



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN  
DE ATRAZINA EN SUELOS CON DISTINTO TIEMPO  
BAJO RIEGO CON AGUA RESIDUAL**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO**

**PRESENTA**

**DANIEL GOMEZ DEL RIO**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX.**

**AÑO 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**           **Profesor: CARLOS MAURICIO  
CASTRO ACUÑA**

**VOCAL:**                   **Profesor: LUIS ALEJANDRO  
DÍAZ FLORES**

**SECRETARIO:**           **Profesora: BLANCA LUCIA  
PRADO PANO**

**1er. SUPLENTE:**       **Profesora: ELIZABETH REYES  
LÓPEZ**

**2º SUPLENTE:**         **Profesora: CLAUDIA INÉS  
RIVERA CÁRDENAS**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**INSTITUTO DE GEOLOGÍA, LABORATORIO DE  
EDAFOLOGÍA EXPERIMENTAL, U.N.A.M.**

**ASESOR DEL TEMA:**

DRA. BLANCA LUCIA PRADO PANO

---

**SUSTENTANTE:**

DANIEL GOMEZ DEL RIO

---

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO PRIMERO .....</b>	<b>18</b>
1.1 INTRODUCCIÓN .....	18
1.2 ALCANCES Y LIMITACIONES .....	21
1.3 OBJETIVO: GENERAL Y PARTICULARES .....	22
1.4 HIPÓTESIS .....	23
<b>CAPÍTULO SEGUNDO – MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>25</b>
2.1 SITIO DE ESTUDIO.....	25
2.1.1 <i>Breve historia y situación económica</i> .....	25
2.2 RIEGO CON AGUA RESIDUAL .....	28
2.3 EL SUELO .....	29
2.3.1 <i>Fracciones características del suelo</i> .....	30
2.3.1.1 <i>La fracción inorgánica</i> .....	30
2.3.1.2 <i>Fracción inorgánica</i> .....	31
2.3.1.3 <i>Reactividad del suelo</i> .....	34
2.4 FENÓMENO DE ADSORCIÓN .....	35
2.4.1 <i>Modelos y tipos de isothermas de adsorción</i> .....	38
2.4.1.1 <i>Modelo de Langmuir</i> .....	38
2.4.1.2 <i>Modelo de Freundlich</i> .....	41
2.4.1.3 <i>Tipos de isothermas</i> .....	46
2.4.2 <i>Mecanismos de adsorción del suelo</i> .....	50
2.4.2.1 <i>Mecanismos de adsorción de la fracción inorgánica del suelo</i> .....	52
2.4.2.2 <i>Mecanismos de adsorción de la fracción orgánica del suelo</i> .....	54
2.5 LA CONTAMINACIÓN DEL SUELO .....	55
2.5.1 <i>Los plaguicidas</i> .....	59
<b>CAPÍTULO TERCERO – LA ATRAZINA.....</b>	<b>63</b>
3.1 UN HERBICIDA POLÉMICO .....	63
3.2 AFINIDAD DE LA ATRAZINA POR DISTINTAS MATRICES AMBIENTALES .....	69

2.3 IMPORTANCIA ECONÓMICA Y EL AUMENTO DEL RENDIMIENTO .....	71
--	----

## **CAPÍTULO CUARTO – MATERIALES Y MÉTODOS ....75**

4.1 SITIOS Y SUELOS ESTUDIADOS.....	75
4.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS .....	76
4.3 PRUEBAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE ATRAZINA EN EL SUELO.....	79
4.4 DETERMINACIONES ANALÍTICAS .....	82
4.4.1 <i>Métodos cromatográficos de determinación de atrazina y sus metabolitos</i> .....	82
4.4.2 <i>Métodos alternos de determinación de atrazina</i> .....	83

## **CAPÍTULO QUINTO – RESULTADOS Y DISCUSIÓN ..85**

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS.....	85
5.2 ADSORCIÓN DE ATRAZINA EN SUELOS CON MATERIA ORGÁNICA Y SIN MATERIA ORGÁNICA .....	92
5.3 DISCUSIÓN DE LA ADSORCIÓN DE ATRAZINA EN SUELOS CON MO Y SIN MO.....	97
5.4 ADSORCIÓN DE DESETILATRAZINA EN SUELO CON MO	103
5.5 DISCUSIÓN DE ADSORCIÓN DE DESETILATRAZINA EN SUELOS CON MO .....	106
5.6 HIDROXIATRAZINA EN SUELOS CON MATERIA ORGÁNICA .....	108
5.7 DISCUSIÓN DE LA ADSORCIÓN DE HIDROXIATRAZINA EN SUELO CON MO .....	112
5.8 LIMITANTES DEL MODELO EXPERIMENTAL .....	114

## **CAPÍTULO SEXTO – CONCLUSIONES .....116**

<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>124</b>
-------------------------	------------

## ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 2.1. – Descripción del mecanismo de adsorción de compuestos orgánicos en el suelo. **[Página 51]**
- Tabla 3.1.- Restricción de atrazina en distintas regiones del mundo. **[Página 65-66]**
- Tabla 3.2.- Datos de persistencia, bioacumulación y toxicidad de la atrazina, hidroxiazina y desetilazina. **[Página 70]**
- Tabla 4.1.- Concentraciones de las disoluciones aplicadas al suelo de atrazina y sus metabolitos. **[Página 80]**
- Tabla 5.1.- Caracterización de los suelos tipo vertisol de las parcelas de Ulapa y Tetepango. **[Página 87]**
- Tabla 5.2.- Parámetros de la isoterma de atrazina, en suelo con materia orgánica. **[Página 93].**
- Tabla 5.3.- Parámetros de la isoterma de atrazina, en suelo sin materia orgánica. **[Página 97]**
- Tabla 5.4.- Coeficientes de adsorción y desorción de desetilazina para cada tipo de suelo con materia orgánica. **[Página 103].**
- Tabla 5.5.- Coeficientes de partición de la hidroxiazina en los tres suelos estudiados. **[Página 109].**

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1.- Región geográfica de las localidades de estudio. **[Página 26]**
- Figura 2.2.- Región del valle del mezquital. **[Página 27]**
- Figura 2.3.- Génesis de sustancias húmicas del suelo. **[Página 33]**
- Figura 2.4.- Gráfica teórica de una isoterma según el modelo de Langmuir. **[Página 44]**
- Figura 2.5.- Comportamiento que toman una isoterma de Freundlich. **[Página 45]**
- Figura 2.6.- Tipos de isotermas clasificadas de acuerdo con su forma. **[Página 46]**
- Figura 2.7.- Modelo de Repartición Lineal. **[Página 47]**
- Figura 3.1.- Atrazina y dos de sus metabolitos principales. **[Página 67]**
- Figura 5.1.- Cambio de la cantidad de carbono orgánico en el suelo del valle del mezquital. **[Página 88]**
- Figura 5.2.- Cambio a través de tiempo del COD en parcelas de cultivo bajo riego con agua residual por 20, 40 y 100 años. **[Página 89]**
- Figura 5.3.- Isotherma de adsorción de atrazina en el suelo VT. **[Página 94]**

- Figura 5.3.1.- Isoterma de adsorción de atrazina en el suelo VT. **[Página 95]**
- Figura 5.3.2.- Isoterma de adsorción de atrazina en el suelo VT. **[Página 96]**
- Figura 5.4. Isotermas de adsorción de desetilatrazina en suelo VT. **[Página 104]**
- Figura 5.5. Isotermas de adsorción de desetilatrazina en suelo V56. **[Página 105]**
- Figura 5.6. Isotermas de adsorción de desetilatrazina en suelo V100. **[Página 106]**
- Figura 5.7.- Isotermas de adsorción de hidroxiatrazina en suelo VT. **[Página 110]**
- Figura 5.8.- Isotermas de adsorción de hidroxiatrazina en suelo V56. **[Página 111]**
- Figura 5.9.- Isotermas de adsorción de hidroxiatrazina en suelo V100. **[Página 112]**

## **SIGLAS Y ACRÓNIMOS**

**A<sup>-</sup>**: Anión en disolución

**AC**: Atrazina clorohidrasa

**Al (III)**: Especie en disolución acuosa de Aluminio

**AM**: Atrazina Monooxigenasa

**AR**: Agua Residual

**Arcilla/CO**: Cociente de arcilla por unidad de carbono orgánico.

**Atz**: Atrazina

**B<sup>-</sup>**: Anión en disolución

**BFC**: Factor de Bioacumulación

**c**: Concentración de equilibrio en los modelos de Van Bemmelen-Freundlich y Langmuir.

**C<sup>+</sup>**: Cation en disolución

**C<sub>eq</sub>**: Concentración de equilibrio en figuras de isothermas

**CICOPLAFEST**: Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas

**CO, %CO**: Carbono Orgánico, Porcentaje de Carbono Orgánico

**COD**: Carbono Orgánico Disuelto

**CONAGUA**: Comisión Nacional del Agua

**COS**: Carbono Orgánico del Suelo

**DEA**: Desetilatrazina

**E:** Especie química

**EHAC:** Environmental Health Analysis Center

**EPA:** Environmental Protection Agency

**EUA:** Estados Unidos de América

**FAO:** Food and Agriculture Organization

**FDA:** Food and Drug Administration

**Fe (III):** Especie en disolución de Hierro

**Fish Ch V:** Valor de toxicidad crónico

**FP:** Flujo Preferencial

**HA:** Hidroxiatrazina

**HPLC:** High Performance Liquid Chromatography

**IARC:** International Agency for Research on Cancer

**INEGI:** Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Información

**ISRIC:** International Soil Reference and Information Centre

**ISSS:** International Society of Soil Science

**IWM:** Integrated Weed Management

**K<sub>D</sub>:** Coeficiente de distribución o partición

**K<sub>F</sub>:** Coeficiente de distribución de Bemmelen-Freundlich

**K<sub>L</sub>:** Coeficiente de distribución de Langmuir

**K<sub>oc</sub>:** Coeficiente de distribución normalizado del suelo

**K<sub>ow</sub>:** Coeficiente de distribución octanol-agua

**logK<sub>oc</sub>**: Operador logaritmo del coeficiente de distribución normalizado del suelo

**M<sup>+</sup>**: Especie metálica en disolución

**MO**: Materia Orgánica

**MOS**: Materia Orgánica del Suelo

**N<sub>MAX</sub>**: Concentración máxima de saturación del modelo de Langmuir

**n**: Factor adimensional del modelo de Freundlich que refiere a la heterogeneidad del adsorbente.

**NOAEL**: Non Observed Adverse Effect Level: La máxima concentración o nivel de una sustancia, hallada experimentalmente o por observación, que no causa alteraciones adversas detectables en la morfología, capacidad funcional, crecimiento, desarrollo o duración de la vida de los organismos diana, distinguibles de los observados en organismos normales (control) de la misma especie y cepa, bajo condiciones definidas de exposición. Se expresa en [mg/kgdía]

**OMS**: Organización Mundial de la Salud

**pH**: Operador logarítmico de la concentración del ion hidronio [H<sup>+</sup>]

**PROFEPA**: Procuraduría Federal de Protección al Ambiente

**q**: Concentración adsorbida

**r<sup>2</sup>**: Coeficiente de correlación al cuadrado

**R-Cl**: Grupo funcional halogenuro

**R-COO<sup>-</sup>**: Grupo funcional carboxilato

**RfD**: Reference Dose (Para descripción y uso de valoraciones de riesgo a la salud)

**RfC**: Reference Concentration (Para descripción y uso de valoraciones de riesgo a la salud)

**R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>**: Grupo funcional amonio

**R-NH<sub>2</sub>**: Grupo funcional amino

**R-OH**: Grupo funcional hidroxilo

**RIFS**: Espectroscopia de Interferencia Reflectométrica

**-S**: Superficie de adsorción

**SE**: Especie química sorbida en una superficie

**SEMARNAT**: Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales

**Syngenta**: Empresa internacional productora de atrazina

**SPME-GC/C/IRMS**: Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry

**UV-DAD**: Ultraviolet Diode Arrange Detector

**UV-vis**: Espectrometría ultravioleta-visible

**V56**: Vertisol regado con agua residual por 56 años

**V100**: Vertisol regado con agua residual por 100 años

**VM**: Valle del Mezquital

**VT**: Vertisol de riego de temporal

# AGRADECIMIENTOS

A la sociedad mexicana que, a través de su participación y contribución en las instituciones: Secretaría de Educación Pública y la Universidad Nacional Autónoma de México, me ha permitido obtener la educación básica, media y superior. He de demostrar en los años venideros, con dignidad, ética y profesionalismo, mi gratitud a la gente e instituciones que me han dado el maravilloso regalo de una educación gratuita.

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

A la Dra. Blanca Lucía Prado Pano, jefa del Departamento de Edafología Ambiental.

A la Dra. Olivia Zamora Martínez, responsable de Laboratorio de Cromatografía, LANGEM, UNAM, por la determinación de atrazina, desetilatrazina e hidroxiatrazina por medio de cromatografía de líquidos de alta resolución de muestras de extracto de suelo y la participación en el diseño de los experimentos de isotermas de adsorción de

extracción en fase sólida y desarrollo de las metodologías analíticas.

Al Laboratorio de Cromatografía del Departamento de Edafología del Instituto de Geología y al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía- LANGEM de la UNAM, por el uso de sus instalaciones, equipos y materiales para llevar a cabo el desarrollo de la parte experimenta del presente trabajo de tesis.

Al Sr. René Alcalá Martínez, responsable del Laboratorio de Física de Suelos,

Al Mtro. *Arturo H. Atilano* Alvarado

A la Mtra. Kumiko Shimada Miyasaka, responsable del Laboratorio de Edafología Ambiental

Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN105715 y el proyecto CONACYT 220489. Por la beca otorgada durante la realización de esta tesis.





*"Elegimos hacer las cosas no porque sean fáciles, sino porque son difíciles, porque ese objetivo servirá para organizar y medir lo mejor de nuestras energías y habilidades, porque ese reto es uno que estamos deseando aceptar, uno que no estamos dispuestos a posponer, y uno que pretendemos ganar, y los otros también."*

*-John Fitzgerald Kennedy*

*"La tierra es una diosa sombría. Hay un origen cósmico, que viene desde la nebulosa, antes de la condensación y antes del fuego, hasta este día. La tierra demanda el esfuerzo, la dignidad y la esperanza del hombre."*

*El Luto Humano – José Revueltas*



# CAPÍTULO PRIMERO

## 1.1 Introducción

El ser humano, ante la necesidad constante de mejorar el rendimiento de su producción agrícola para satisfacer la demanda de alimentos, ha adoptado desde hace tiempo la práctica del uso de herbicidas para el control de la maleza en los periodos de barbecho y cultivo. La atrazina es uno de los herbicidas más usados a nivel mundial por el amplio espectro de maleza que controla, el prolongado efecto que tiene en el campo de cultivo y su bajo costo. Sin embargo, su movilidad a mantos acuíferos y aguas superficiales implica un problema ambiental debido a la acumulación y toxicidad de esta sustancia.

Esta toxicidad crónica y potencial de acumularse como sustancia recalcitrante en diversas matrices ambientales: suelo, plantas, seres vivos, agua superficial y subterránea es el motivo por el que su uso ha sido prohibido en la comunidad europea y restringido en los EUA. No obstante, en todo el continente americano es permitido su uso. En México, su aplicación no está regulada y su uso en zonas de cultivo es extenso debido a su efectiva función sinérgica con otros herbicidas (Hansen et al. 2013).

La movilidad de este herbicida en el suelo es determinada por cuatro factores: sus propiedades fisicoquímicas, características del suelo, tipo de riego y las condiciones ambientales. De acuerdo con estos factores, la atrazina puede ser móvil o quedar retenida en el suelo, o bien ser degradada por diferentes procesos llevados a cabo por microorganismos, por hidrólisis o fotólisis y ser transformados a diversos metabolitos cuya toxicidad o bioacumulación pueden aumentar. La comprensión de tales procesos es esencial para entender el impacto de las actividades antropogénicas sobre la calidad del suelo, los cultivos, las aguas superficiales y subterráneas ante el uso de la atrazina.

Los sitios de estudio para esta investigación constan de tres parcelas de cultivo ubicadas en el municipio de Tetepango entre las localidades de Ulapa y Tetepango en el Estado de Hidalgo. El agua residual (AR) es la fuente principal de agua de riego en la zona. Casi la totalidad del AR cruda de Cd. de México es enviada al Valle del Mezquital (VM) a razón de 52 m<sup>3</sup>/s (4.49 millones de m<sup>3</sup>/día), la cual es utilizada en el riego de alrededor 90,000 ha de campos agrícolas que con su producción benefician a más de 46,000 personas (Hettiarachchi & Ardakanian, 2017). Esto ha convertido al VM en una región productiva,

además de que ha permitido el aprovechamiento de un acuífero somero el cual constituye la principal fuente de abastecimiento de agua de los lugareños y para uso industrial.

El estudio del transporte de contaminantes orgánicos, como la atrazina, en suelos regados con agua residual resulta especialmente interesante, ya que la carga de las diversas sustancias contenidas en dichas aguas afecta su comportamiento y destino ambiental. Por ejemplo: el carbono orgánico disuelto (COD) del agua residual, puede actuar como transportador del herbicida facilitando su movilidad, a su vez, la carga orgánica del agua residual es fácilmente degradable por los microorganismos del suelo reduciendo con ello la biodegradación de este herbicida.

