal of Environmental Science an Health B*, 47(10):949-948.
- Mallory, S. C. y Retzinger, E. J., 2003. **Revised classification of herbicides by site of action for weed resistance, Management Strategies**. *Weed Technology*, 17:605-619.
- Martínez, S. y Bejarano, G, 1992. **La crisis de la agricultura industrial y la búsqueda de alternativas sustentables**. Memorias II Simposio, I Reunión nacional, Agricultura sustentable: Un enfoque ecológico, socioeconómico y de desarrollo tecnológico. Editorial del Colegio de Posgraduados, México. Pp.15-20.
- Matos, A. K. A., Carbonari, C. A., Velini, E. D., Gomes G. L. G. C., Trnidade y Macedo G.C., 2015. **Vinasse effect on herbicides colmazone and tebuthiuron availability in diferent kind of soils**. *Planta Daninha*, 33(4):772-778.
- Mithyantha, M.S., Rao, K.H., Biddappa, C.C., Lillaram N.T. y Perur, G., 1975. **Paraquat adsorption on clay minerals**. *Bul. Indian Natl.*, 40b(3):293-298.
- Moreno-Villa, E., Aldana, M. M., Silveira, G. M., Rodríguez, O. G., Valenzuela, Q. A. y Meza, M. M., 2012. **Análisis de piretroides en suelo y agua de zonas agrícolas y urbanas de los valles del Yaqui y Mayo**. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 28(4):303-310.
- Muhamad, H., Ismail, S., Sameni, M.y Mat, N., 2011. **Adsorption and desorption of ¹⁴C-paraquat in two Malaysian Agricultural Soils**. *Environmental Monitoring and Assessment*, 176:43-50.
- Müller, K., Duwig, C., Prado, B., Siebe, C., Hidalgo, C., Etchevers, J. 2012. **Impact of long-term wastewater irrigation on sorption and transport of atrazine in Mexican agricultural soils**. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 47(1), 30–41.
- Müller, K., Magesan, G.N. y Bolan, N.S., 2007. **A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil**. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 120:93-116.
- Murray, D., 1994. **Cultivating crisis, the human cost of pesticides in Latin America**. University of Texas Press, Austin, Texas, 177 p.
- Neumeister, L. e Isering, R., 2006. **Paraquat, Riesgos inaceptables para la salud de los usuarios**. 3ª Edición. Declaración de Brena (DB), Red de Acción en Plaguicidas UK (PAN UK), PAN Asia y Pacífico (PANAP), 93 p. Disponible en:
https://www.evb.ch/fileadmin/files/documents/Syngenta/Paraquat/Paraquat_UnacceptableHealthRisk_3rdEdition_2011_mb_es.pdf

- Norma Mexicana NMX-AA-034-SCFI-2001, **Análisis de Agua-Determinación de Sólidos y Sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-Método de prueba.** Secretaría de Economía, México.
- Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000, **Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis.** Diario Oficial de la Federación, 17 de octubre de 2000.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, **Salud ambiental, agua para uso y consume humano - límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización.** Diario Oficial de la Federación, 15 de Agosto de 1994.
- Okada, E. Costa, J. Bedmar, F., Barbagelata, P., Irizar, A. Rampoldi, E., 2014. **Effect of conventional and no till practices on solute transport in long term field trails.** *Soil & Tillage Research*, 142:8-14.
- OMS (Organización Mundial de la Salud), 2009. **The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification** [En línea]. 78 p. Fecha de consulta: 4 de septiembre de 2013. Disponible en: http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard/en/
- Oyung, Y., Mansell, R. S., y Nkedi-Kizza, P., 2004. **Displacement of paraquat solution through a saturated soil column with contrasting organic matter content.** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 73:275-731.
- Pang, L., Goltz, M. y Close, M., 2003. **Application of the method of temporal moments to interpret solute transport with sorption and degradation.** *Journal of Contaminant Hydrology*. 60:123-134.
- Pateiro, M. M., Pérez, N. C., Arias, E. M., Rial, O. R., y Simal, G. J., 2000. **Effect of organic matter and iron oxides on quaternary herbicide sorption-desorption in vineyard-devoted soils.** *Journal of Colloid and interface Science*, 333:431-438.
- Pateiro, M., Novóa, M., Arias, E., López, P., Martínez, C. y Simal, G., 2009. **Quaternary herbicides retention by the amendment of acid soils with a bentonite-based waste from wineries.** *Journal of Hazardous Materials*, 164: 769-775.
- Pierzynski, G., Sims, T., Vance, G., 2005. **Soils and Environmental Quality.** Ed. Taylor & Francis. Estados Unidos de América. 592 p.
- Pimentel, D., 1995. **Amounts of Pesticides Reaching Target Pests: Environmental Impacts and Ethics.** *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, 8(1):17-29.
- Pallud, C., 2000. **Etude multi-echelles du fonctionnement hydrodynamique et microbiologique d'un sol soumis a un apport de solutes: application a l'ammonium et au 2,4-D.** Tesis de doctorado, Universidad de Grenoble I, Francia, 259 p.
- Prado, B., Gastelum, A., Huerta, E., Duwig, C., Zamora, O., Delmas, P. Casasola, D., Márquez, J. 2016. **2,4-D mobility in clay soils: impact of macrofauna abundance on soil porosity.** *Geoderma*, 279, 87 – 96
- Prado, B., Fuentes, M., Verhulst, N., Goaverts, B., de León, D. y Zamora, O., 2014a. **Fate of atrazine in a soil under different agricultural systems.** *Journal of Environmental Science and Health. Part B*, 2(49(11)), 844-855.