En este proyecto se evaluaron los procesos de adsorción y desorción de la atrazina y dos de sus metabolitos (desetilatrazina e hidroxiatrazina) en suelos tipo vertisol, con y sin materia orgánica de dos sitios que se tienen caracterizados en función del número de años bajo riego con agua residual (56 y 100 años) en comparación con un suelo bajo riego de temporal.

El desarrollo experimental consistió en pruebas de adsorción-desorción en lote en las que se puso en

interacción cada uno de los tres suelos con disoluciones de atrazina, desetilatrazina e hidroxiatrazina, con el objetivo de obtener parámetros de los modelos de Freundlich y Langmuir, isothermas de adsorción y desorción de estos analitos para así dar cuenta de la adsorción, afinidad, interacción y movilidad de la atrazina y sus metabolitos con estos suelos.

## **1.2 Alcances**

Las pruebas en lote permiten evaluar al suelo en su totalidad al asegurar una homogeneidad haciendo que toda la muestra de suelo está en contacto con el herbicida y sus metabolitos en disolución, pudiendo obtener un conocimiento de la capacidad total del suelo de retener a estas sustancias. Sin embargo, en el medio ambiente esto no es así ya que el suelo tiene estructura, una red porosa y densidad aparente que influyen en el movimiento del agua por flujo preferencial, lo que provoca que la solución que lleva el contaminante no interaccione con todos los sitios de adsorción. No obstante el tipo de riego en el área de cultivo es por inundación lo que implica que el suelo es sometido saturación por un periodo de tiempo de al menos

24 horas teniendo así cierta semejanza a las pruebas por lote en cuanto a la saturación completa del suelo.

La cantidad y calidad de la materia orgánica de los suelos estudiados, es variable porque está en función del número de años bajo riego con agua residual y su uso. De acuerdo con esta composición se espera una adsorción distinta, en cada suelo.

### **1.3 Objetivo General:**

Evaluar la adsorción y desorción de atrazina, hidroxiatrazina y desetilatrazina en suelos tipo vertisol con distinto tiempo bajo riego con agua residual.

#### ***Objetivos Particulares:***

- Graficar las isotermas de adsorción y desorción de la atrazina, hidroxiatrazina y desetilatrazina en los suelos con MO y sin MO para determinar los coeficientes de adsorción de acuerdo con los modelos de Freundlich y Langmuir.
- De finir para el caso de la atrazina qué fracción es la principal adsorbente del herbicida en los suelos vertisol.
- Estudiar las diferencias en interacción y adsorción de los metabolitos en los suelos en comparación con

la atrazina de acuerdo con los cambios en los grupos funcionales de las moléculas.

- Definir las limitaciones de los modelos aplicados respecto a la matriz en la que se trabajó.
- Plantear con base en los resultados la situación existente en el sitio de estudio.

#### **1.4 Hipótesis**

- Dado que el riego con agua residual cambia gradualmente el contenido y la calidad de la materia orgánica del suelo, se espera una capacidad de adsorción menguada en los suelos regados con AR en comparación con el suelo de riego de temporal debido al aumento de COD.
- Se espera que haya similitud en adsorción entre los suelos por la atrazina y desetilatrazina.
- Se espera que la adsorción de la hidroxiatrazina sea marcadamente distinta a la de los otros dos analitos.
- Las muestras de suelo sin MO tendrán una menor capacidad de adsorción de atrazina que las muestras con MO debido a la menor proporción de esta fracción y a que su naturaleza es menos afín.

- El modelo de Freundlich describirá mejor la adsorción de atrazina en los suelos ya que se basa en características que tienen una mayor similitud con la matriz del suelo.

# CAPÍTULO SEGUNDO

## MARCO TEÓRICO

### **2.1 Sitio de estudio**

#### ***2.1.1 Breve historia y situación económica.***

El Valle del Mezquital (VM) se localiza a 80 km al norte del área metropolitana de la Ciudad de México, este sitio presenta un clima semiárido, con precipitaciones anuales promedio que van de 400 a 700 mm, ocurriendo su mayoría entre los meses de junio y septiembre. La evotranspiración anual promedio es de 1800 mm.

El Valle del Mezquital se encuentra conformada por tres valles principales: Actopan, Ixmiquilpan y Tasquillo, además de algunos llanos cuya denominación de valles aún no ha sido definida. (Gobierno del Estado de Hidalgo, marzo 2014). El municipio de Tetepango que es parte de la conformación del mezquital (20°40'55",99°04'59"), dedica la mayoría de sus tierras a la agricultura de riego y de temporal, siendo un 95% de estas terreno ejidal.

En ellas se siembra maíz (50%), alfalfa (30%) y el 20% restante corresponde a: chile, frijol, haba, cebada, nopal,

avena y nabo. Anteriormente el VM era una de las regiones más pobres de la República. Actualmente produce la mayor cantidad de alimentos en el estado. (Gobierno del Estado de Hidalgo, 2014).

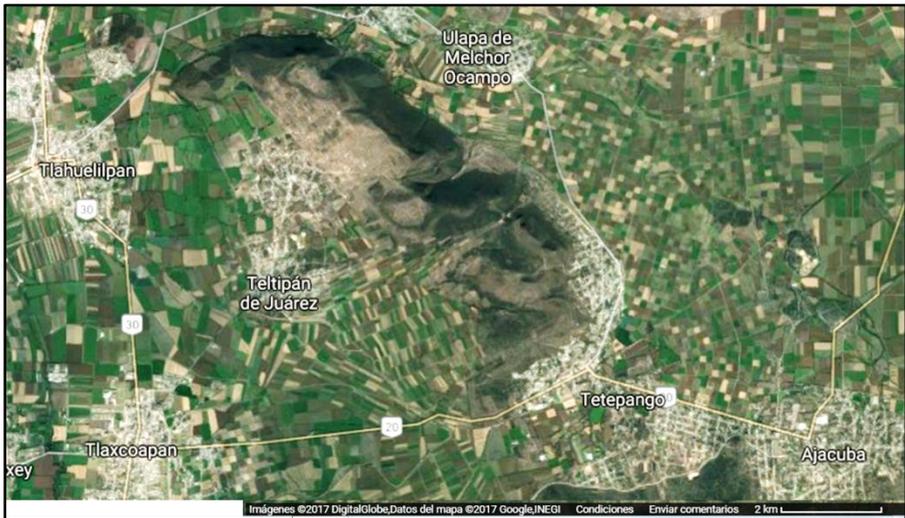


Figura 2.1.- Región geográfica de las localidades de estudio. En el aparecen los municipios de Tlahuelilpan y Tetepango y se pueden apreciar la gran cantidad de parcelas en la zona. Mapa adaptado de Google Maps, 2017.

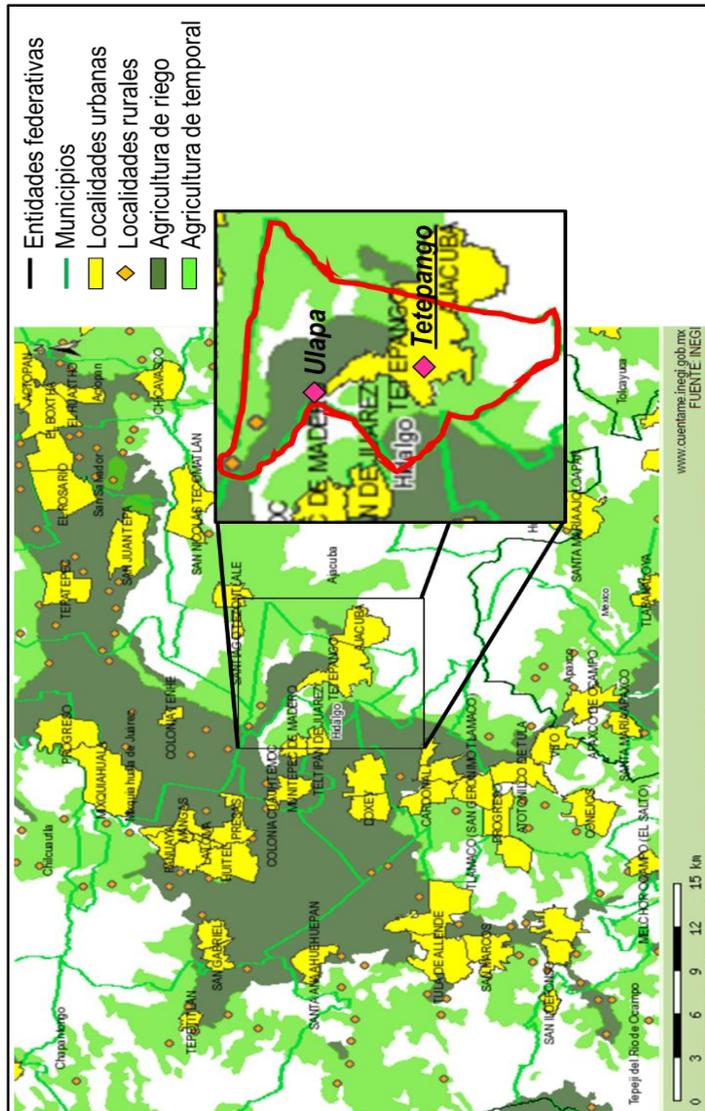


Figura 2.2.- Región del valle del mezquite, se enmarca en rojo el municipio de Tetepango y los rombos rosas marcan las localidades de Ulapa y Tetepango. Adaptado de *Cuéntame INEGI*, 2017.

## **2.2 Riego con agua residual**

El uso de agua residual para riego es una medida que ha sido usada internacionalmente para la activación económica de zonas de bajos recursos como la del Valle del Mezquital. Muchos países han incluido el reciclaje de agua residual en sus planes de recursos hídricos. La planeación adecuada del uso de este recurso hídrico no sólo conserva otros para el uso humano sino que también se aprovechan los nutrientes contenidos en estas aguas para el cultivo de plantas. El nitrógeno y fosforo contenido podría reducir el uso de fertilizantes comerciales (F.A.O. 1992).

En el VM se captan en promedio 52 m<sup>3</sup>/s (4.49 millones de m<sup>3</sup>/día), de aguas residuales, provenientes del drenaje de la ciudad de México (Hettiarachchi & Ardakanian, 2017). Esta actividad inició en 1912, la superficie y el volumen de agua vertidos fueron incrementando con el tiempo, en la actualidad constituye la zona más extensa y más antigua con dicha práctica, a nivel mundial (Conagua, 2010). En el sitio, se tienen identificadas superficies con diferente número de años bajo riego, lo que permite evaluar el efecto que dicha práctica ha tenido en las propiedades de los suelo de la región.

Las fábricas, la refinería y la planta termoeléctrica en la zona ensucian el aire, el suelo, y el agua del río Tula. Todo esto ocasiona que el Valle del Mezquital sea la zona más contaminada del estado (Gobierno del Estado de Hidalgo, marzo 2014).

Dentro de la problemática de la contaminación, el agua residual, ocupa un papel clave debido a que no sólo aporta nutrientes al suelo, sino que su contenido abundan sustancias consideradas nocivas para el medio ambiente y el alto costo del tratamiento termina forzando a muchos países en desarrollo a reutilizar estos efluentes parcial o nulamente tratados como sucede en este valle (Qadir & Scott, 2010).

### **2.3 El suelo**

El suelo es un sistema natural considerado trifásico y dinámico, conformado por materia inorgánica, materia orgánica, agua y aire. Los suelos son medios porosos creados en la superficie de la tierra por procesos de intemperismo y actividad biológica, geológica e hidrológica, sobre materiales rocosos. Estos difieren de la simple roca intemperada por la estratificación del suelo en horizontes

producidos por la continua influencia del drenaje de agua y microorganismos (Sposito, 1989).

Desde el punto de vista químico, los suelos son sistemas abiertos; ya que intercambian materia y energía con la atmósfera, biósfera e hidrósfera; multicomponentes y biogeoquímicos que contienen sólidos, líquidos y gases. Esto implica que los flujos de materia en el suelo son altamente variables en tiempo y espacio lo que da lugar al desarrollo de los perfiles del suelo y los patrones de su fertilidad (Sposito, 1989). La composición química del suelo se encuentra influenciada por la topografía y el tiempo de desarrollo del intemperismo y la distribución, retención y drenaje de agua superficial (Cepeda, 1991).

### ***2.3.1 Fracciones características del suelo***

#### ***2.3.1.1 La fracción inorgánica***

La fracción inorgánica del suelo está constituida por minerales y fragmentos de roca de tamaño y composición variable. Existen dos formas de clasificarlos: minerales primarios, que son minerales que presentes en el suelo que conforman la roca y se encuentran químicamente inalterados y minerales secundarios, que son formados por el intemperismo de los minerales primarios (Tan, 2011).

A su vez existen tres fracciones para describir la parte inorgánica y se clasifican por su tamaño de partícula, de acuerdo con su diámetro esférico equivalente: la fracción gruesa (2 a 0.050 mm) describe a la arena, la fracción fina (0.050 a 0.002 mm) describe al limo y la fracción muy fina (<0.002 mm) pertenece a las arcillas, esta última está formada predominantemente por silicatos y óxidos de metales alcalinotérreos y de transición (Tan, 2011).

### ***2.3.1.2 La fracción orgánica***

El humus es la totalidad de la materia orgánica (MO) en el suelo exceptuando aquellas pertenecientes a la biomasa de las plantas y animales. Esta materia sólida de color negro tiene una importante influencia en la acidez del suelo, formación de agregados, la movilidad de elementos nutrientes, y la retención de sustancias contaminantes. La materia orgánica del suelo (MOS) se puede dividir en dos grupos: las sustancias húmicas y las no húmicas, en ambos casos, estas sustancias son multifuncionales (Sposito 1989).

Las sustancias húmicas son compuestos que no tienen que ver con el sostenimiento de la vida, estos vienen de la acción de microorganismos y dan lugar a compuestos

poliméricos. Esta definición no implica un tipo particular de compuestos ya sea en su masa molecular o su reactividad (Sposito, 1989).

Las sustancias húmicas son complejas, su formación es un proceso difícil de vislumbrar del todo, lo que ha llevado al desarrollo de varias propuestas para explicar su formación. Por ello de acuerdo con Essington (2015) se organizaron los aspectos generales semejantes entre las teorías propuestas quedando tres generalizaciones que explican la formación de las sustancias dando lugar a su vez a cinco caminos posibles.

- a) Aquellas que incluyen la degradación y recombinación enzimática de los biopolímeros. (Figura 2.1, (1)).
- b) Aquellas que involucran la descomposición biótica de los biopolímeros y su ensamblaje en estructuras macromoleculares por mecanismos abióticos. (Figura 2.1 (2), (3) y (4)).
- c) Aquellas que también hablan de la formación de estructuras macromoleculares y agregados por mecanismos abióticos. (Figura 2.1, (5))

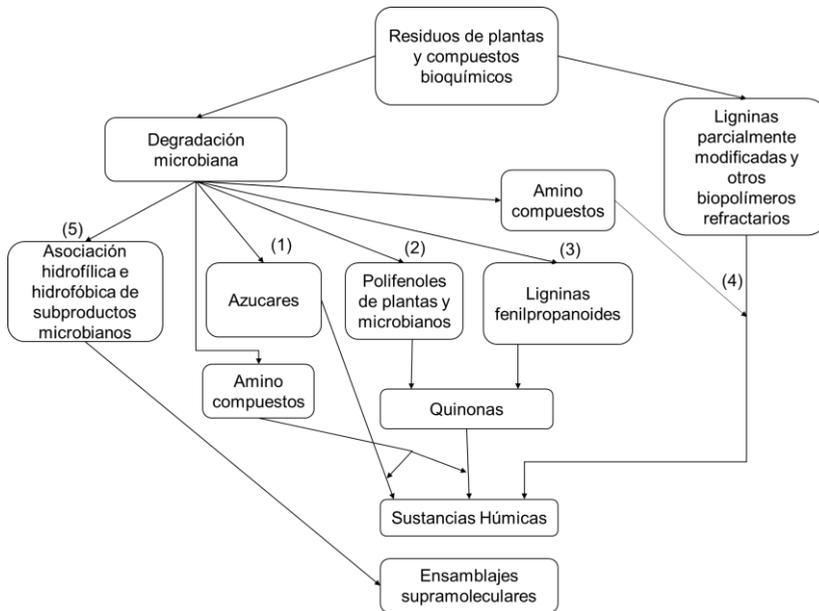


Figura 2.3.- Génesis de sustancias húmicas del suelo. Adaptado de Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach (Essington, 2015).

Las sustancias no húmicas son moléculas orgánicas como proteínas, aminoácidos, azúcares, resinas y celulosa. Estas provienen de residuos de organismos vivos y a su vez sirven de alimento para otros organismos vivos del suelo (FAO, 2006).

La reactividad química de la materia orgánica del suelo (MOS) depende del tipo de compuestos que la conforman. Esto se traduce en la capacidad de: formar enlaces con la superficie de minerales del suelo o compuestos inorgánicos

u orgánicos presentes como solutos; la sorción compuestos orgánicos con propiedades hidrofóbicas, sorción física o química de aniones o cationes y rearrreglos estructurales dependientes de las condiciones del medio en que se encuentren (Essington, 2015).

El oxígeno en la composición de estas sustancias da características neutrales o ácidas. Las primeras son propias de los grupos funcionales como: ésteres, aldehídos, y éteres; que dan lugar a las sustancias no húmicas; y las segundas de los ácidos carboxílicos que dan lugar a los ácidos húmicos y fúlvicos en sus variantes alifáticas o aromáticas (Essington, 2015).

### ***2.3.1.3 Reactividad química del suelo***

El suelo contiene muchos tipos de partículas que abundan en tamaño entre lo macro y lo nano, por esto mismo su reactividad se puede observar de forma macroscópica y en las partículas de menor tamaño; entre éstas últimas, al menos una fracción se encuentra entre los coloides (1  $\mu\text{m}$  -1 nm) y las nanopartículas ( $10^{-7}$ - $10^{-9}$ ) m. El suelo es un sistema de coloides y nanopartículas de diferentes tamaños y proveniencias. buenos ejemplos de estos se encuentran en las fracciones de arcillosas, hidróxidos de

metales, sustancias húmicas, alofano e imogolita, estos últimos dos en suelos volcánicos (Theng & Yuan, 2008).

También, la disolución y precipitación de sustancias en el suelo son fenómenos químicos que determinan el destino de los componentes minerales inorgánicos principales en los suelos. La formación del suelo, los procesos de meteorización y la movilidad de los contaminantes se ven afectados por los equilibrios de disolución y precipitación de la fase sólida, así como los procesos de sorción en el suelo (Sparks, 1997).

En términos de la interacción de un contaminante con el suelo el factor ambiental más importante es el tiempo de contacto de los *contaminantes* con el suelo. La fase inicial de asociación ocurre en milisegundos, seguido de una fase lenta que toma días para que finalmente se de una difusión a través de los microporos del suelo y de lugar rearrreglos estructurales y precipitación, adsorción y absorción (Theng & Yuan, 2008).

## **2.4 Fenómenos de adsorción**

El proceso, a través del cual la acumulación neta de una sustancia ocurre en la frontera de dos fases continuas es descrito como adsorción. Esto es la tendencia de una

sustancia componente de un sistema a agregarse en la interfase, donde la característica superficial es diferente de aquella en el seno de la fase. Este fenómeno se distingue de la absorción o la precipitación; el primero es la penetración física en la fase absorbente mientras que el segundo es la formación de una estructura tridimensional. En situaciones en las que el adsorbente es de naturaleza compleja.

La adsorción y la absorción pueden ocurrir simultáneamente e incluso afectarse mutuamente. Es por ello que cuando se desconoce el mecanismo predominante en la combinación de estos fenómenos, se le denomina sorción (Sposito, 1984).

Los parámetros que se utilizan para determinar la adsorción del suelo y su afinidad van de acuerdo con los modelos aplicados. Por ejemplo, los modelos utilizados son dos: el modelo de Langmuir donde se tiene  $K_L$  y  $N_{MAX}$  y en el de Freundlich:  $K_F$  y  $n$ . En ambos casos dos parámetros ajustables, en cada uno se dan constantes de equilibrio que se interpretan en términos de afinidad ( $K_L$ ) o como coeficientes de reparto/distribución ( $K_F$  o  $K_D$ ).

En casos donde se obtiene  $K_F$ , Este valor es necesario para conocer la movilidad de un contaminante orgánico en el

suelo; un valor de  $K_F$  alto nos dice que el contaminante es poco móvil, por el contrario, si se trata de un valor bajo quiere decir que se trata de una sustancia más móvil (Department of Ecology, State of Washington, 2015).

En sistemas en los cuales se presume que el principal adsorbente del contaminante es la fracción orgánica del suelo, resulta interesante normalizar este parámetro de acuerdo con el contenido de carbono orgánico del suelo (COS) dando lugar al coeficiente de reparto normalizado  $K_{OC}$ , que es la proporción de masas de una sustancia química orgánica adsorbida en el suelo por unidad de masa de carbono orgánico del suelo en equilibrio con la disolución de la sustancia (Department of Ecology, State of Washington, 2015).

Este parámetro es determinado a partir del  $K_F$  y el %CO del suelo por medio de la siguiente ecuación:

$$K_{OC} = \frac{K_D 100\%}{\%CO} = \left[ \frac{l}{kg} \right] \quad (1)$$

### **2.4.1 Modelos y tipos de isothermas de adsorción**

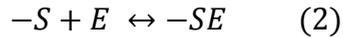
Una isoterma de adsorción describe la relación entre la concentración de una especie química disuelta y la cantidad adsorbida de la misma por la fase sólida en equilibrio a presión y temperatura constantes. Las isothermas de adsorción pueden ser clasificadas por su forma en cuatro tipos y su comportamiento puede ser adaptado a los modelos de Freundlich y de Langmuir (Sposito, 1984; Evangelou, 1988).

#### **2.4.1.1 Modelo de Langmuir:**

Se trata de un modelo teórico y las condiciones en las que se basa son:

- El número de sitios de adsorción es fijo.
- En la adsorción se forma una monocapa.
- El comportamiento de la adsorción es independiente de la composición de la superficie.
- Todos los sitios de adsorción tienen grupos funcionales similares.
- No existe interacción entre las moléculas.
- La isoterma tiene el comportamiento descrito por el tipo L (muestra saturación de la interfaz).

Este modelo parte del equilibrio siguiente:



Dónde:  $-SE$  es la especie química adsorbida en la superficie del sólido,  $E$  es la especie química en disolución y  $-S$  son los sitios disponibles del adsorbente.

Este equilibrio resulta en la siguiente expresión:

$$K_L = \frac{[-SE]}{[-S][E]} \quad (3)$$

Esta relación representa la constante de equilibrio. Configurando (3) en términos de la concentración de la especie en equilibrio ( $c$ ) =  $[E]$  y la concentración adsorbida ( $q$ ) =  $[-SE]$  queda.

$$K_L = \frac{q}{[-S]c} \quad (4)$$

Resolviendo (4) para  $q$ :

$$q = K_L[-S]c \quad (5)$$

Considerando que  $[-S]$  tiene un número fijo de sitios de adsorción:  $[-S] = N_{max} - q$ , sustituyendo en (5) y resolviendo para  $q$ :

$$q = \frac{K_L N_{max} c}{1 + K_L c} \quad (6)$$

La isoterma de Langmuir puede ser linealizada de diversas maneras y los parámetros ajustables son normalmente estimados por regresión lineal. La regresión resulta en diferentes estimaciones de los parámetros de acuerdo con cada linealización. Esto sucede porque cada una de estas transformaciones cambia la distribución de error original mejorando o empeorando según el caso. Una linealización que da una buena correlación puede variar de un grupo de datos a otro. Incluso se discute que son necesarios métodos no lineales de ajuste. La mejor regresión en estos modelos no sólo depende del coeficiente de correlación y es necesaria la aplicación de métodos estadísticos como Mínimos Cuadrados lineales o no lineales, según el caso para determinar la correcta aplicación del modelo de mejor ajuste. Sin embargo los ajustes de estos modelos y su comprobación aún es discutida (Kinniburgh, 1986).

Diferentes linealizaciones del modelo de Langmuir:

- Doble recíproco (Lineweaver-Burk)

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{K_L N_{max}} \left( \frac{1}{c} \right) + \frac{1}{N_{max}} \quad (7)$$

- Recíproco (Langmuir)

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{K_L N_{max}} + \frac{1}{N_{max}} (c) \quad (8)$$

- Coeficiente de distribución (Scatchard)

$$\frac{q}{c} = K_L N_{max} - K_L(q) \quad (9)$$

- Eadie-Hofstee

$$q = N_{max} - \frac{1}{K_L} \left( \frac{q}{c} \right) \quad (10)$$

Donde:

$N_{max}$ : representa el valor de  $q$  aproximado asintóticamente a razón de que  $c$  sea arbitrariamente grande, es decir la concentración máxima de saturación (parámetro ajustable).

$K_L$ : Es la constante de afinidad por el adsorbente (parámetro ajustable).

$q$ : Es la concentración del adsorbato en la superficie.

$c$ : Es la concentración de la especie química en la disolución de suelo.

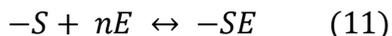
#### **2.4.1.2 Modelo de Freundlich**

Este modelo es empírico que se basa en:

- El adsorbente tiene una superficie rugosa (microporosa)
- Distribución exponencial de la energía de los sitios de adsorción.

- No supone la formación de una monocapa

El equilibrio es expresado por la ecuación siguiente:



Dónde:  $-S$  son los sitios disponibles del adsorbente,  $E$  es la especie química en disolución,  $n$  es el coeficiente estequiométrico empírico y  $-SE$  es la especie química adsorbida en la superficie del sólido. De este equilibrio se obtiene la siguiente expresión.

$$K_F = \frac{[-SE]}{[E]^n} = \frac{q}{c^n} \quad (12)$$

Si se cambia esta expresión a términos de su concentración  $-SE$  es representado por  $q$  que es la concentración de la especie adsorbida en la superficie mientras que  $c$  es la concentración de la especie en la disolución y  $n$  es una constante adimensional que muestra la afinidad, (Figura 2.2).

Resolviendo para  $q$  se obtiene:

$$q = K_F c^n \quad (13)$$

Modelo Linealizado:

$$\log(q) = \log K_F + \frac{1}{n} \log(c) \quad (14)$$

Donde:

$K_F$ : Constante de equilibrio que indica la distribución del analito en la interfaz (Parámetro ajustable).

$q$ : Es la concentración de adsorbato en la superficie.

$c$ : es la concentración del adsorbato en la disolución de suelo.

$n$ : Constante de afinidad entre el adsorbato y adsorbente (Parámetro ajustable).

**$n < 1$  Caso 1:** Refleja la situación en la cual a más grandes concentraciones del adsorbato es más difícil sorber moléculas adicionales a causa de la saturación de los espacios disponibles o a que no son tan afines al adsorbato. Por ejemplo: la primera pendiente de la isoterma tipo S. (Figura 2.3)

**$n > 1$  Caso 2:** Describe la situación contrastante en la que las moléculas previamente adsorbidas llevan a una modificación en la superficie que agrega estabilidad y aumenta la capacidad adsorción. Por ejemplo: la segunda pendiente de la isoterma tipo S. (Figura 2.3)

**$n = 1$  Caso 3:** Describe aquellos casos en los que la atracción del sólido por el adsorbato permanece igual ante cualquier concentración de la fase acuosa dando como resultado una isoterma con un comportamiento lineal como

el descrito por el Tipo C de isoterma. Este caso puede ser considerado dentro del modelo de Freundlich, aunque el **modelo de isoterma de Henry** también describe de forma similar este comportamiento lineal con la gran diferencia de que estipula que la adsorción sucede en una superficie lisa y homogénea, infinita y en donde no hay interacción entre moléculas. (Figura 2.3)

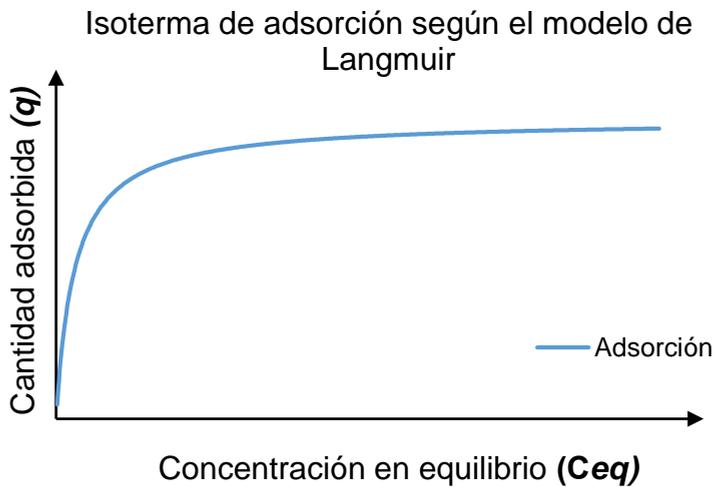


Figura 2.4.- Grafica de una isoterma teórica de acuerdo con el modelo de Langmuir.

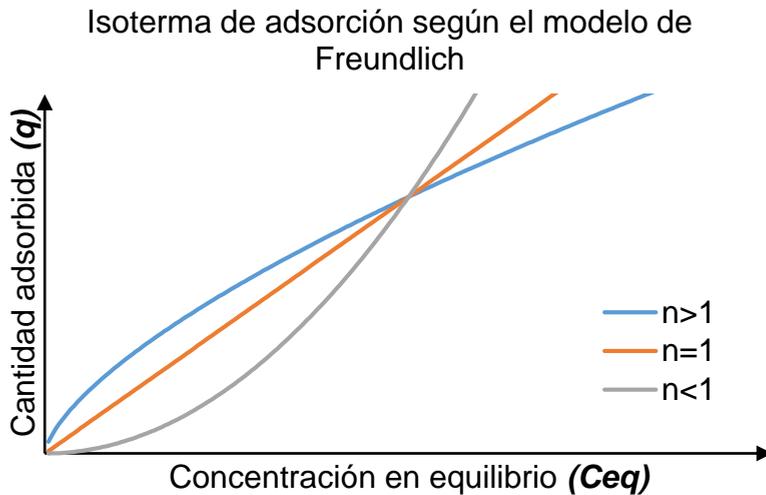


Figura 2.5.- Comportamiento que toman las una isoterma de acuerdo con el valor de  $n$  siguiendo el modelo de Freundlich.

Las ecuaciones de los modelos de Freundlich y Langmuir no determinan el mecanismo a través del cual ocurre la adsorción, tampoco confirman que la adsorción ha ocurrido de manera efectiva y se trate de otro fenómeno como absorción o precipitación. Sin embargo estos modelos de isotermas de adsorción deben ser considerados como modelos ajustables a cualquier isoterma de este tipo ya que tienen una capacidad predictiva adecuada bajo condiciones limitadas (Sposito, 1989).

### 2.4.1.3 Tipos de isothermas

Han sido definidos cuatro tipos de isothermas (Figura 2.4) que describen en específico las características del comportamiento de adsorción independientemente del adsorbente o adsorbato. Y cada una muestra propiedades que coadyuvan a definir el fenómeno de adsorción.

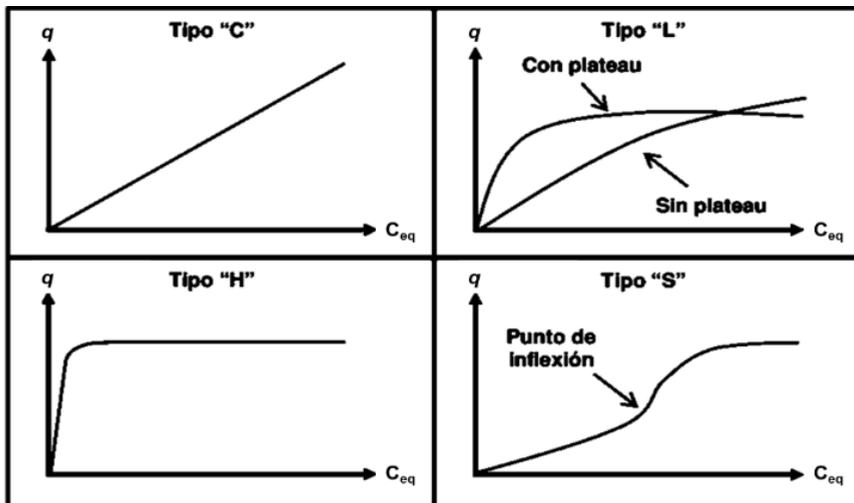


Figura 2.6.- Tipos de isothermas clasificadas de acuerdo con su forma. Adaptado de (Giles et al, 1974).

Isoterma tipo C: La pendiente que la describe permanece constante hasta alcanzar a su máxima adsorción posible. Tiene lugar cuando la superficie de adsorción y la cantidad de adsorbato aumentan proporcionalmente o cuando hay un reparto constante entre la región interfacial y la solución

de suelo. Este tipo es descrito por el *modelo de Freundlich, caso 3 o Modelo lineal* (Sposito, 1984).

En las isotermas de tipo C, donde se observa linealidad, se describe comúnmente la adsorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos, como los hidrocarburos *clorados*. La linealidad de estas isotermas está basada en el *modelo de reparto lineal* (Figura 2.5). En este modelo se establece que adsorbato se reparte linealmente entre las zonas hidrofóbicas de la MOS adsorbida en una partícula mineral inorgánica y el disolvente. En este reparto no ocurre ninguna interacción específica entre la materia orgánica y adsorbato por lo que no ocurre una saturación (Evangelou, 1988).

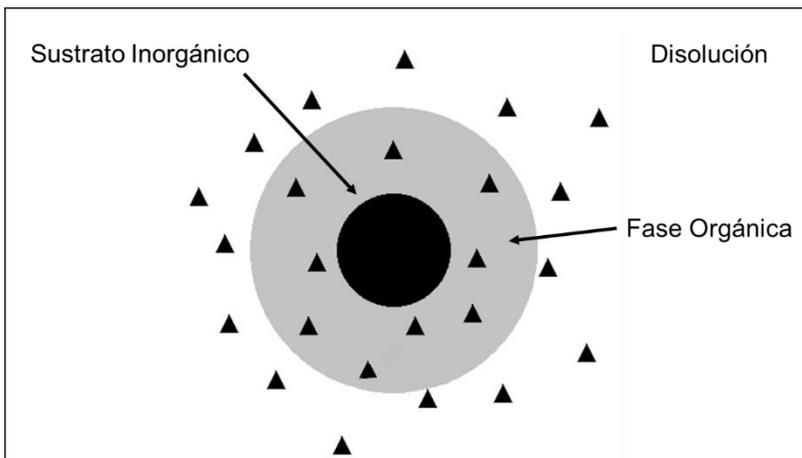


Figura 2.7.- Modelo de Repartición Lineal. Los triángulos negros representan a la sustancia hidrofóbica y su distribución. Adaptado de Evangelou (1988).