- Prado, B. Duwig, C. Hidalgo, C., Müller, K., Mora, L., Raymundo, E., Etchevers, J.D., 2014b. **Transport, sorption and degradation of atrazine in two clay soils from Mexico: Andosol and Vertisol.** *Geoderma*, 232–234: 628–639.
- Prado, B., Duwig, C., Márquez, J., Delmas, P., Morales, P. y Etchevers, J.D., 2009. **Image Processing based study of soil porosity and its effect on water movement through Andosol intact columns.** *Agricultural Water Management*, 96(10):1377-1386.
- Prado, B y Duwig, C., 2006. **Nitrate Sorption in a Mexican Allophanic Andisol using Intact an Packed Columns.** *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 137:2911-2925.
- Ramírez J. y Lascaña, M., 2001. **Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición.** *Archivos de Prevención de riesgos Laborales*, 4(2):67-75.
- Raymundo, E., 2005. **Parámetros de transporte de atrazina en un andosol y un vertisol de México.** Tesis de doctorado. Colegio de Postgraduados, Texcoco, Estado de México, 194 p.
- Raymundo, E., Nikoskii, I., Duwig, C., Prado, B., Hidalgo, C., Gavi, F., Figueroa, B. 2009. **Transporte de Atrazina en un Andosol y un Vertisol de México.** *Revista de Ciencia y Tecnología de América – INTERCIENCIA*, 34(5): 331-337.
- Raymundo, E., Hernández, J., Nikol'skii, Y., Guber, A., Gavi, F., Prado, B., Figueroa, S., Mendoza, J. 2010. **Determination of the atrazine migration parameters in vertisol.** *Eurasian Soil Science*, 43(5): 565-572.
- 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*, 2(3):61-75.
- Van Reeuwijk, L. P., 1992. **Procedures for soil analysis.** International Soil Reference and Information Center (ISRIC), Sexta edición, EUA, 120 p.
- Ritter, A. Muñoz-Carpena R., Regalado C.M., Socorro, A.R., 2003. **Caracterización del transporte de solutos en suelos volcánicos agrícolas mediante TDR y simulación inversa.** En: Álvarez B. y Marinero P. (Eds.). Estudios de la zona no saturada del suelo. Chile. p. 19-24.
- Roy, W. R., Karapac, I.G., Chou, S.F.J. y Griffin R.A., 1992. **Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals.** Technical Resource Document, United States Environmental Protection Agency, Washington EEUU, 100 p.
- Red de Acción sobre plaguicidas y sus Alternativas en México (RAPAM), 2014. **Boletín de prensa: Urge una política que reduzca el uso de plaguicidas altamente peligrosos en México y fomente alternativas agroecológicas** [En línea]. Disponible en: http://www.caata.org/main_page.html, fecha de consulta: 22 de julio de 2014.
- Red de Acción sobre plaguicidas y sus Alternativas en México (RAPAM), 2013. **Boletín de prensa: Se sigue exponiendo a la población a plaguicidas peligrosos para beneficio de empresas trasnacionales y nacionales en México** [En línea]. Disponible en: http://www.caata.org/main_page.html, fecha de consulta: 22 de julio de 2014.
- Restrepo, I., 1988. **Naturaleza muerta, los plaguicidas en México.** Ediciones Andrómeda, D.F., México. 236p.

- Roberts, T., Dyson, J. y Lane, M., 2002. **Deactivation of the biological activity of paraquat in the soil environment: a Review of long-term environmental fate.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 3623-3631.
- Roberts, J. y Reigart, R., 2013. **Recognition and management of pesticide poisonings.** EPA. USA. Pp. 110-112.
- Rosales y Esqueda, sin año. **Clasificación y uso de los herbicidas por su modo de acción** [En línea]. INIFAP. Fecha de consulta: 10 de septiembre de 2013. Disponible en: <http://www.encuentra.gob.mx/APF?q=herbicidas&client=senasica>.
- Ruffino, B. y Zanetti, M., 2009. **Adsorption Study of Several Hydrophobic Organic Contaminants on an Aquifer Material.** *American Journal of Environmental Science*, 5(4): 508-516.
- Schaetzl, R. y Anderson, S., 2005. **Soils, genesis and geomorphology.** Cambridge University Press. New York, USA, 817 p.
- Sánchez, S. E. y Ortiz, H. L., 2011. **Riesgos y estrategias en el uso de plaguicidas.** *Inventio* 14: 21-27.
- SAGARPA, 2013. **Mapas Dinámicos, Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera** [En línea]. Fecha de consulta: 16 de junio de 2014. Disponible en: <http://www.siap.gob.mx/mapas-dinamicos/>.
- Seol, Y. y Lee, L. 2000. **Effect of Dissolved Organic Matter in Treated Effluents on Sorption of Atrazine and Prometryn by Soils.** *Soil Science Society of America Journal*, 64:1976-1983.
- Shariff, M. R., 2009. **The study of adsorption and desorption of pircloram on six agricultural soils.** *Journal of University of Anbar for Pure Science*, 3(3).
- Schollenberger, C. J., y Simon, R. H., 1945. **Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soils.** *Soil Science*, 59:13-25.
- Siebe, C., Jahn, R. y Sthar K. 2006. **Manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en el campo.** 70 p.
- Smith, E. A. y Mayfield, C. I., 1978. **Paraquat: determination degradation, and mobility in soil.** *Water, Air, and Soil Pollution* 9: 439-452.
- Soto, M., González, I., Hernández, J., Prado, B., Hidalgo, C. y Etchevers, J., 2012. **NIR spectroscopy to identify and quantify imazapyr in soil.** *Analytical Methods*, 4:2764-2771
- Soto, M., Prado, B., Raymundo, E., Hidalgo, C., Etchevers, J. 2011. **Nuevo método para extraer imazapyr del suelo sin el uso de solventes orgánicos.** *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 27(4): 323-332.
- Spark, K. M. y Swift, R. S., 2002. **Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption.** *The Science of the Total Environment*. 298:147-161.
- Sparks, D. L., 1996. **Methods of soils analysis.** Part 3. Chemical Methods. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Book Series: 5, Madison, Wisconsin, U.S.A., 1390 p.
- Sposito, G., 2008. **The Chemistry of Soils.** Oxford University Press. 2a Edición, New York, USA, 329 p.
- Stevenson, F. J., 1994. **Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions.** John Wiley & Sons. USA. 496 p. 496.
- Tan, H.K., 2009. **Environmental Soil Science.** CRC Press. USA. 600 p.

- Thompson, A. y Goynes, K. W., 2012. **Introduction to the Sorption of Chemical Constituents in Soils.** *Nature Education Knowledge*, 4(4):7.
- Tucker, B. V., Pack, D. E. y Openson J. N., 1967. **Adsorption of bipyridilium herbicides in soil.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 15 (6):1005-1008.
- Tsai, W. T. y Chen, H. R., 2013. **Adsorption kinetics of herbicide paraquat in aqueous solution onto a low-cost adsorbent, swine-manure-derived biochar.** *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10: 1349-1356.
- Tribunal Permanente de los Pueblos, Capítulo México, 2013. **Acusación sobre la devastación ambiental en la Cuenca del Río Atoyac** (No publicado).
- Valocchi, J.A., 1985. **Validity of the local equilibrium assumption for Modeling Sorbing Solute Transport Trough Homogeneous Soils.** *Water Resources Reserch*, 21:808-820.
- Van Genuchten, M.Th. y Wierenga P.J., 1967. **Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I. Analytical Solutions.** *Soil Science Socyety of America Journal*, 40(4):473-480.
- Verschuere, K., 2009. **Handbook of environmental data on organic chemicals.** 5ª Edición, Volumen 2. Ed. John Wiley & Sons. Pp. 2070.
- Waliszewski, A. M., Aguirre, A. A., Infanzon, R. M., Silva, C. S., y Siliceo, J., 2000. **Organochlorine Pesticide Levels in Maternal Adipose Tissue, Maternal Blood Serum, Umbilical Blood Serum, and Milk from Inhabitants of Veracruz, Mexico.** *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 40:432-438.
- Watts, M., 2011. **Paraquat.** Red de Acción en Plaguicidas Asia y Pacífico (PANAP), 43 p.
- Wauchope, R., Yeh, S., Linders, J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B. Katayama, A., Kördel, W. Gerstl, Z., Lane, M. y Unsworth, J., 2002. **Review, Pesticides soil sorption parameter: theory, measurement, uses, limitations and reliability.** *Pest Management Science* 58: 419-445.
- Weber, J. y Miller, C., 1989. **Organic Chemical movement over and through Soil.** En: Sawhney, B. y Brown, K. (Eds.) *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils.* SSSA Special Publication No. 22, Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Wisconsin, USA.
- Weber, J. y Scott, D., 1966. **Availability of a Cationic Herbicide Adsorbed on Clay Minerals to Cucumber Seedlings.** *Science*, 157(3727):1400-1402.
- Wong, F., Alegria, H. y Bidleman, T., 2010. **Organochlorine pesticides in soils of México and the potential for soil-air Exchange.** *Environmental Pollution*, 158:749-755.
- Yaron B., Clavet, R. y Prost, R., 1996. **Soil pollution, processes and dynamics.** Springer-Verlag, Alemania, 313 p.
- Yong, N. R. y Mulligan N. C., 2004. **Natural attenuation of contaminants in soil.** CRC Press, USA. 319 p.
- Zamora, M. O., 2014. **Determinación y cuantificación de paraquat en muestras acuosas.** Laboratorio de Agua. Instituto de Geología, UNAM, México, 13p.

10. Anexos

Anexo 1. Incorporación de componentes de degradación y producción o pérdida a la ecuación de transporte convectivo-dispersivo para solutos reactivos.

El componente de la degradación

La degradación de un soluto orgánico se describe normalmente mediante la ecuación que expresa la degradación de la materia orgánica. Dicha ecuación contempla dos parámetros importantes: la tasa de degradación del soluto (μ) y su tiempo de vida media ($T_{0.5}$) o tiempo necesario para que su concentración inicial se reduzca a la mitad. Esta ecuación se escribe de la siguiente manera (Raymundo, 2008):

$$C_T = C_{inic}e^{-\mu T} \text{ o bien } C_T = C_{inic}e^{-0.693\frac{T}{T_{0.5}}} \quad (46)$$

Donde:

C_{inic} = concentración inicial del soluto en un volumen establecido de suelo (mg.cm^{-3}) en el tiempo $T = 0$.

C_T = concentración del soluto (mg.cm^{-3}) en el tiempo $T > 0$.

$\mu = \frac{\ln 2}{T} = -0.693 \frac{T}{T_{0.5}}$ = coeficiente de degradación del soluto (s^{-1}).