Las isothermas con este comportamiento ocurren cuando el medio adsorbente tiene propiedades similares a las de disolvente, lo que es característico de adsorbentes formados por agregados moleculares. Estos agregados son coloides anfífilicos en los que el adsorbato se distribuye por la afinidad del adsorbente por el medio y la sustancia adsorbida. La efectividad en la distribución es explicada por el coeficiente  $K_D$ .

$$K_D \left[ \frac{l}{kg} \right] = \frac{\text{Cantidad adsorbida por masa de disolución}}{\text{Concentración en la disolución}}$$

$$K_D \left[ \frac{l}{kg} \right] = \frac{q \text{ [g/kg]}}{C_{eq} \text{ [g/l]}} \quad (15)$$

Las sustancias con  $K_D$  que tienden a cero tienen poca partición por el adsorbente, mientras que los adsorbatos con  $K_D$  altos son compuestos orgánicos poco solubles y poco polares o apolares (Bleam, 2012).

Isoterma tipo S: Es descrita por una pendiente inicial donde la afinidad de la sustancia por la solución de suelo es mayor que su afinidad por las fases sólidas de suelo debido a la formación de compuestos de coordinación no adsorbibles o por la formación de polímeros o interacciones estereoquímicas (de las sustancias orgánicas). Finalmente el adsorbente recupera su afinidad por el adsorbato cuando

la concentración de éste incrementa superando la capacidad de formación de compuestos de coordinación, mientras que en el caso de los compuestos orgánicos las interacciones del adsorbato con el adsorbente se estabilizan provocando un aumento en la afinidad de la sustancia justo como es descrito por dos casos del *Modelo de Freundlich*; el caso 2 describe su primer pendiente y el caso 1 la segunda pendiente (Sposito, 1984).

Isoterma tipo L: Se tiene una pendiente que inicialmente no depende del cambio de concentración de la sustancia y es causada por la gran afinidad de las partículas sólidas por la sustancia a baja concentración hasta que la superficie disponible del adsorbente disminuye hasta saturarse. Puede ser descrita por los modelos de Langmuir y Freundlich (caso 2) (Sposito, 1984).

Isoterma tipo H: Este tipo, describe de manera similar a aquel de la isoterma tipo L en donde una muy pronunciada pendiente al inicio es indicativo de una fuerte afinidad de las fases sólidas por el adsorbato. Esto es producido por interacciones muy específicas. Las sustancias que pueden presentar este tipo de comportamiento (Figura 2.5) a través de las interacciones tipo *Van der Waals* son grandes moléculas orgánicas y polímeros inorgánicos. Es descrita por el modelo de Langmuir (Sposito, 1984).

### ***2.4.2 Mecanismos de adsorción del suelo***

Los mecanismos a través de los que sucede la adsorción de compuestos orgánicos en el suelo son diversos las características que influyen en la adsorción son: los grupos funcionales, su abundancia o escases en la estructura de la MOS, la solubilidad, así como el carácter general alifático o aromático (Evangelou, 1988).

En el caso de la fracción inorgánica, el tipo de conformación de las arcillas y su composición que varía entre oxihidróxidos, silicatos y óxidos de hierro y aluminio son lo que rigen la adsorción. (Evangelou, 1988).

El efecto del pH determina, en ambos casos, el tipo de ionización que podrían presentar los grupos funcionales en la MOS o las arcillas, el adsorbato y otros solutos que pudieran dar competencia, además de influir en la capacidad de intercambio catiónico del suelo. A su vez la fuerza iónica influye en la movilidad y estabilidad de las sustancias en el medio. Finalmente la concentración y por consiguiente la actividad del adsorbato en la solución de suelo determinarán el equilibrio hacia el que se desplaza la adsorción (Avilés, 2017).

En específico, el estudio de los mecanismos que involucran la adsorción de compuestos orgánicos en el suelo se ha clasificado de acuerdo a los grupos funcionales presentes en sus estructuras como se puede ver en la tabla 2.1.

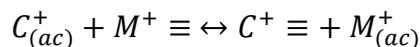
Tabla 2.1. – Descripción del mecanismo de adsorción de compuestos orgánicos en el suelo. Adaptado de: The Surface Chemistry of Soils (Sposito, 1984).

Mecanismo de interacción	Grupos funcionales involucrados
Intercambio catiónico	Aminas, NH de anillo, N de heterociclo
Protonación	Aminas, N de heterociclo, carbonil, carboxilato
Intercambio aniónico	Carboxilato
Puente de agua	Amino, carboxilato, carbonil, OH de alcohol
Intercambio de ligante	Carboxilato
Puentes de hidrógeno	Aminas carbonilo, carboxilo, fenilhidroxilo
Interacciones de van del Waals	Grupos funcionales apolares y neutros

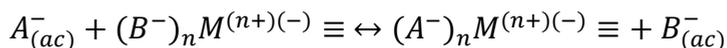
### **2.4.2.1 Mecanismos de adsorción de la fracción inorgánica del suelo.**

Mecanismo de protonación: Este mecanismo se basa en el concepto de que la superficie del suelo se comporta como un ácido de Bronsted-Lowry, es decir, que es capaz de donar un protón. Y está presente en los casos donde un protón superficial, ubicado en un complejo de esfera interna o externa o bien en el agua solvatando al metal de un complejo de esfera externa, forma un complejo con la molécula orgánica con grupos funcionales lábiles a la reacción de protonación. Este mecanismo es comúnmente observado en suelos con un pH o contenido de agua bajos en los que el comportamiento del suelo como ácido de Bronsted-Lowry es mayor (Sposito, 1984).

#### Mecanismos de intercambio iónico:

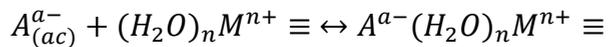


El intercambio catiónico tiene lugar cuando un nitrógeno cuaternario de una molécula orgánica alifática o heterocíclica aromática, e.g. el ion amonio  $R-NH_3^+$ , intercambia al catión metálico monovalente de un complejo previamente formado en una superficie.



El intercambio aniónico ocurre cuando un grupo carboxilato  $R-COO^-$ , reemplaza a un anión monovalente presente en un complejo de esfera externa adsorbido a su vez en una superficie de grupos hidroxilo ( $-OH$ ) o amino ( $-NH_2$ ) (Sposito, 1984).

Mecanismo de “puente de agua”: En este mecanismo se coordina un anión disuelto con el dipolo inducido del agua que solvata a un catión intercambiable adsorbido en una superficie.



En este equilibrio el agua no es desplazada debido a que el ion metálico se comporta como un ácido de Lewis fuerte (acepta pares de electrones). En caso de que el agua fuera desplazada se trataría únicamente de un complejo de esfera interna (Sposito, 1984).

Mecanismo de intercambio de ligante: Este tipo de adsorción se refiere específicamente a la formación de un complejo de esfera interna entre un grupo carboxilato y un centro metálico de Fe (III) o Al (III) presentes en la parte mineral del suelo mediante la coordinación de este grupo funcional en la estructura desplazando a un grupo hidroxilo (Sposito, 1984).

#### **2.4.2.2 Mecanismos de adsorción de la fracción orgánica del suelo.**

Mecanismo de puentes de hidrógeno: Este tipo de interacción no llega a ser significativo entre la fracción orgánica del suelo y un compuesto orgánico debido a que las fuerzas de atracción entre iones cargados son de un orden mayor. Sin embargo en la relación entre MOS y un compuesto orgánico tienen una mayor relevancia. Los puentes de hidrógeno se forman por la interacción dipolo-dipolo de átomos hidrógeno con momento dipolar positivo ( $\delta^+$ ) con otro átomo cuyos pares de electrones libres dan como resultado un momento dipolar negativo ( $\delta^-$ ), como aquellos presentes en el oxígeno de un hidroxilo, carboxilato, carbonilo o incluso aminas (Sposito, 1984).

Mecanismo de fuerzas de Van der Waals: Consiste en un tipo de fuerzas intermoleculares causado por la presencia de dipolos eléctricos que interactúan con moléculas no polares induciendo en las mismas momentos dipolares que coaccionan entre sí. Esta correlación de cargas es muy débil sin embargo es aditiva y en presencia de arreglos poliméricos, como aquellos de la MOS, es relevante. Este tipo de mecanismo se presenta en moléculas hidrofóbicas donde el parámetro  $K_{ow}$  es de importancia. Dentro de los

parámetros que existen para describir la distribución de un adsorbato en la MOS, están el  $K_{oc}$  y el  $K_{ow}$  (Sposito, 1984).

El  $K_{oc}$  es la relación que describe el reparto de un adsorbato entre la MOS y el medio y basa su magnitud al contenido de MO y el tipo de polaridad de la molécula. Esto es, un mayor contenido de materia orgánica dará una mayor adsorción; si la molécula es menos polar en consecuencia es menos soluble en un medio acuoso y más adsorbible en las partes hidrofóbicas de la MOS.

El  $K_{ow}$  es un coeficiente que establece la relación de concentraciones de una sustancia entre el octanol y agua, a medida que la magnitud de este parámetro sea mayor se dice que el adsorbato es más afín al octanol por lo que se trataría sustancia poco soluble en agua. Este parámetro cobra importancia para determinar la partición de una sustancia a disolverse en capas lipídicas de organismos vivos y su tendencia a la biomagnificación (Bleam, 2012).

## **2.5 La contaminación del suelo**

Para hablar de contaminación se debe definir en primer lugar a qué se le llama contaminante. De acuerdo con Manahan (2010): *“Se le llama contaminante a una sustancia que está presente en una concentración mayor a la natural*

*como resultado de la actividad humana y que tiene un efecto perjudicial neto en el medio ambiente o algún recurso material en el mismo.”*

En una definición personal se dice que un suelo está contaminado cuando la capacidad amortiguamiento es rebasada por la presencia breve o continua y en cierta cantidad de una o varias sustancias y cuya existencia, asociación o degradación, química, física o biológica es considerada adversa para seres bióticos y abióticos pudiendo ser provocada de origen natural o antropogénica.

Las prácticas agrícolas en el suelo tienen un impacto ambiental considerable. La producción de alimentos así como la ganadería en su práctica desmedida han ocasionado el desplazamiento de plantas nativas, destruido el hábitat de la fauna local, causado erosión y descargando toneladas de fertilizantes, plaguicidas y pesticidas en el suelo. Por otro lado, las cosechas de plantas domésticas ayudan a consumir el dióxido de carbono atmosférico y algunos de los recursos obtenidos de ellas pueden ser aprovechados para sustituir derivados del petróleo como combustibles y fibras (Manahan, 2010).

Cada sustancia extraña a un medio considerada contaminante tiene una fuente, y es esta fuente el primer

sitio en que se debe buscar para su eliminación. Una vez que una sustancia es liberada de su fuente puede actuar a través de un receptor, que es cualquier cosa afectada directamente por el contaminante, eventualmente si este contaminante es persistente puede permanecer depositado en este receptor, pero no permanentemente (Manahan, 2010).

La contaminación por fertilizantes sucede por la escorrentía a ríos, lagos y litorales oceánicos donde las algas reciben estos nutrientes aumentando su biomasa que al morir consume el oxígeno y daña los ecosistemas por fatiga de oxígeno, a su vez la descomposición de productos de desecho animal también resulta en la producción de nitratos que de igual manera causan la eutrofización de cuerpos acuáticos (Manahan, 2010).

Los pesticidas y plaguicidas por otra parte tienen efectos en los organismos, se bioacumulan y transfieren por las cadenas tróficas, contaminan el agua subterránea, dejan productos de degradación biológicamente activos y tienen efecto en la fertilidad del suelo. Cabe mencionar que las plagas a quienes combaten desarrollan resistencia lo que deviene en aumentos de dosis y en la creación de pesticidas más potentes y persistentes (Manahan, 2010).

En suelos agrícolas las actividades de laboreo afectan la estructura y grado de conexión de los macroporos del suelo (Prado et al., 2009, 2011). En experimentos de campo se ha observado que los solutos alcanzan el acuífero más rápidamente a lo esperado según la teoría convencional de flujo de masa, lo cual se debe a flujos preferenciales (FP) en suelos bien estructurados y a la conexión entre poros. Estos FP reducen el tiempo de residencia de los contaminantes y por ende, la capacidad de ser amortiguados por el suelo.

El comportamiento y transporte de contaminantes es afectado por procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren en el suelo y las sustancias propias del mismo, por lo que el tipo de interacción y/o transformación que ocurre depende de las propiedades físicas, reactividad (de acuerdo a su composición), el tipo de contaminante y las condiciones climáticas.

El destino y movimiento de los contaminantes es una consideración clave en la valoración de su impacto y se ha establecido que este movimiento es el transporte físico que es el movimiento sin reaccionar o interaccionar con otras fases del medio en el que se presenta (Kegley, 2016)

### **2.5.1 Los Plaguicidas**

Estos compuestos se encargan de prevenir, controlar o destruir organismos vivos considerados plagas. Actualmente son las sustancias tóxicas más profusamente dispersadas por la humanidad en el medio ambiente junto con el dióxido de carbono. Y su uso está presente en los ámbitos: forestal, pecuario, urbano, industrial y doméstico. Se clasifican en: herbicidas, insecticidas, fungicidas, bactericidas, nematocidas, acaricidas, rodenticidas y molusquicidas (Avilés, 2017).

Los herbicidas comienzan a ser producidos de origen natural a finales del siglo XIX durante la revolución industrial como respuesta a la creciente demanda de alimentos de las poblaciones. Posteriormente la necesidad de que fueran más efectivos se comienza a producirlos de forma sintética en la primera mitad del siglo XX. Durante la segunda mitad del siglo XX, la infraestructura remanente de la guerra lleva a la gran comercialización de los pesticidas en todo el mundo desencadenando el *Boom* algodonero en Centro América y la revolución verde en México. Para finales de la década de 1970 Latino América era una de las regiones en desarrollo con mayor uso de agroquímicos (Avilés, 2017).

Se le conoce como Revolución Verde en México al cambio de la agricultura tradicional por la agricultura industrializada a la entrada de pesticidas, fertilizantes, maquinaria y sistemas de riego de agua potable y residual. Esto último es el caso del Valle del Mezquital en la región sur del estado de Hidalgo (Avilés, 2017).

La maleza presente en los campos de cultivo afecta su productividad, su calidad y por lo tanto, los costos de realización de la agricultura. Para manejo de esta maleza y así reducir la aparición en los cultivos es necesario adoptar prácticas para permitir su manipulación y control cuando se presentan infestaciones de esta maleza (Dileman y Mortensen, 1997). Su control es llevado a cabo de forma mecánica, biológica o química. En el último caso es realizado por la aplicación de herbicidas, herramienta común de la agricultura moderna. No obstante el uso de estas sustancias requiere conocimientos técnicos para su funcionamiento correcto, eficiente y oportuno (Andersen, 1996).

Un herbicida es una sustancia comercial que inhibe o interrumpe del desarrollo y crecimiento de una planta. Son extensivamente usado en la agricultura, industria y zonas urbanas para el control adecuado de la maleza a un bajo costo (Peterson et al. 2001). Sin embargo, su aplicación

hecha sin conocimiento puede causar daños a los cultivos, medio ambiente e incluso a las personas que los aplican.

Desde la década de 1940 los herbicidas han ido evolucionando a versiones más sofisticadas en el control de la maleza, duración del periodo de control y la selectividad de los cultivos (Baumann et al. 1998). La resistencia generada a este y otros plaguicidas ha traído consigo nuevas familias de compuestos como: anilidas, benzamidas, carbamatos, cumarinas, dinitroanilinas, derivados de ácido fenoxiacético, ftalamidas, piretroides, tiocarbamatos y triazinas (Albert, 1997).

Los herbicidas son aplicados por millones de hectáreas de parcelas de cultivo en todo el mundo y son contaminantes acuáticos debido a su extenso uso y aplicación ya que son encontrados en aguas superficiales y subterráneas comúnmente. Entre los más comunes están las triazinas, usadas en producciones de maíz y frijol de soya. Otros herbicidas encontrados en agua incluyen el prometon, metolaclor, metribuzin, tebutiuron y alaclor. Además de que sus productos de degradación vía hidrólisis, fotólisis y la metabolización de microorganismos. (Keagle et al. 2016).

Desde 1997 al día de hoy la producción de alimentos a nivel mundial ha bastado para satisfacer la demanda alimenticia

a nivel mundial, no obstante, cerca del 40% de la producción se pierde por problemas de producción, almacenamiento, transporte, distribución e incluso por la estética del alimento (Restrepo, 1998). Una situación que agrava la hambruna crónica de 842 millones personas en el mundo (F.A.O., 2013)

En México el uso de plaguicidas por su practicidad y el escaso apoyo gubernamental económico y educativo para adoptar prácticas menos nocivas, ha devenido en problemas económicos, ambientales y de salud pública en nuestra nación, tan es así que no existe la regulación de estas sustancias para su monitoreo y cuantificación en cualquier matriz ambiental.