$T_{0.5}$ = tiempo de degradación media del soluto (s)

Durante su tránsito por el suelo, el soluto susceptible de degradarse puede encontrarse disuelto en la fase líquida o adsorbido a la fase sólida, de tal suerte que su degradación puede ocurrir en ambas fases. La proporción de la concentración del soluto que se ha degradado en cada fase, se expresa mediante las siguientes ecuaciones (Raymundo, 2008):

$$d_l = \theta \mu_l C_{dis} \quad (47) \quad \text{y} \quad d_s = \rho \mu_s C_{ads} \quad (48)$$

Donde:

d_l = Degradación en la fase líquida (mg.L.s^{-1}).

d_s = Degradación en la fase sólida (mg.kg.s^{-1}).

C_{dis} = Concentración del soluto en la fase líquida (mg.L^{-3}).

C_{ads} = Concentración del soluto en la fase sólida (mg.kg^{-1}).

μ_l = Coeficiente de degradación en la fase líquida (s^{-1}).

μ_s = Coeficiente de degradación en la fase sólida (s^{-1}).

Teniendo en cuenta las consideraciones de las ecuaciones 33, 34 y 35, la ecuación 32 se puede escribir

La degradación del soluto en las fases líquida y sólida del suelo (ecuaciones 47 y 48 respectivamente) se puede incorporar en la ecuación que describe el transporte unidireccional de solutos adsorbibles obteniéndose (ecuación 27) (Raymundo, 2008):

$$\frac{\partial C}{\partial T} + \frac{\rho K_d}{\theta} \frac{\partial C}{\partial T} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - v \frac{\partial C}{\partial Z} - \theta \mu_l C_{dis} - \rho \mu_s K_d C_{dis} \quad (49)$$

Donde $\rho K_d/\theta$, D , v , $\theta \mu_l$ y $\rho \mu_s$ son constantes.

El componente de la producción o pérdida

En ocasiones, las reacciones y transformaciones que ocurren en el suelo promuevan la producción o pérdida de soluto. Entre los procesos que conducen a la pérdida de soluto encontramos la precipitación, la absorción por parte de las raíces de las plantas y la volatilización. La producción o pérdida del soluto puede ocurrir tanto en la fase sólida como en la fase líquida del suelo, de tal forma que dicho proceso se contabiliza en ambas fases como lo expresan las siguientes ecuaciones (Raymundo, 2008):

$$G_l = \theta \gamma_l(Z) \quad (50) \quad \text{y} \quad G_s = \rho \gamma_s(Z) \quad (51)$$

Donde:

G_l = ganancia o pérdida en la fase líquida (mg.L.s^{-1}) en función de la distancia (Z).

G_s = ganancia o pérdida en la fase sólida (mg.kg.s^{-1}) en función de la distancia (Z).

γ_l y γ_s = intensidades específicas de la ganancia o la pérdida de soluto como función de la distancia (Z), en la fase líquida ($\text{mg.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) y en la fase sólida respectivamente ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

Al incorporar el componente de producción o pérdida (ecuaciones 50 y 51) en la ecuación 49 obtenemos (Raymundo, 2008):

$$\frac{\partial C}{\partial T} + \frac{\rho K_d}{\theta} \frac{\partial C}{\partial T} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial Z} - \theta \mu_l C - \rho \mu_s K_d C + \theta \gamma_l(Z) + \rho \gamma_s(Z) \quad (52)$$

La ecuación anterior constituye **el modelo clásico de transporte convectivo-dispersivo para solutos reactivos**.

y puede escribirse también como:

$$R \frac{\partial C}{\partial T} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - v \frac{\partial C}{\partial Z} - \theta \mu_l C - \rho \mu_s K_d C + \theta \gamma_l(Z) + \rho \gamma_s(Z) \quad (53)$$

Donde:

$R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta}$ = factor de retardo.

$v = \frac{q}{\theta}$ = velocidad intersticial (L T^{-1})

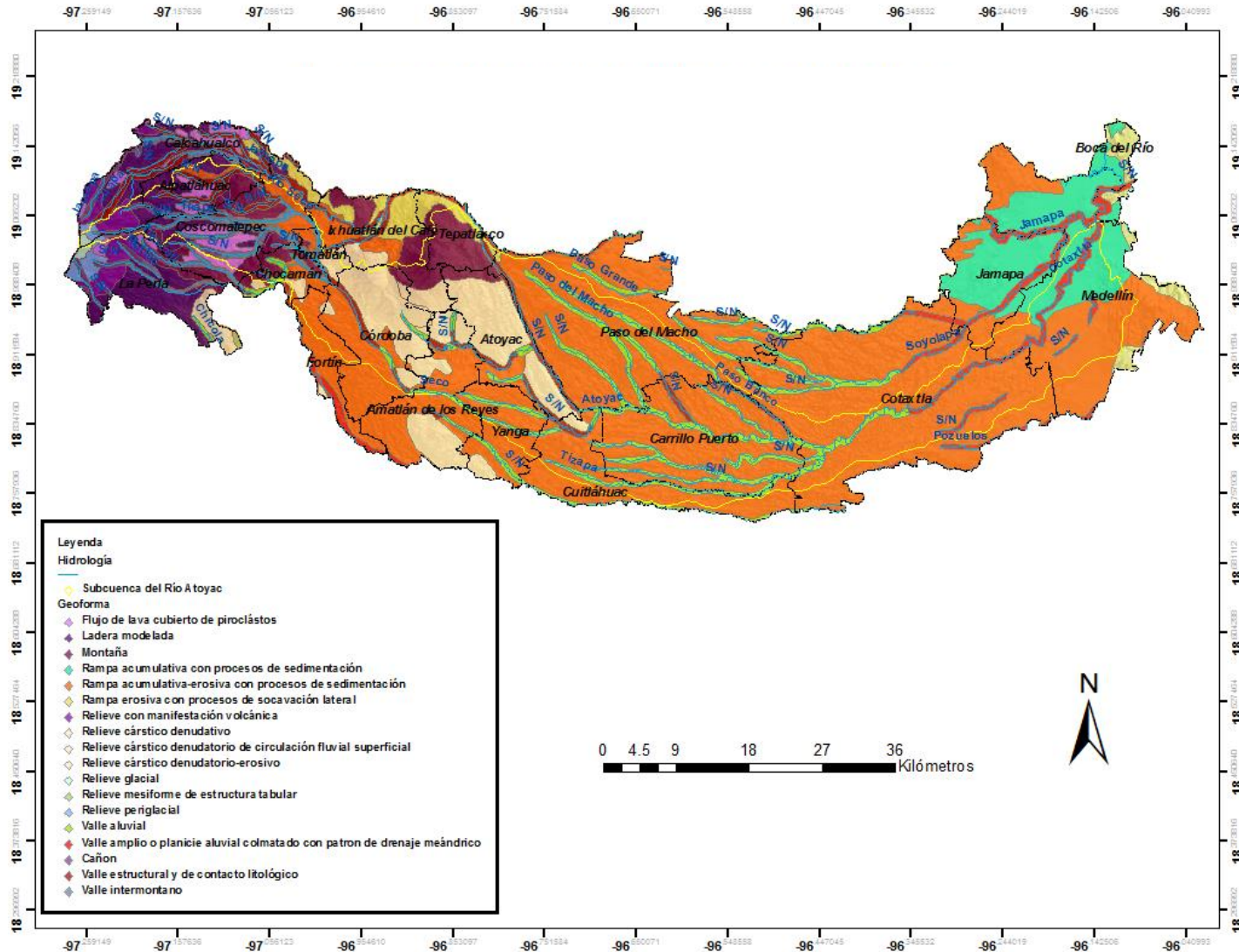
$\mu = \mu_l + \frac{\rho K_d \mu_s}{\theta}$ = coeficiente de degradación.

$$\gamma(Z) = \gamma_l(Z) + \frac{\rho\gamma_s(Z)}{\theta} = \text{coeficiente de producción o pérdida.}$$

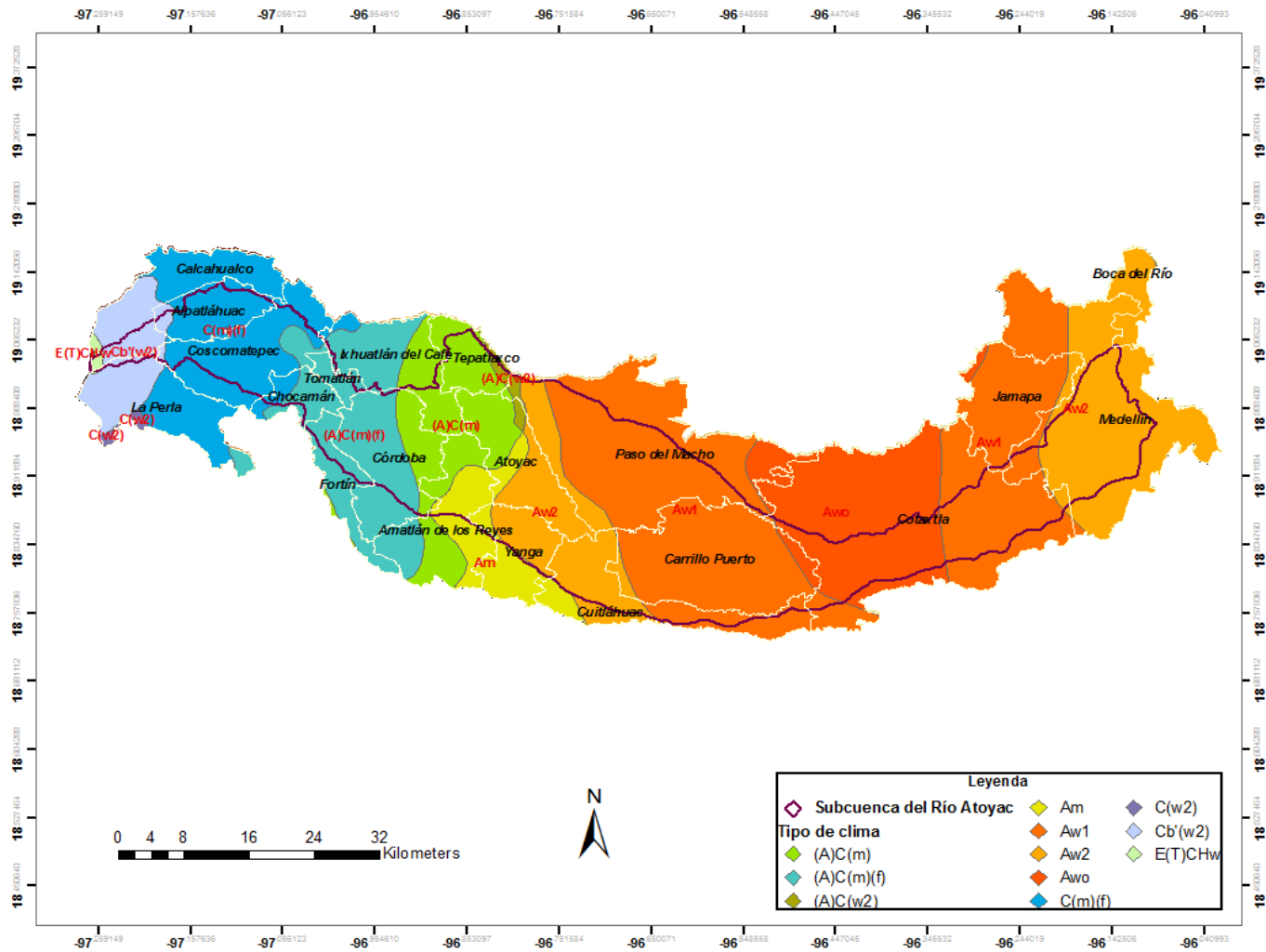
Nótese que cuando los coeficientes de degradación en la fase líquida (μ_l) y en la fase sólida (μ_s) son iguales: $\mu = \mu_l R$