# CAPÍTULO TERCERO

## LA ATRAZINA

La atrazina o 6-cloro-N<sup>2</sup>-etil-N<sup>4</sup>-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina, de acuerdo a su nombre dado por IUPAC, es un herbicida de amplio espectro perteneciente a la familia de las triazinas que son compuestos de propósitos similares usados ampliamente como agroquímicos de control de plagas a nivel mundial (LeBaron, 2008).

### **3.1 Un herbicida polémico**

Por casi 60 años los herbicidas de la familia de las triazinas han contribuido al aumento de producción de alrededor de 50 tipos de cultivo en todo el mundo, contribuyendo a cumplir la siempre creciente demanda alimenticia, forraje para ganado o materias primas para industrias. Este uso extenso y continuo ha hecho a estos compuestos, en específico a la atrazina, objeto de múltiples estudios científicos para evaluar que su uso no es nocivo para el ser humano o el medio ambiente. (LeBaron, 2008).

El uso de la atrazina es esencial ya que ayuda al crecimiento del cultivo al evitar la competencia por nutrientes con la maleza de hoja ancha, igualmente, su permanencia, amplio espectro y retención de humedad conllevan a un menor desgaste del suelo (Le Baron, 2008).

En los estudios hechos por Payá-Pérez (1992) se mencionó el hallazgo de atrazina en aguas subterráneas y se habló de la importancia para su valoración en el medio ambiente. Desde estos estudios han pasado 25 años en los cuales ha sido extensamente estudiada la atrazina, múltiples compuestos de su familia y sus metabolitos y productos de degradación. Su presencia en aguas subterráneas ha sido documentada en los Estados Unidos de América (EUA), la Unión Europea (UE) así como en México y esa misma razón fue la que llevó a la UE a prohibir su uso desde 2004 (Tabla 2), (Ackerman, 2007; Prado, Duwig, Hidalgo, Müller, et al., 2014; Thurman et al., 1994).

En términos de su toxicidad existe controversia, en la publicación de LeBaron (2008) se habla ampliamente de los herbicidas a base de triazinas y se asegura que no son peligrosos para los seres humanos y el medio ambiente con base en la información obtenida en determinaciones de LD<sub>50</sub> con roedores. Además de análisis específicos para la atrazina y la simazina basados en análisis probabilísticos

bajo la aplicación del método estadístico numérico de MonteCarlo.

Los resultados han indicado que no hay riesgo de salud ya que, de acuerdo con su análisis, el valor del margen de exposición está lejos del valor máximo que se considera dañino siempre y cuando su manejo se apegue a su normativa. Cabe decir que este estudio está hecho en los Estados Unidos de América por lo que las normativas difieren de acuerdo a las presentes en cualquier otro país del mundo.

Tabla 3.1.- Restricción de atrazina en distintas regiones del mundo. Adaptado de Hansen (2013).

País	Región	Referencia	Restricción
México	América del Norte	CICOPLAFEST (2005)	Permitido
Canadá		PMRA (2004)	Permitido
Estados Unidos de América		USEPA (2003)	Restringido
Italia, Alemania, Suecia, Austria, Francia, Finlandia, Dinamarca	Europa	UJEU (2004)	Prohibido
Bélgica, Irlanda, Luxemburgo, Reino Unido			Permitido
Bangladesh, Camboya, China, indonesia, Malasia, Myanmar, Pakistán, Sri Lanka, Tailandia, Vietnam	Asia	FAO (2005)	Permitido
Australia	Oceanía	NRA (2002)	Restringido

---

Antigua y Barbuda, Bahamas, Barbados, Bermuda, Belice, Colombia, Costa Rica, Cuba, Dominica, El Salvador, Granada, Guatemala, Guyana, Haití, Honduras, Jamaica, Nicaragua, Panamá, Puerto Rico, República Dominicana, Saint Kitts y Nevis, Saint Lucia, San Vicente y las Granadinas, Surinam, Trinidad y Tobago, Venezuela	América Latina y El Caribe	UNEP (2002)	Permitido
---	-------------------------------------	-------------	-----------

---

Trabajos como el de Hansen (2013) afirman una potencial toxicidad para el ser humano ante la acumulación en aguas superficiales y subterráneas debido a la movilidad de la misma; Mudhoo & Garg (2011) y Keagly et al. (2016) mencionan sus efectos carcinógenos potenciales (Este herbicida es considerado en el grupo 3 de la clasificación carcinogénica por la Agencia Internación de Investigación del Cáncer (IARC) lo que quiere decir que está señalada únicamente como potencialmente carcinogénico debido a que la información obtenida por pruebas en animales es limitada, no concluyente o no existe (Montaño, 2013)).

Las mayores afecciones de la atrazina son hacia el sistema reproductivo en humanos y animales a través de la disrupción del sistema endócrino. Este efecto fue observado en ranas a quienes les fue provocado

hermafroditismo incluso a muy bajas concentraciones de esta sustancia (Hayes et al. 2001). También se ha determinado que tiene efectos nocivos en humanos recién nacidos (Kerby & Storfer, 2009; de Bie et al. 2010)

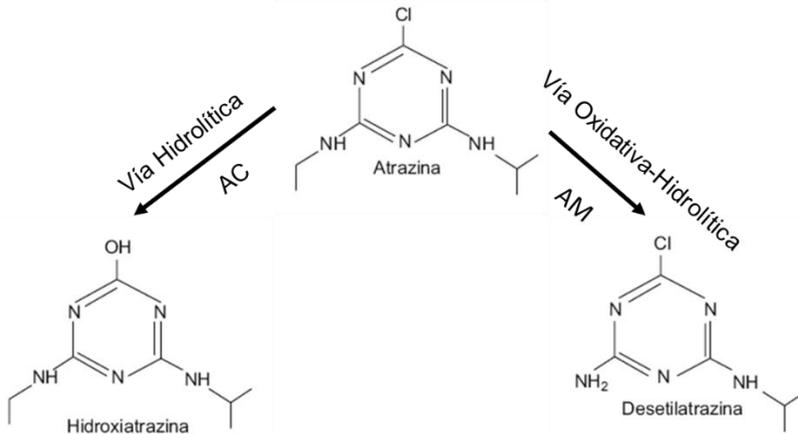


Figura 3.1.- Atrazina y dos de sus metabolitos principales. Se señalan las vías por las que ocurre y las enzimas que participan en su degradación AM (atrazina monooxigenasa), AC (Atrazina clorhidrolasa). Adaptado de (Hansen et al. 2013).

Las organizaciones gubernamentales nacionales como: La Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), La Procuraduría Federal del Protección al ambiente (PROFEPA) no especifican su riesgo al medio ambiente y/o sus daños a la salud pues únicamente se

establece que su toxicología; únicamente en su manejo como reactivo, son descritos como ligeros.

Las organizaciones internacionales: la Administración de Medicamentos y Alimentos (FDA), la Organización Mundial de la Salud (WHO), la Agencia de Protección Ambiental (EPA) y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura (FAO); han determinado límites máximos para esta sustancia para agua potable, cultivos y una dosis de referencia (RfD basándose en los valores del Nivel de Efecto Adverso No Observado: NOAEL, por sus siglas en inglés) que en términos simples es el nivel probado al cual no se observan efectos tóxicos en pruebas de ensayo respuesta.

De acuerdo con esta información el valor extrapolado a humanos tomando en cuenta la variabilidad humana es 0.035 mg/kg por día (EPA IRIS, 2002). La EPA no ha dado una concentración de referencia (RfC) para la inhalación crónica y su potencial carcinogénesis por las razones antes mencionadas.

La acumulación de atrazina en aguas subterráneas, superficiales y el suelo, así como sus metabolitos, (Figura 3.1), exhiben una toxicidad considerable debido a que estos metabolitos presentan incluso una mayor solubilidad

que la atrazina y por ello una interacción más débil con las fracciones características del suelo. (Mudhoo & Garg, 2011).

Ante toda esta discrepancia entre estudios particulares y de organizaciones nacionales internacionales, entre su uso seguro bajo una normativa correctamente aplicada o los daños a animales y humanos reportados dan como resultado una postura ambivalente ante su uso. Si es declarada como peligrosa y se procede a su prohibición tendría efectos en el rendimiento y precio de los cultivos.

### **3.2 Afinidad de la atrazina por distintas matrices ambientales**

A continuación se muestra la afinidad de la atrazina en diferentes matrices ambientales: suelo, sedimento, agua y bioacumulación (Tabla 3.2). El análisis de estos parámetros permite conocer dónde es que se encuentra de forma natural.

Como se describió en el capítulo segundo sobre el tipo de interacciones de los compuestos orgánicos con el suelo, se tiene que la solubilidad de atrazina es baja (33 mg/L a 27°C), también; su estructura heterocíclica, las ramificaciones alifáticas y la presencia de un alogenuro; le

dan características de una sustancia hidrofóbica por lo que se espera que se sorba en la fracción hidrofóbica de la MOS.

Tabla 3.2.- Datos de persistencia, bioacumulación y toxicidad de la atrazina, hidroxiatrazina y desetilatrazina en suelo, agua, sedimento y aire con valores de referencia de la EPA-EHAC (2016) <http://www.pbtprofiler.net>.

	Persistencia		Factor de Bioacumulación	Toxicidad [mg l <sup>-1</sup> ]
Valor de referencia EPA	≥60-180 (días)		≥1000 - 5000	<10 mod <0.1 alto
Medio	Vida media	% en cada medio	BCF	Fish Ch V
<b>Atrazina</b>				
Agua	60	13	7.8	0.58
Suelo	120	87		
Sedimento	540	0		
Aire	0.58	0		
<b>Hidroxiatrazina</b>				
Agua	38	15	3.4	2.2
Suelo	75	85		
Sedimento	340	0		
Aire	0.58	0		
<b>Desetilatrazina</b>				
Agua	60	16	1.4	0.2
Suelo	120	84		
Sedimento	540	0		
Aire	0.88	0		

**BCF:** Factor de bioacumulación, **Fish Ch V:** Valor crónico de toxicidad en agua.

De acuerdo con lo descrito, la atrazina posee características de un contaminante persistente en el suelo y sedimentos que es el medio donde principalmente se halla.

### **3.3 Importancia económica y el aumento del rendimiento.**

Se ha dicho que la importancia económica de la atrazina recae en el aumento del rendimiento de cultivos. Los estudios hechos por Ackerman (2007) se habla de que la atrazina mejora el rendimiento entre (1-6) %.

Asumiendo un escenario en el que la atrazina fuera prohibida debido a su toxicidad, su indisponibilidad traería consigo problemas a los agricultores ya que una de las ventajas de este herbicida es su bajo costo.

De acuerdo con Ackerman (2007) existen 5 puntos a tomar en cuenta si se desea evaluar correctamente el impacto económico de la prohibición de la atrazina. Estos son:

1. Los agricultores se verían en la necesidad de comprar nuevos herbicidas cuyos costos cambiarían el precio de la producción del maíz.

2. El rendimiento que se ha obtenido disminuiría si los nuevos herbicidas no son igual de efectivos.
3. El aumento en el costo de producción reduciría el número de cultivos de maíz.
4. Ante las tres situaciones anteriores, el precio del maíz aumentaría, incrementando el ingreso de agricultores y el costo hacia la industria y consumidores.
5. Una menor siembra de maíz llevaría al cultivo de otros productos, dando diversificación a los agricultores y rotación al suelo.

Debido a los múltiples estudios que desfavorecen a la atrazina, SINGENTA uno de los productores mayores de atrazina, ha llevado a cabo investigaciones para llevar al mercado de los herbicidas opciones que cubran el hueco que dejaría la atrazina si es prohibida. Algunos de los herbicidas que podría reemplazarlo son el mesotrione, que siendo utilizado sinérgicamente con otros herbicidas da rendimientos equivalentes a los de la atrazina. No obstante, aún son desconocidas algunas de las características que se consideran nocivas de este herbicida (Ackerman, 2007). Este compuesto no es la única opción de reemplazo, pero cualquier otro herbicida (salfufenacil, foramsulfuron-

+iodosulfuron) se enfrentaría a las mismas pruebas de efectividad y rango de precio siendo afectados si es necesario mezclarlos para hacerlos funcionar mejor (Ackerman et al. 2014)

Algo que necesariamente cambiará el papel de la atrazina a nivel mundial es la generación de resistencia al herbicida. Esto llevaría a una intensificación de las dosis de aplicación y a su uso combinado con otros herbicidas y con esto los problemas antes mencionados. Por ello es necesaria la implementación de técnicas que permitan una agricultura sostenible, que ayude al control de malezas, dé descanso al suelo, restablezca los nutrientes del suelo y disminuya o erradique el uso de agroquímicos.

Por ejemplo una estrategia que ayudaría sería el Manejo Integrado de Malezas (IWM). Esto se basa en evitar la reproducción de la maleza más que en su erradicación. Lograr esto sería posible a través de la rotación de cultivos, cultivos intercalados o de cobertura, así como mejoras en las técnicas de labranza para evitar una erosión prematura del suelo. (Ackerman et al, 2014)

El desarrollo de una agricultura no dependiente de agroquímicos y sus efectos secundarios no es una estrategia sencilla y adoptarla traerá consigo costos

económicos para los agricultores, la industria y los consumidores. Sin embargo estos deben ser los caminos a recorrer para preservar la funcionalidad del suelo como recurso natural.

# CAPÍTULO CUARTO

## MATERIALES Y MÉTODOS

### **4.1 Sitios y suelos estudiados**

Los suelos de la zona corresponden a tres parcelas usadas para el cultivo del maíz. El tipo de suelo que en ellas se encuentra es vertisol éutricos (FAO-IRSIC e ISSS, 1998). En dos de estas parcelas el suelo ha sido regado con agua residual, en una de ellas por 56 años (V56) y en la otra por 100 años (V100), ambos obtenidos de las localidades de Ulapa-Tetepango y Ulapa respectivamente. La tercera parcela, localidad de Tetepango, es un vertisol que ha estado bajo riego de temporal (VT), es decir que la única agua que recibe para cultivo es de la lluvia.

Algunas generalidades de este tipo de suelo, es que los vertisoles se ubican en planicies aluviales y piedemontes; su formación es a partir de material aluvial en ubicaciones secas y húmedas, además de depósitos volcanoclásticos, estos suelos se caracterizan por tener abundante materia orgánica, ser suelos poco profundos con drenaje y

aireación escasa y tener un profuso contenido de arcilla (Pérez et al, 1995).

En México estos suelos, junto con los suelos tipo feozem, figuran el 18% de los suelos del país más usados en la agricultura (SEMARNAT-CP-INEGI, 1999).

## **4.2 Preparación de muestras**

### *Preparación de suelos con materia orgánica.*

Los suelos estudiados fueron tres:

- Suelo vertisol de riego de temporal - VT (Nunca regado con agua residual).
- Suelo vertisol regado con agua residual durante 56 años, V56.
- Suelo vertisol regado con agua residual durante 100 años, 100.

1. Los suelos fueron molidos y tamizados a través de una maya de tamaño de poro 2.0 mm para homogenizar el tamaño de partícula.
2. Se determinó la humedad del suelo para posteriormente tomar en cuenta el volumen de agua contenida en el mismo.

### Preparación de muestras sin materia orgánica.

Para estas muestras se trabajó con el mismo suelo previamente tamizado. Para lograr obtener el suelo sin la materia orgánica se implementó el procedimiento descrito por Siregar (2005). El cual emplea una disolución de NaClO al 6% ajustado a pH de 8 para eliminar materia orgánica del suelo con el fin de no dañar demasiado las estructuras de las arcillas.

1. Se pesaron 300 g de cada suelo para este procedimiento y se puso a secar al aire.
2. El suelo se agitó con una disolución de NaClO al 6% ajustada a pH de 8 a 120 rpm por 24 horas en contenedores Nalgen® de 500ml.
3. Se centrifugaron los contenedores, se decantó el sobrenadante y se volvió a agregar la disolución de NaClO a la misma concentración y pH. Este paso se aplicó por triplicado para cada suelo bajo este tratamiento.
4. Una vez terminado el proceso de oxidación de la materia orgánica el suelo, el suelo se lavó con una disolución de NaCl 1M puesta en equilibrio por 24 horas a 120 rpm. Este lavado solamente se realizó en una ocasión, a su término se centrifugó y decantó.

5. Finalmente se practicó un último lavado con agua Milli-Q bajo las mismas condiciones descritas en el punto anterior.
6. Enseguida de los lavados las muestras fueron puestas en membranas semipermeables (Spectrum® Spectra/Por® Membrane MWCO: 6-8000 Da) en equilibrio con agua Milli-Q para eliminar a través de diálisis los iones remanentes del tratamiento y lavados, para verificar esto último, el agua de la diálisis era monitoreada por medio de un conductímetro y se realizaron los cambios de agua necesarios hasta alcanzar una conductividad menor que 40  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .
7. El suelo se sacó de las membranas y se colocó en contenedores para su liofilización.
8. Finalmente se molió la fracción obtenida en un mortero de ágata para uniformizar la muestra antes de su uso.