En algunos casos R es menor que 1 lo que indica que el soluto es repelido de la fase sólida del suelo debido a que posee la misma carga que las partículas adsorbentes, fenómeno al que se conoce como exclusión aniónica. Cuando este fenómeno ocurre $1 - R$ se considera como el volumen relativo de exclusión aniónica y $-K_d$ como el volumen específico de exclusión aniónica expresado en unidades de volumen de agua por masa de suelo ($L^3 M^{-1}$) (Raymundo, 2008).

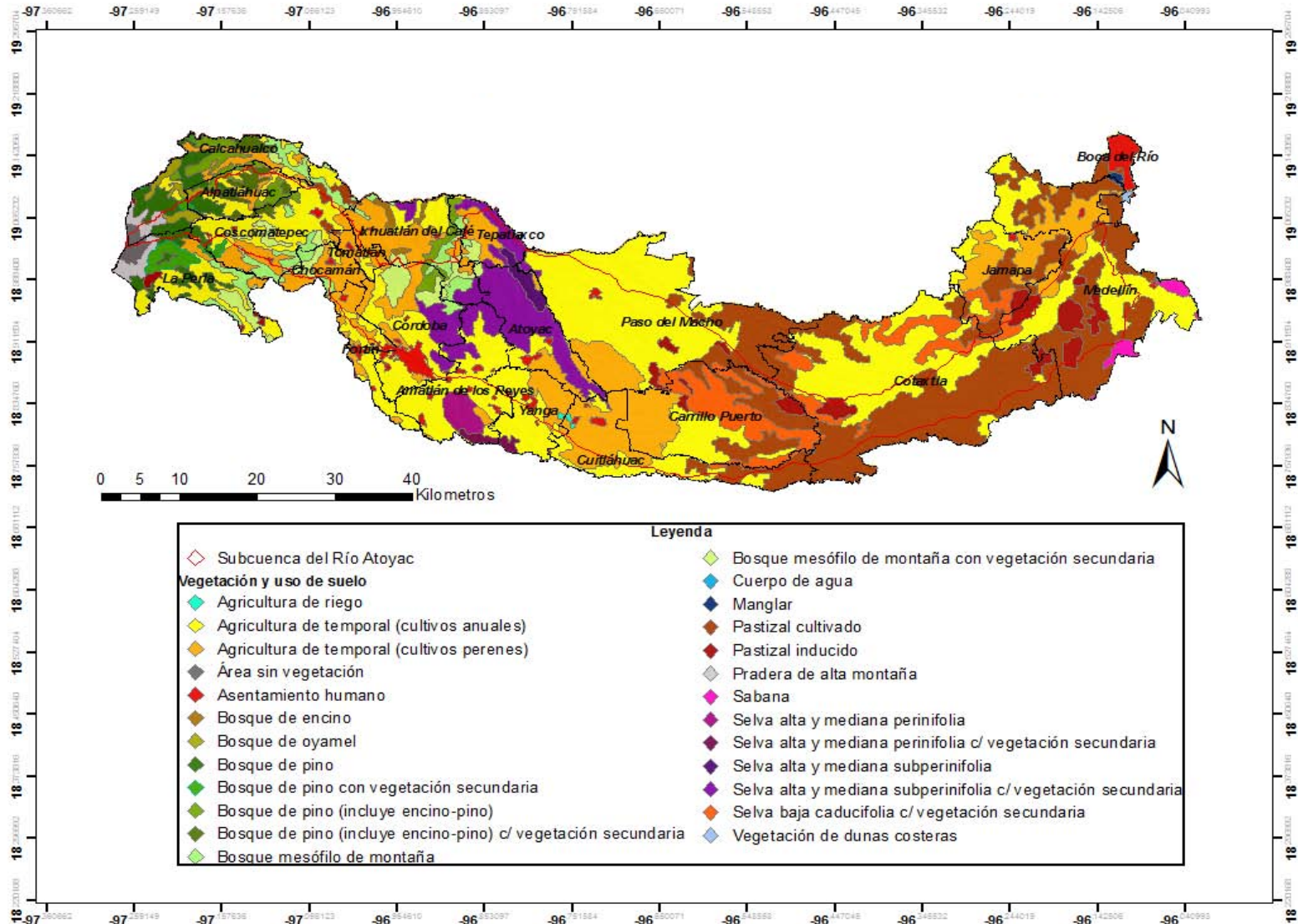
Anexo 2. Mapa geomorfológico de la subcuenca del río Atoyac



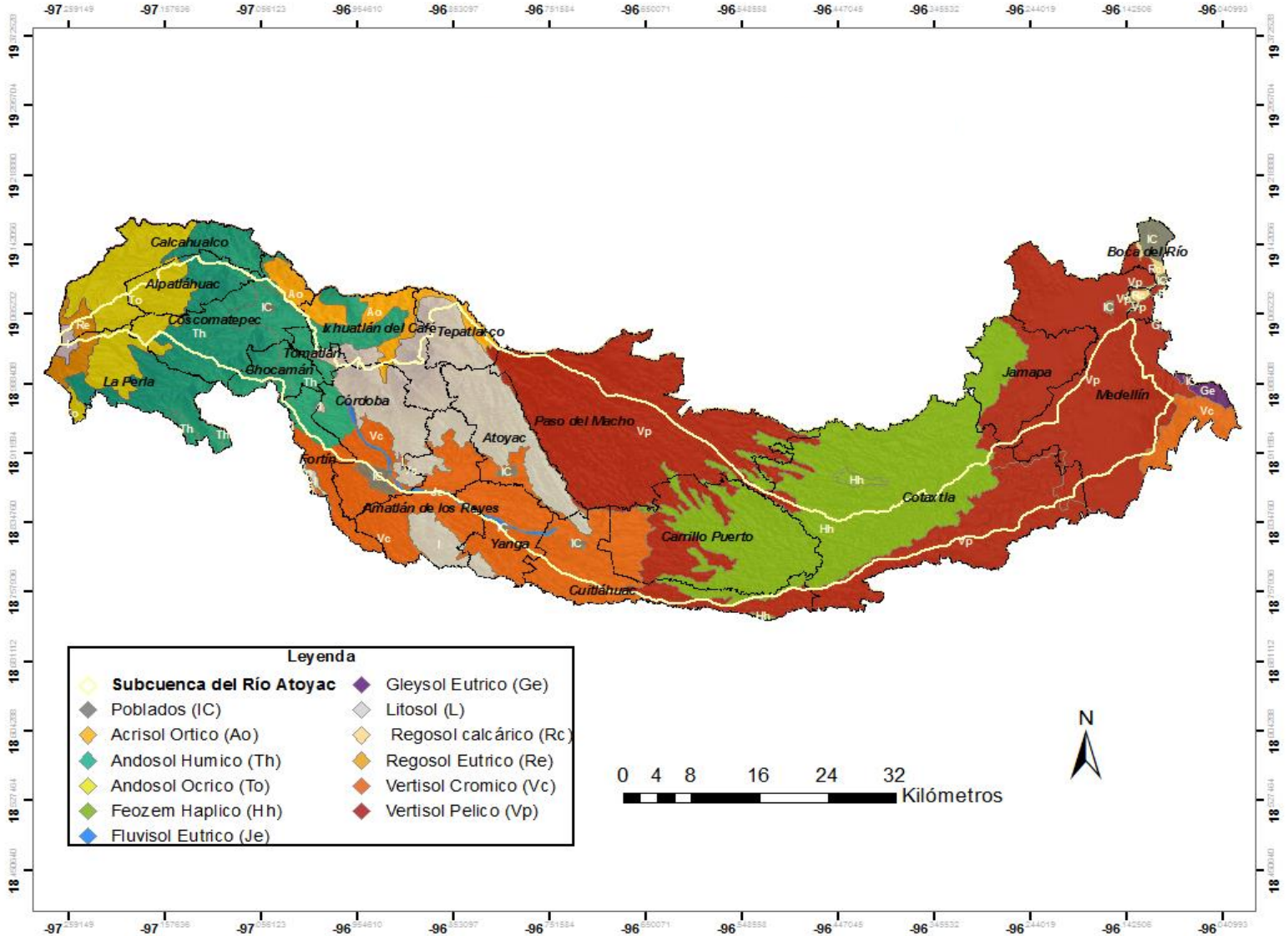
Anexo 3. Mapa climático de la subcuenca del río Atoyac.



Anexo 4. Mapa de vegetación y uso de suelo en la subcuenca del río Atoyac.



Anexo 5. Mapa edafológico de la subcuenca del río Atoyac.



Anexo 6. Criterios considerados para la determinación de las dimensiones de las columnas de suelo empacadas.

De acuerdo con la Guía de protocolos para el diseño de experimentos de evaluación del destino y transporte de sustancias orgánicas en columnas de suelo (DEMEAU, 2012), el diámetro y altura mínimos que debe tener una columna para evitar artefactos experimentales, como el establecimiento de flujos preferenciales a lo largo de sus paredes, pueden estimarse a partir del tamaño de partícula del material a empacar (en este caso el suelo), mediante la siguientes ecuaciones:

$$D_{\min} = G_s \times \text{REV} \quad A_{\min} = \text{diámetro} \times 4$$

Donde:

D_{\min} = diámetro mínimo necesario (cm).

A_{\min} = altura mínima necesaria (cm).

REV (Volumen Elemental Representativo) = 40 (para un experimento químico).

G_s = diámetro de partícula (cm).

En la Tabla 28 y la Tabla 29 que se presentan los cálculos realizados para obtener los valores de D_{\min} y A_{\min} en el cambisol y el fluvisol respectivamente. Nótese que el diámetro de partícula en cada suelo se estimó como el promedio de los tamaños de partícula estándar (limo, arena y arcilla), ponderado por las abundancias relativas de cada partícula. En la tercera Tabla 30 se muestran los valores D_{\min} y A_{\min} estimados para cada columna y se contrastan con los realmente utilizados; todas las columnas cumplieron con el diámetro mínimo estipulado, mas no con la altura, debido a que el empaquetamiento de volúmenes mayores de suelo habría prolongado demasiado el tiempo experimental, además de requerir del consumo de una mayor cantidad de paraquat.

Tabla 28. Estimación del diámetro promedio de partícula en el cambisol.