### **4.3 Pruebas de adsorción-desorción de atrazina en el suelo**

*Pruebas por lote para suelo con materia orgánica y sin materia orgánica para obtención de isotermas.*

1. Se pesó el suelo tomando en cuenta la humedad del mismo, esto para asegurar que se hubieran pesado 5 g de suelo base seca, en tubos Falcon de 50 ml.
2. Para realizar la isoterma se establecieron concentraciones para la atrazina poniendo el valor de aplicación en campo conocido como la primera concentración ya que la aplicación no es exacta y tiende a ser más alta de lo calculado en la aplicación. También se establecieron concentraciones para la desetilatrazina e hidroxiatrazina en intervalos más altos de concentración para evaluar su comportamiento en un escenario de alta concentración en suelo.

Tabla 4.1.- Concentración de las disoluciones estándar aplicadas de atrazina y sus metabolitos estimadas según el punto 4.3 (2).

Atrazina [mg/l]	Desetilatrazina [mg/l]	Hidroxiatrazina [mg/l]
0.75	2.00	2.00
1.50	3.26	3.26
2.25	4.52	4.52
3.00	5.78	5.78
4.50	8.20	8.20

*Evaluación de la capacidad de adsorción del suelo*

3. El suelo se puso en agitación con cierto volumen de disolución de  $\text{CaCl}_2$  0.01 M tomando en cuenta el volumen de agua proveniente de la humedad suelo hasta tener una relación 1:5 (5 gramos de suelo y 25 ml de solución). Los contenedores se colocaron en agitación por 24 hrs a 120 rpm.
4. Se agregaron las alícuotas de los analitos a partir de una disolución madre, según el caso del analito, previamente preparada. A continuación se siguió con la agitación por 24 horas a 120 rpm.

5. Al término de la agitación se centrifugaron las muestras por 10 min a 2500 rpm (Marca: Hermle modelo: z-513) para separar el suelo de la disolución. El sobrenadante obtenido se filtró a través de filtros Santorius® de tamaño de poro 0.45  $\mu\text{m}$ .
6. La parte filtrada fue guardada en viales ámbar Waters® de 1 ml de capacidad para su posterior análisis por cromatografía de líquidos.

*Evaluación de la capacidad de desorción del suelo*

7. Al suelo decantado restante del paso anterior, se agregó  $\text{CaCl}_2$  0.01 M, un volumen exactamente igual al volumen extraído. Los tubos se agitaron por 24 horas a 120 rpm. Al término de la agitación, los pasos 5 y 6 se repitieron.

## **4.4 Determinaciones analíticas**

### ***4.4.1 Métodos cromatográficos de determinación de atrazina y sus Metabolitos.***

Los análisis para la cuantificación de atrazina, desetilatrazina e hidroxiatrazina fueron realizados por medio de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC por sus siglas en inglés).

Para el análisis se usó un cromatógrafo de dos bombas binarias (modelo 1525), un automuestreador (modelo 717 plus) y un detector UV-DAD (modelo 2998). Todos marca Waters®.

Como fase continua se utilizó una columna de fase reversa (Spherisorb ODS2 de 250 mm x 4 mm, empacada con partículas de tamaño de 5 µm, Waters®) y como fase móvil una mezcla de amortiguador de fosfatos-acetonitrilo, (pH=7.2) en una relación 60:40 v/v, en modo isocrático a flujo de 1 ml/min. Según especificaciones de Cortes (2016).

La cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), en términos simples, se lleva a cabo a través del uso de una columna empacada que contiene partículas muy finas (3-10 µm) que con el flujo de la fase móvil a alta presión (~7-40 MPa) permite separaciones de gran eficacia y es una de las técnicas comúnmente usadas para la detección de

atrazina y sus metabolitos (Blume, Bischoff, Moorman, & Turco, 2004; Dinelli, Accinelli, Vicari, & Catizone, 2000; Qiao, Ma, & Hummel, 1996).

Esta cromatografía es aplicada cuando los analitos no son suficientemente volátiles para ser analizados por cromatografía de gases, como es el caso de la atrazina cuya presión de vapor es baja ( $3.87 \times 10^{-5}$  Pa).

La elución se realizó con un amortiguador de fosfatos pH=7.2 para evitar la ionización del analito y asegurar su retención en la columna (Harris, 2010).

En este caso el detector usado: UV-Detector de Red de Fotodiodos/Detector de Fila de Fotodiodos (UV-DAD). Las ventajas de usar este detector está en el ahorro de tiempo, pues permite registrar espectros rápidamente al realizar barridos en todas las longitudes de onda, la estabilidad de los fotodiodos en el equipo lo hacen más robusto ya que posee una resolución entre 0.5 y 1.5 nm.

#### ***4.4.2 Métodos alternos de determinación de atrazina.***

Existen otros métodos de determinación de la atrazina ya sea usando otras clases instrumentos o tipos de detectores de UV-vis. Por ejemplo, en el trabajo de Bodalbhai (1998)

se usa Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas al igual que Hartenbach (2008). Donde también se usó UV-vis para contrastar la cuantificación obteniendo resultados igualmente confiables en ambos casos.

Otro método comúnmente usado para determinar metabolitos de atrazina es Microextracción de Fase Sólida acoplada a Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas de Relaciones Isotópicas (SPME-GC/C/IRMS).

Otros como Mouvet et al. (1996). Probaron validar una técnica alternativa a la cromatografía a través de Espectroscopia de Interferencia Reflectométrica (RIFS).

La Espectrometría de Masas en comparación con el Detector de Red de Fotodiodos depende en gran medida del tipo de analizador de iones. En ambos casos es posible tener métodos confiables y cuantitativos, de alta selectividad y sensibilidad que aportan información valiosa. En todo caso el método que parece ser más práctico es el de UV-DAD debido únicamente a los costos.

# CAPÍTULO QUINTO

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### **5.1 Caracterización de los suelos**

Los resultados obtenidos corresponden a tres series de pruebas por lote de muestras de suelo íntegro y bajo tratamiento oxidativo, como se explicó en el capítulo cuarto. La interpretación de estos resultados se basa en el ajuste de los datos, que se obtuvieron en el proceso experimental, a los modelos de isotermas comúnmente utilizados para describir la adsorción del suelo, para así obtener los parámetros correspondientes que dan cuenta de la capacidad del suelo para adsorber el herbicida y sus metabolitos.

A continuación se presentan algunas propiedades de los suelos estudiados según los trabajos de Sánchez (2008) y Chapela (2011) (Tabla 5.1). De acuerdo con estos resultados se plantea el panorama la complejidad de la matriz y la repercusión que esta tiene en la adsorción de la atrazina, sus metabolitos y cómo se espera que afecte en la adsorción de los suelos el cambio en la reactividad las

fracciones del suelo que es provocado por el riego con agua residual.

Con base en las características de los suelos (tabla 5.1), el parámetro COS, muestra que el suelo VT es aquel con el mayor contenido de carbono orgánico seguido del suelo V100 y por último el suelo V56.

Con esta tendencia descrita, se puede suponer que la adsorción de la atrazina y sus metabolitos, de estructura similar, serán adsorbidos en cantidad proporcional a este mismo orden de acuerdo con los estudios que afirman que la fracción orgánica es la principal responsable de su adsorción si se halla entre un (5-10)%, sin embargo este no es el caso ya que el COS está alrededor de un 3% (Drori, Aizenshtat, & Chefetz, 2005; Prosen & Zupani, 2000).

Por otro lado el parámetro arcilla/COS, que indica la relación de arcilla y COS, no cambia significativamente en ninguno de los suelos analizados. Se ha establecido en la bibliografía que para señalar a la arcilla como la principal causa de la adsorción tiene que ser de al menos 30 unidades por unidad de COS, es decir, la relación debe tener un valor superior o igual a 30 (Ben-Hur, Letey, Farmer, Williams, & Nelson, 2003).

Tabla 5.1.- Caracterización de los suelos tipo vertisol de las parcelas de Ulapa y Tetepango (Edo. de Hgo.) Adaptado de Sánchez (2008) y Chapela (2011).

Suelo	Textura (%)			Tipo de arcilla	pH	COS [g/kg]	arcilla/CO
	Arena	Limo	Arcilla				
VT	18	28	54	mnt	7.0	30.6	17.6
V56	19	49	32	mnt	7.2	16.8	19.0
V100	10	41	49	mnt	7.3	26.6	18.4

**COS:** Carbono Orgánico del Suelo. **Arcilla/CO:** Relación de arcilla y contenido de carbono orgánico. **mnt:** Montmorillonita Los datos se presentan de acuerdo con la media aritmética de cuatro muestras de cada suelo.

La cantidad de la MOS en los suelos estudiados es afectada por el riego con agua residual (Müller et al. 2007; Sánchez, 2008, 2017). Así mismo se reportó en el trabajo de Siebe (2016) que las prácticas agrícolas permanentemente bajo riego con agua residual aportan materia orgánica al suelo hasta en un 60% hasta alcanzar el equilibrio entre el aumento de su biomasa y su descomposición, esto comienza entre 30 y 40 años desde el inicio de riego (Figura 5.1) por lo que es posible que se traduzca en un aumento en la retención de la atrazina y sus metabolitos.

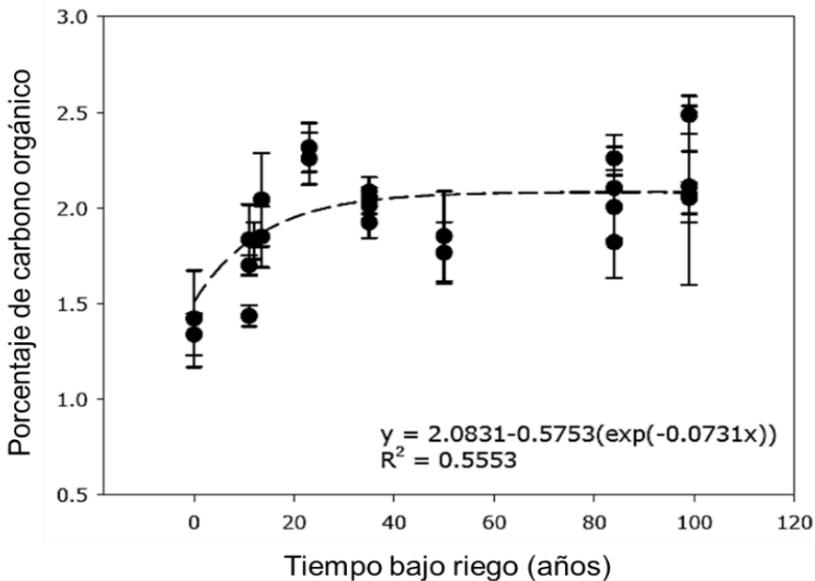


Figura 5.1.- Cambio del la cantidad de carbono orgánico en suelos del Valle del Mezquital regados con agua residual. Adaptado de Chapela (2011).

En el trabajo de Sánchez (2008), se encontró que el COD aumenta con los años bajo riego también (Figura 5.2). Este aumento del COD en particular puede cambiar el comportamiento en la adsorción del suelo, el transporte y solubilidad de compuestos orgánicos poco o no solubles debido a la cantidad variada de sustancias en el agua residual como residuos de aceites y grasas que creen emulsiones o tensoactivos provenientes de jabones.

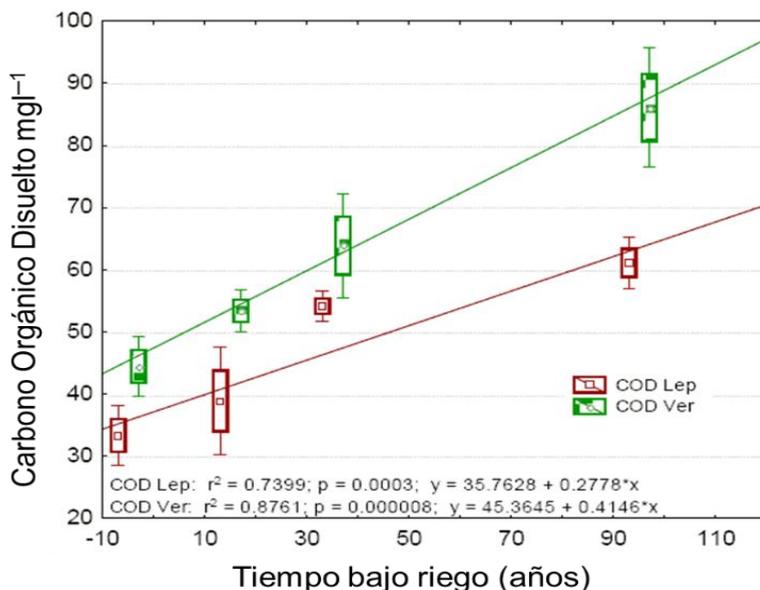


Figura 5.2.- Cambio a través de tiempo del COD en parcelas de cultivo bajo riego con agua residual por 20, 40 y 100 años. Los suelos estudiados son del tipo vertisol (verde) y leptosol (rojo) de las regiones de Ulapa, Tetepango, Tezontlale, Juandhó, “El Salto” y “La Licuadora”. Adaptado de Sánchez (2008).

Así mismo se ha establecido que a adsorción de la atrazina en el suelo va de acuerdo con la propiedades de la materia orgánica como sus grupos funcionales o su hidrofobicidad, por mencionar algunas. Uno de los factores considerados clave en las interacciones entre un medio como el suelo y la atrazina y sus metabolitos son las interacciones

hidrofóbicas de acuerdo con la baja solubilidad de la atrazina (33 mg/l) tendrían cabida en la propuesta del mecanismo de adsorción posible.

En los suelos del Mezquital Sánchez (2008, 2017) ha observado que, en términos generales, el contenido de carbono orgánico del suelo aumenta con el número de años bajo riego. La aromaticidad del COS tiene el comportamiento inverso, a mayor número de años bajo riego, menor aromaticidad y por lo tanto un carácter general menos hidrofóbico. De este modo, la afinidad y adsorción de los suelos por la atrazina, desetilatrizina e hidroxiatrizina disminuiría a pesar de que la cantidad total de COS permaneciera inalterada ya que no sólo cambia en su cantidad sino en sus propiedades. Este cambio podría significar mayor movilidad para la atrazina, desetilatrizina e hidroxiatrizina hacia los mantos acuíferos dando como resultado contaminación de fuentes de agua utilizadas en la zona del VM para consumo humano.

Por otro lado; los resultados obtenidos de diferentes investigaciones (Garbarini & Lion, 1986; Perminova et al., 1999; Mao et al., 2002; Chefez et al., 2006; Simpson, 2006) muestran que no se puede fundamentar para todos los tipos suelos el fenómeno de adsorción en relaciones directas como: la aromaticidad, la alifaticidad, COS,  $K_{oc}$ ,

COD, contenido de grupos carboxilo, polaridad del compuesto, estructura de la MOS o tipo de suelo; ya que si bien son características que describen el comportamiento no lo hacen de una forma invariable ni definen el comportamiento de todos los compuestos adsorbibles de manera infalible para cada caso de estudio.

Ante esto y con base en las observaciones de los cambios en la MOS de los suelos del VM observados por Sánchez (2008, 2017) y Chapela (2016) y los resultados obtenidos en los suelos VT, V56 y V100 de esta tesis se busca definir cuales son las propiedades y parámetros que mejor describen el comportamiento de adsorción y de la atrazina y sus metabolitos en los suelos de esta zona.

## **5.2 Adsorción de atrazina en suelos con materia orgánica y sin materia orgánica.**

Los modelos aplicados a los resultados de adsorción atrazina en los suelos con MO y sin MO fueron: el modelo linealizado de Langmuir y el modelo linealizado de Freundlich. El primero dio mejores coeficientes de correlación en su ajuste para ambos escenarios. Sin embargo la forma de las isothermas obtenidas no es del *tipo L* en ninguno de estos casos por lo que en el intervalo de concentración trabajado se nota que no se ha alcanzado la saturación (Figura 5.1). También en muchos casos, la recta obtenida en el ajuste lineal da parámetros que no tienen significado físico por lo que no son puestos en las tablas que se presentan a continuación en todos los casos.

Con el modelo de Freundlich aunque no se obtuvieron ajustes lineales tan buenos en algunos casos (Tablas 5.2 y 5.3), la forma de las isothermas obtenidas va de acuerdo con el comportamiento descrito por éste. Debido a que muestran una tendencia lineal en los suelos con MO y sin MO (Figura 5.1). En estas isothermas de atrazina también se puede apreciar histéresis en las desorciones 1 y 2 que es visible en los cambios de los  $K_F$  de la Tabla 5.2. Esto último da cuenta de la importante retención continua de la atrazina durante estas etapas.

Tabla 5.2.- Parámetros de la isoterma de atrazina, en suelos con materia orgánica, ajustadas a los modelos de Langmuir y Freundlich linealizados.

Suelo	Etapa	Langmuir		Freundlich	
		$K_L$ [l/kg] ( $r^2$ )	$N_{max}$ [mg/kg]	$K_F$ [l/kg] ( $r^2$ )	$n$
VT	Adsorción	1.23 (0.79)	7.73	3.79 (0.71)	0.52
	Desorción 1	2.42 (0.85)	14.30	25.2 (0.86)	0.98
	Desorción 2	8.57 (0.80)	9.72	46.4 (0.67)	0.94
V56	Adsorción	0.23 (0.91)	52.91	11.1 (0.79)	1.00
	Desorción 1	-	-	159.4 (0.94)	1.02
	Desorción 2	-	-	154.6 (0.94)	1.03
V100	Adsorción	0.61 (0.96)	22.72	9.02 (0.75)	0.77
	Desorción 1	0.68 (0.98)	69.96	42.4 (0.95)	0.99
	Desorción 2	-	-	82.8 (0.92)	1.03

$K_L$ : Constante de afinidad de adsorción,  $N_{max}$ : Concentración máxima de adsorción  $r^2$ : coeficiente de correlación,  $K_D$ : coeficiente de distribución,  $n$ : factor de afinidad.

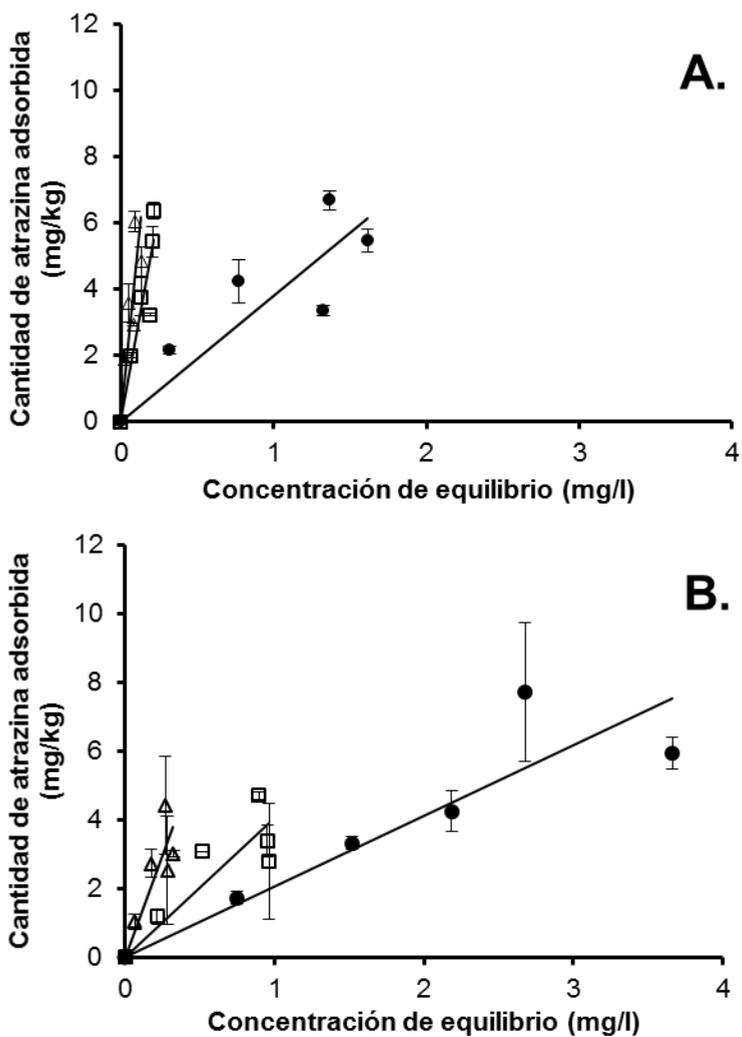
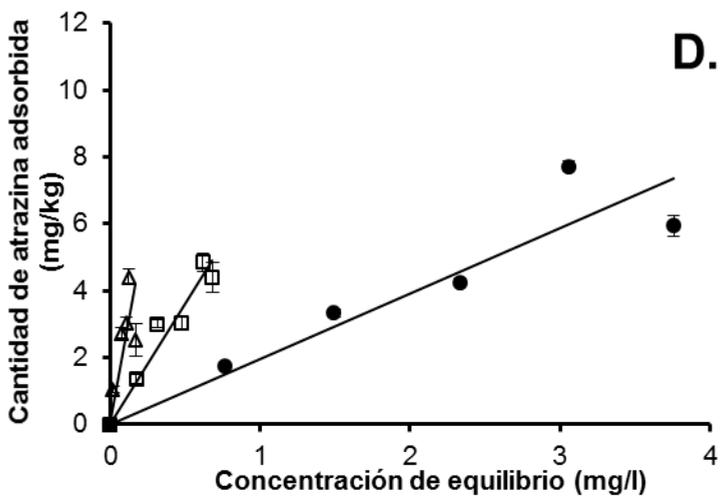
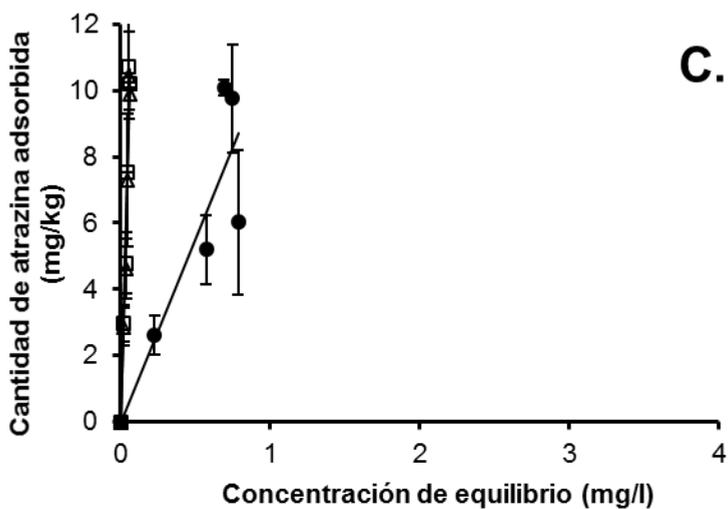
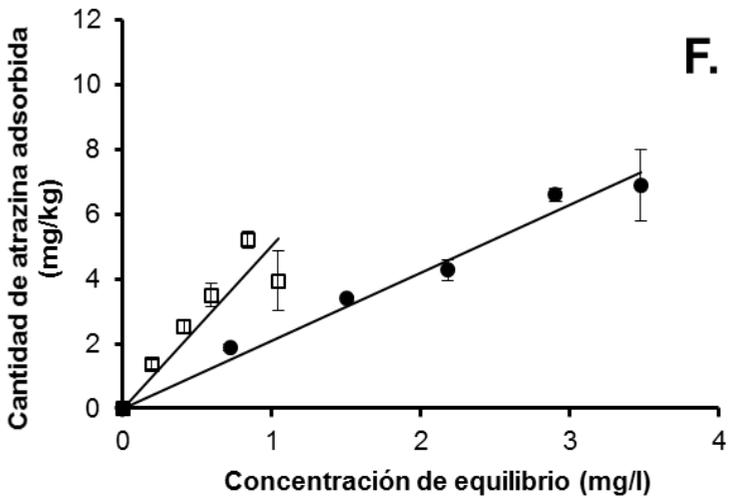
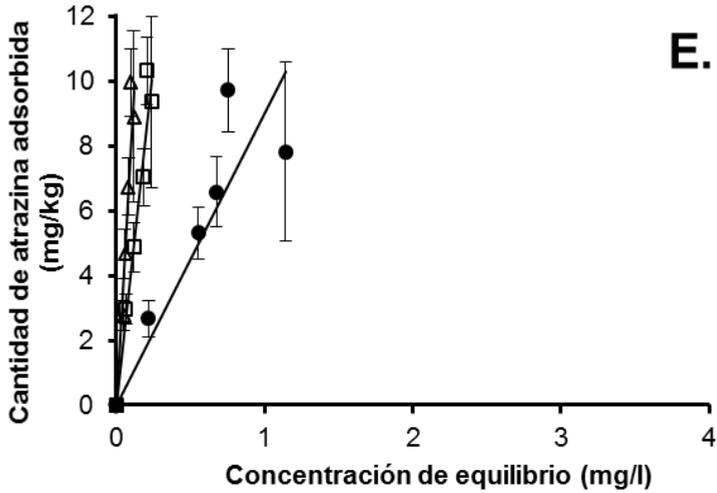


Figura 5.3.- Isothermas de adsorción de atrazina (símbolos rellenos) y desorción (símbolos huecos) de suelos tipo vertisol estudiados. En A. se muestra el suelo VT y en B. el mismo bajo tratamiento oxidativo con NaOCl.



5.3.1.- En C. se muestra el suelo V56 y en D. el mismo bajo tratamiento oxidativo con NaOCl. Se indica la línea de tendencia y barras de error en cada caso



5.3.2.- En E. se muestra el suelo V100 y en F. el mismo bajo tratamiento oxidativo con NaOCl. Se indica la línea de tendencia y barras de error en cada caso

Tabla 5.3.- Parámetros de las isotermas de atrazina, en suelo sin materia orgánica, ajustadas a los modelos de Langmuir y Freundlich linealizados.

Suelo	Etapa	Langmuir		Freundlich	
		$K_L$ [l/kg] ( $r^2$ )	$N_{max}$ [mg/kg]	$K_F$ [l/kg] ( $r^2$ )	$n$
VT	Adsorción	0.07 (0.97)	36.23	2.05 (0.80)	0.99
	Desorción 1	0.72 (0.90)	8.41	4.04 (0.74)	0.73
	Desorción 2	0.44 (0.91)	7.33	11.7 (0.73)	0.92
V56	Adsorción	0.08 (0.98)	28.41	1.96 (0.86)	0.84
	Desorción 1	0.30 (0.94)	25.77	7.16 (0.93)	0.92
	Desorción 2	18.1 (0.91)	4.02	24.6 (0.49)	0.81
V100	Adsorción	0.15 (0.99)	19.26	2.09 (0.98)	0.97
	Desorción 1	0.69 (0.98)	11.86	5.03 (0.81)	0.78
	Desorción 2	-	-	-	-

$K_L$ : Constante de afinidad de adsorción,  $N_{max}$ : Concentración máxima de adsorción,  $r^2$ : coeficiente de correlación,  $K_D$ : coeficiente de distribución,  $n$ : factor de afinidad,

### 5.3 Discusión de la adsorción de atrazina en suelos con MO y sin MO.

Si se comparan los fundamentos en los que ambos modelos son aplicados, es el modelo de Freundlich el que describe al adsorbente con mayor semejanza a una matriz

como el suelo, ya que posee microporos y materia orgánica que permiten dar las condiciones en las que la atrazina se reparta linealmente entre los sitios hidrofóbicos del COS. En este reparto ocurren interacciones no específicas entre la materia orgánica y adsorbato por lo que no ocurre una saturación; tal como lo describe el modelo de Reparto Lineal y lo que se observa en las isothermas de las Figuras 5.3, 5.3.1 y 5.3.2. Este modelo es ya conocido por ser el que mejor describe la adsorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos (Evangelou, 1988).

En los suelos estudiados con MO son claras las diferencias en los  $K_F$  obtenidos entre cada suelo, de acuerdo con los parámetros presentes en la Tabla 5.2 se nota el siguiente comportamiento en retención  $V_{56} > V_{100} > V_T$ . Si se tiene en cuenta la caracterización de los suelos, vista en la tabla 5.1, se nota que va justo en sentido opuesto al contenido de COS ( $V_T > V_{100} > V_{56}$ ) por lo que se reconoce que para estos suelos el contenido de materia orgánica no es proporcional a la retención del herbicida en el suelo. Ha sido previamente referido que si el COS es el principal responsable de la adsorción su porcentaje debe ser entre 5 y 10, porcentaje que no está presente en estos suelos (Prado, Duwig, Hidalgo, Müller, et al., 2014).

En los suelos sin MO, de igual forma, se observó la misma tendencia opuesta en la adsorción respecto al porcentaje de arcilla. No se espera que la adsorción de la fracción mineral sea de la misma magnitud que en el suelo con MO ya que el parámetro arcilla/CO no es igual o mayor a 30 unidades que de acuerdo con Ben-Hur (2003) es el valor en el que la fracción arcillosa del suelo es responsable de la adsorción de la atrazina. Como se observó en la Tabla 5.3 los  $K_F$  obtenidos la adsorción fue similar en los tres suelos y la histéresis observada en las isothermas no es tan pronunciada como aquella en los suelos con MO.

Las isothermas de los suelos con MO muestran en los tres suelos una afinidad mayor a baja concentración aunque con mayor dispersión en los datos y similitud entre las desorciones. Únicamente en el suelo VT se observa una menor dispersión en la adsorción del suelo con MO en comparación a aquel sin MO (Fig 5.3: A y B). Mientras que en los suelos sin MO se alcanzan las mismas concentraciones de adsorción a más altas concentraciones en disolución, la afinidad es mucho menor y la capacidad de adsorción disminuye en las desorciones sin embargo la dispersión de datos es menor (Fig. 5.3.1: C y D; y Fig. 5.3.2: E y F).

De acuerdo con lo observado en la figura 5.2 de la investigación de Sánchez (2008) hay un aumento de COD por el riego con agua residual, alrededor de 20-30 [mg/l], entre cada suelo. Si se atribuyen las diferencias en la adsorción de los suelos a este cambio, que es el más significativo tampoco se tendría una relación proporcional entre el aumento de COD y la retención de atrazina, si bien sería el caso entre VT y V56 donde se pudiera decir que el COD participa sinérgicamente con la arcilla y el CO en la adsorción de la atrazina, no es así entre V56 y V100 en donde se observó que hay una disminución en la adsorción retención en éste último en suelos con MO.

De acuerdo con los estudios de Blasco (1971) y Prado (2007), la diferencia de adsorción entre los suelos V56 y V100 puede ser explicada por la formación de complejos entre compuestos orgánicos y la superficie mineral. Lo que disminuye la cantidad de sitios de adsorción disponibles para el herbicida y cambiaría por completo la fenomenología descrita por el modelo de reparto lineal en el suelo V100.

Como se menciona en el trabajo de González-Márquez (2010) un aumento en la concentración de COD menor a 25 mg/l de COD aumenta la adsorción de atrazina, pero éste a su vez da lugar a la formación de complejos entre el

COD y el herbicida provocando una inhibición de la adsorción de atrazina en el suelo. Los aumentos mostrados en el trabajo de Sánchez (2008) dan lugar al sentido de esta explicación.

Las teorías que describen la interacción de contaminantes orgánicos y mecanismos de adsorción en el suelo son diversas y dependen de varios factores para que predomine una sobre otra. Para la atrazina el carácter hidrofóbico ha sido el principal tipo de interacción reportado en suelos con pH alcalino, mientras que los puentes de hidrógeno para los suelos ácidos. El pH de estos suelos está entre 7.0 y 7.3, es decir que podrían participar ambos tipos de interacciones aunque no de maneras predominantes por si solas. (Prosen & Zupanni, 2000).

Los ácidos húmicos de suelo, sustancias aromáticas interconectadas por cadenas alifáticas y diversos grupos funcionales polares (-COOH, -OH, -NH<sub>2</sub>). Las interacciones electroestáticas del tipo Van der Waals son específicas y considerarlas como el único mecanismo de adsorción participante sería aventurado ya que el modelo de reparto lineal así como los modelos de isotermas no establecen un mecanismo, aunque se reconoce que de acuerdo a las propiedades observadas se puede asegurar que estas interacciones están presentes, si bien no son consideradas

tan fuertes como las interacciones iónicas o de puentes de hidrógeno, sí son aditivas y cobran relevancia en este medio (Herwig, Klumpp, Narres, & Schwuger, 2001; Mudhoo & Garg, 2011a).

#### 5.4 Adsorción de desetilatrazina en suelo con MO.

Los parámetros obtenidos con el modelo de Freundlich mostrados en la Tabla 5.6 indican claramente que la adsorción de desetilatrazina es menor en todos los suelos al comparar con los  $K_F$  de la atrazina. Entre estos suelos el comportamiento de adsorción observado no cambia de manera tan clara como con el herbicida.

Tabla 5.4.- Coeficientes de adsorción y desorción de desetilatrazina para cada tipo de suelo con materia orgánica. Se muestra el modelo de ajuste, parámetros obtenidos y sus correlaciones.

Suelo	Etapa	Langmuir		Freundlich	
		$K_L$ [l/kg] ( $r^2$ )	$N_{max}$ [mg/kg]	$K_F$ [l/kg] ( $r^2$ )	n
VT	Adsorción	-	-	2.88 (0.88)	1.02
	Desorción 1	-	-	7.47 (0.85)	0.97
	Desorción 2	-	-	18.45 (0.88)	1.02
V56	Adsorción	-	-	2.48 (0.96)	1.00
	Desorción 1	-	-	9.50 (0.97)	1.32
	Desorción 2	-	-	33.7 (0.93)	1.07
V100	Adsorción	3.62 (0.90)	18.28	3.16 (0.78)	1.02
	Desorción 1	-	-	6.75 (0.87)	1.02
	Desorción 2	-	-	21.4 (0.56)	0.91

$K_L$ : Constante de afinidad de adsorción,  $N_{max}$ : Concentración máxima de adsorción,  $r^2$ : coeficiente de correlación,  $K_D$ : coeficiente de distribución,  $n$ : factor de afinidad.

El modelo de Langmuir tampoco describió correctamente el comportamiento de este compuesto al caer de nuevo en significados no físicos en el cálculo de sus parámetros y tampoco se observó en las isotermas una concentración de saturación.

El modelo de Langmuir una vez más describe de mejor manera el comportamiento. Las tendencias lineales en cada isoterma obtenida para este metabolito, en ellas se observó una afinidad más baja, diferencias entre las dos desorciones y menor afinidad (Figuras 5.4, 5.5, 5.6).