	Partícula	Ponderación o proporción relativa de partícula	Diámetro máximo de partícula (cm)	Producto de la ponderación por el diámetro (cm)
Cambisol	Arena	0.52	0.2	0.104
	Limo	0.33	0.002	0.00066
	Arcilla	0.15	0.0002	0.00003

Diámetro promedio: **0.1**

$$A_{\min} = 0.1 \text{ cm} \times 40 = 4 \text{ cm}$$

$$L_{\min} = 4 \text{ cm} \times 4 = 16 \text{ cm}$$

Tabla 29. Estimación del diámetro promedio de partícula en el fluvisol.

	Partícula	Ponderación o proporción relativa de partícula	Diámetro máximo de partícula (cm)	Producto de la ponderación por el diámetro (cm)
Fluvisol	Arena	0.22	0.2	0.044
	Limo	0.52	0.002	0.00104
	Arcilla	0.26	0.0002	0.000052

Diámetro promedio: **0.05**

$$A_{\min} = 0.05 \times 40 = 1.8 \text{ cm}$$

$$L_{\min} = 1.8 \text{ cm} \times 4 = 7.2 \text{ cm}$$

Tabla 30. Comparación de las dimensiones de columna estimadas con base en la guía elaborada por DEMAU (2012) y las realmente utilizadas.

Columna	Dimensiones estimadas		Dimensiones utilizadas	
	Diámetro (cm)	Altura (cm)	Diámetro (cm)	Altura (cm)
Columna 1 (fluvisol)	1.8	7.2	2.5	5
Columna 2 (fluvisol con vinaza)	1.8	7.2	1.9	1.5
Columna 3 (cambisol)	4	16	1.9	1.5

Anexo 7. Caracterización completa de las propiedades físico-químicas de los suelos.

Tabla 31. Propiedades físicas de los suelos

Tipo de suelo	Profundidad	Textura	Arena	Limo	Arcilla	Densidad aparente	Densidad Real	Porosidad total
	cm		%	%	%	g.cm ⁻³	g.cm ⁻³	%
Haplic cambisol	0-10/12	CA	51.97	32.63	15.4	1.13	2.65	57.67
	10/12 – 50	C	44.63	33.97	21.4	1.42	2.64	47.15
Gleyic, mollic fluvisol	0-15	CL	22.21	51.59	26.2	1.02	2.47	58.92
	15-28	CL	16.61	56.79	26.6	1.19	2.47	49.16
	28-39	CRL	20.08	44.92	35.0	1.17	2.39	49.65
	39-49	CRL	20.63	43.97	35.4	1.27	2.56	44.58
	49-69	CR	24.13	46.87	29.0	1.36	2.58	42.27
	69->85	C	27.82	46.38	25.8	1.59	2.67	30.25

Tabla 32. Propiedades químicas de los suelos

Tipo de suelo	Profundidad cm	pH en	pH en	CE _{F1.8}	Fósforo disponible	N	C	MO
		CaCl ₂ (1:2.5)	agua (1:2.5)			orgánico total	orgánico total	
				dS.cm ⁻¹	mg.kg ⁻¹	%	%	%
Haplic cambisol	0-10/12	5.5	6.1	0.014	7.7	0.20	2.02	3.49
	10/12 – 50	5.8	6.5	0.006	1.2	0.07	0.61	1.04
Gleyc, mollic fluvisol	0-15	6.9	7.4	0.019	76.0	0.15	1.82	3.14
	15-28	6.5	7.0	0.010	55.8	0.13	1.53	2.64
	28-39	6.3	6.9	0.007	20.9	0.13	1.73	2.99
	39-49	6.2	6.8	0.006	6.9	0.10	1.37	2.36
	49-69	6.2	6.9	0.005	4.2	0.08	0.83	1.42
	69->85	6.9	6.9	0.009	3.8	0.05	0.36	0.61

CE_{F1.8}: Conductividad eléctrica en el extracto de saturación del suelo

Tabla 33. Propiedades químicas de los suelos

Tipo de suelo	Profundidad cm	CIC cmol _c .kg ⁻¹	Bases intercambiables			
			Ca ²⁺ cmol _c .kg ⁻¹	Mg ²⁺ cmol _c .kg ⁻¹	Na ⁺ cmol _c .kg ⁻¹	K ⁺ cmol _c .kg ⁻¹
Haplic cambisol	0 - 10/12	14.9	9.36	4.18	0.32	0.09
	10/12 – 50		12.35	4.58	0.39	0.08
Gleyic, mollic fluvisol	0 -15	19.8	8.98	2.62	0.87	0.03
	15 -28		7.86	3.77	0.51	0.04
	28 -39		16.72	2.32	1.07	0.05
	39 -49		14.72	2.37	0.52	0.05
	49 -69		14.66	3.59	0.48	0.07
	69 - >85		12.42	4.48	0.34	0.08

Tabla 34. Propiedades químicas de los suelos

Tipo de suelo	Profundidad cm	Al _{ed} mg.kg ⁻¹	Fe _{ed} mg.kg ⁻¹	Al _{ep} mg.kg ⁻¹	Fe _{ep} mg.kg ⁻¹
Haplic cambisol	0-10/12	0.81	4.93	0.11	0.13
	10/12/1950	0.94	5.35	0.10	0.16
Gleyic, mollic fluvisol	0 -15	1.24	10.80	0.75	0.12
	15 - 28	1.51	11.23	0.64	0.13
	28 - 39	1.24	10.93	0.66	0.23
	39 - 49	1.28	10.33	0.20	0.14
	49 - 69	0.88	9.53	0.16	0.17
	69 - >85	0.98	7.80	0.23	0.16

Al_{ed}: Aluminio extraíble con ditionito, Fe_{ed}: Hierro extraíble con ditionito, Al_{ep}: Aluminio extraíble con pirofosfato, Fe_{ep}: Hierro extraíble con pirofosfato.