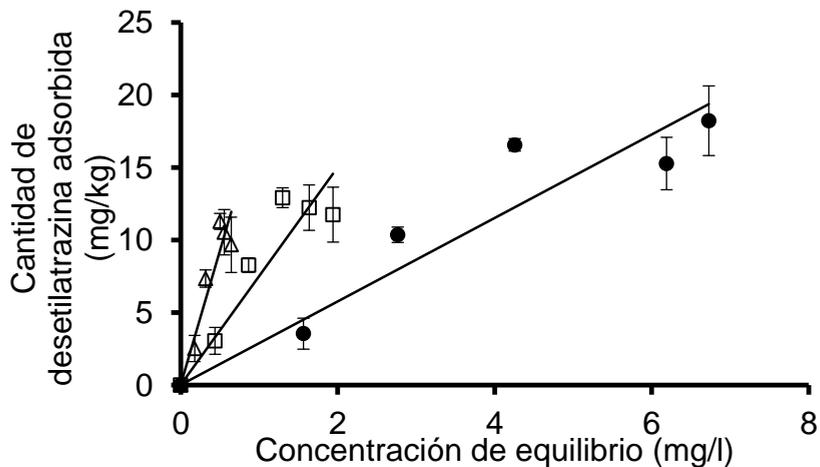


Figura 5.4. Isotermas de: adsorción (círculos llenos) primera desorción (círculos huecos) y segunda desorción (triángulos huecos) de desetilatrazina en suelo vertisol perteneciente a la parcela bajo riego de temporal. Se muestran barras de desviación en cada caso.

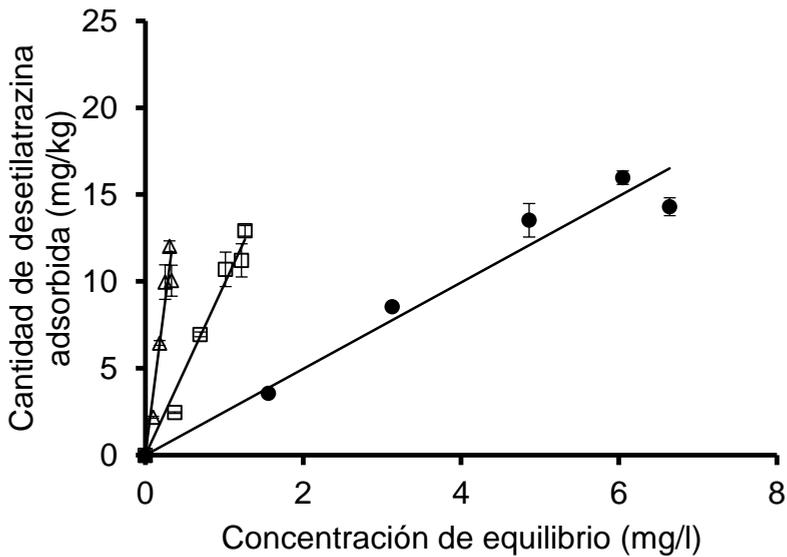


Figura 5.5. Isotermas de: adsorción (círculos llenos) primera desorción (círculos huecos) y segunda desorción (triángulos huecos) de desetilatrazina en suelo vertisol perteneciente a la parcela bajo riego con agua residual por 56 años. Se muestran barras de desviación en cada caso.

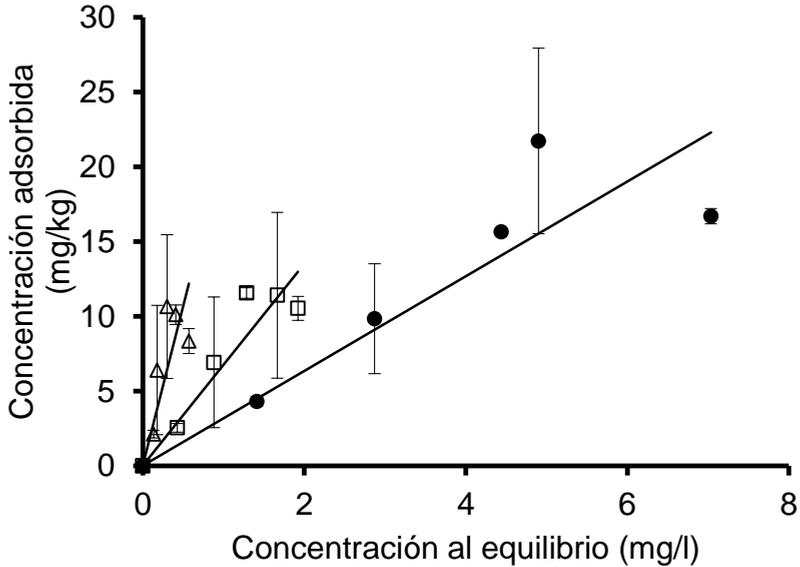


Figura 5.6. Isotermas de: adsorción (círculos llenos) primera desorción (círculos huecos) y segunda desorción (triángulos huecos) de desetilatrizona en suelo vertisol perteneciente a la parcela bajo riego con agua residual por 100 años. Se muestran barras de desviación

### 5.5 Discusión de adsorción de desetilatrizona en suelos con MO.

La desetilatrizona tiene un cambio estructural importante respecto a la atrazina y cuyo efecto se observa claramente en los parámetros obtenidos y en las isotermas de adsorción. Este metabolito ocurre principalmente por la

actividad biótica del suelo, si bien conserva gran parte de la estructura aromática, la pérdida del etilo cambia en gran medida su interacción con el suelo, la pérdida del este grupo funcional, hace al metabolito más soluble y por lo observado, lo suficiente como para que su adsorción sea disminuida y muy parecida entre los tres suelos estudiados.

El comportamiento observado en este metabolito nos revela características del suelo que afectan directamente a la atrazina ya que como se discutió anteriormente, no hay relaciones directas entre la adsorción de atrazina y los parámetros CO, %arcilla ni COD, por lo que la hidrofobicidad, tanto de la MOS como de la atrazina es la causa que parece describir la adsorción a grandes rasgos.

Así mismo en el caso de la adsorción de desetilatraxina es influida principalmente por la acción en conjunto de la fracción orgánica e inorgánica ya que, como se ha discutido, ninguna predomina en el proceso. El parámetro %arcilla/CO visto en la tabla 5.1 se es muy cercano entre los suelos, esto podría explicar lo visto en los  $K_F$  obtenidos. Ya que ante relaciones similares de los factores que controlan la adsorción se observan semejanza en la adsorción.

Las isothermas de adsorción muestran tendencias lineales por lo que el modelo de reparto lineal también participa en la descripción de la fenomenología de adsorción de este suelo con una descripción similar sobre el mecanismo que participa en este proceso.

El factor de afinidad calculado se mantuvo cercano a la unidad, lo que muestra en este parámetro una afinidad poco variable en el suelo por lo que se puede conjeturar que el cambio estructural es suficiente para cambiar completamente el mecanismo de adsorción de este compuesto aunque comparte ciertas características en su comportamiento con la atrazina.

## **5.6 Hidroxiatrazina en suelos con materia orgánica**

La hidroxiatrazina es uno de los principales metabolitos encontrados en la degradación de la atrazina, con la diferencia de que es el único de ellos cuya formación depende de mecanismos meramente químicos abióticos. Este metabolito mostró tendencias lineales en los tres suelos como se observa en las figuras (5.7, 5.8 y 5.9) En estas isothermas tampoco se observó una histéresis tan clara como en los casos anteriores.

Los parámetros obtenidos con el modelo de Freundlich (Tabla 5.8) poseen correlaciones significativamente más bajas que con el modelo de Langmuir, sin embargo en este caso tampoco fue notorio un comportamiento tal que se justificara más allá del ajuste matemático una correspondencia entre los parámetros y el comportamiento observado, que por su tendencia lineal va más de acuerdo con Freundlich.

Tabla 5.5.- Coeficientes de partición de la hidroxiatrazina en los tres suelos estudiados. Se muestra el tipo de modelo de isoterma al que fueron ajustadas.

Suelo	Etapa	Langmuir		Freundlich	
		$K_L$ [l/kg] ( $r^2$ )	$N_{max}$ [mg/kg]	$K_F$ [l/kg] ( $r^2$ )	$n$
VT	Adsorción	-	-	9.90 (0.88)	0.99
	Desorción 1	-	-	10.7 (0.82)	0.44
	Desorción 2	-	-	9.97 (0.59)	0.44
V56	Adsorción	2.62 (0.98)	11.49	5.15 (0.53)	0.45
	Desorción 1	-	-	4.92 (0.35)	0.10
	Desorción 2	-	-	-	-
V100	Adsorción	1.97 (0.99)	18.28	10.9 (0.86)	0.54
	Desorción 1	13.3 (0.99)	10.93	11.4 (0.64)	0.25
	Desorción 2	-	-	10.9 (0.65)	0.46

**$K_L$** : Constante de afinidad de adsorción,  **$N_{max}$** : Concentración máxima de adsorción,  **$r^2$** : coeficiente de correlación,  **$K_D$** : coeficiente de distribución,  **$n$** : factor de afinidad,

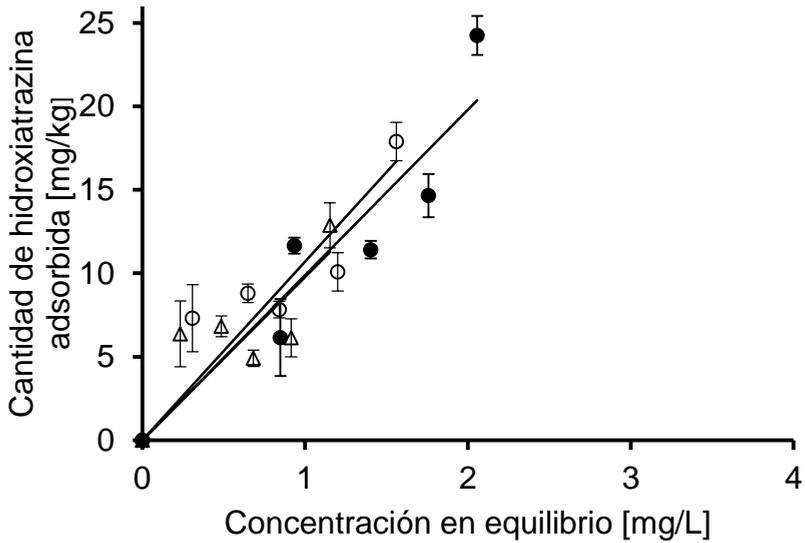


Figura 5.7.- Isothermas de: sorción (círculos llenos) primera desorción (círculos huecos) y segunda desorción (triángulos huecos) de hidroxiatrazina en suelo VT. Se muestran barras de error en cada caso.

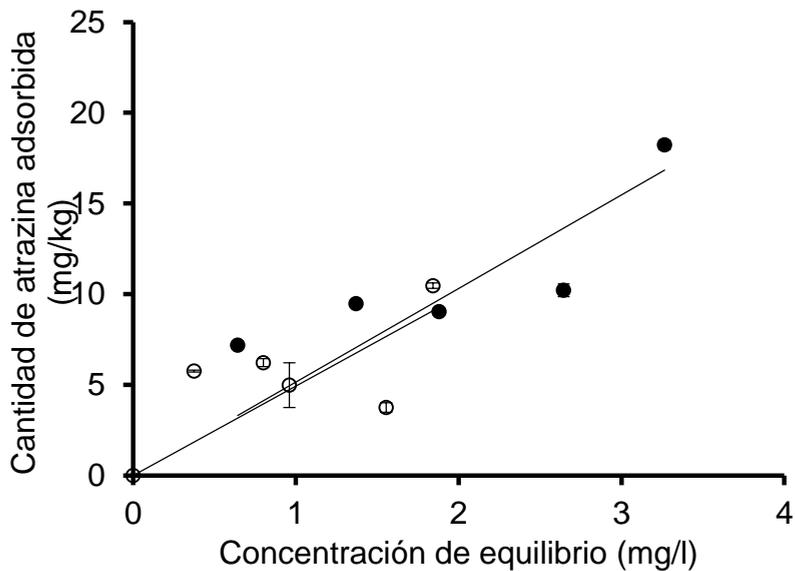


Figura 5.8.- Isothermas de: sorción (círculos llenos) primera desorción (círculos huecos) y segunda desorción (triángulos huecos) de hidroxiatrazina en suelo V56. Se muestran barras de error en cada caso.

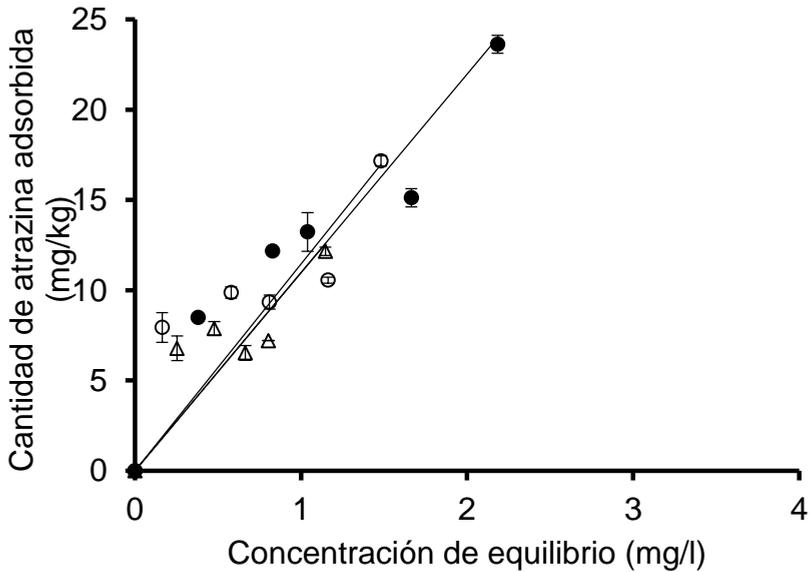


Figura 5.9.- Isotermas de: sorción (círculos llenos) primera desorción (círculos huecos) y segunda desorción (triángulos huecos) de hidroxiatrazina en suelo V100. Se muestran barras de error en cada caso.

### 5.7 Discusión de la adsorción de hidroxiatrazina en suelo con MO.

El comportamiento mostrado para este metabolito es también muy diferente a aquellos de la atrazina y la desetilatrazina. En sus isotermas no hay una distinción entre la adsorción y el proceso de desorción como con los otros dos compuestos.

La histéresis vista con los otros dos compuestos es muestra de que existen sitios en la COS donde la adsorción no es favorecida por lo que en los procesos de desorción se observa un aumento en la concentración adsorbida después de cada desorción por la relocalización del compuesto. Al no haber una desorción con la hidroxiatrazina se puede decir que el tipo de interacción con el suelo ocurre por medio de interacciones más fuertes, selectivas y posiblemente sitios lábiles limitados.

El cambio estructural de esta molécula (cambio del cloruro por un hidroxilo) así como el anillo aromático de la estructura son características que resultan en mecanismos de adsorción de interacciones polares que posiblemente ya no son llevados a cabo por interacciones hidrofóbicas.

El tipo de interacciones correspondientes a este grupo funcional son: puentes de hidrógeno, protonación, puente de agua, o formación de complejos con las arcillas, lo que daría como resultado adsorción en sitios específicos donde no ocurre desorción, como lo observado en las isotermas y los parámetros calculado. Este metabolito es el único en mostrar una menor afinidad por el suelo VT que coincide en ser el suelo con el menor % de arcilla.

Presuntamente la presencia de este grupo funcional hidroxilo aumenta la afinidad del compuesto a las fracciones más ionizables del suelo como las arcillas o a los complejos formados entre las arcillas y el COD o la hidroxiatrazina y el COD.

Al ser estas interacciones más fuerte y limitada, corresponde con la ausencia de histéresis observada en los casos de la atrazina y desetilatrazina. No obstante el pH de los tres sustratos es muy similar y no es un factor contundente por si solo para diferenciar efectivamente las diferencias de adsorción, pero sí el comportamiento visto en las isothermas sin histéresis ya que la similitud en pH habla de una disponibilidad específica de sitios disponibles en las arcillas a causa de éste.

## **5.8 Limitantes del modelo experimental**

### *Sobre el modelo de isoterma de adsorción*

Las isothermas de adsorción están basadas en suposiciones teóricas y observaciones empíricas en sistemas de gases y solutos en interacción con una fase. En términos específicos para este trabajo el modelo seleccionado para la interpretación de los resultados fue aquel que presentó un mejor ajuste con base en el comportamiento observado

y el coeficiente de correlación. Sin embargo, la dispersión mostrada en las isothermas da lugar a pensar que existen diversos factores que influyen en la adsorción, incluso en estas condiciones controladas, y que ningún modelo contempla.

*Sobre la preparación del suelo.*

El suelo tamizado pierde su macro estructura de agregados y en las pruebas por lote no están presentes la densidad aparente, la macro porosidad y la presencia de flujos preferenciales que tiene un suelo intacto. Estas propiedades determinan el flujo del agua residual durante el riego y la disposición de sitios de adsorción para la atrazina.

*Sobre el uso de  $\text{CaCl}_2$*

La solución de  $\text{CaCl}_2$  0.01 M tiene la misma fuerza iónica que una disolución de suelo natural. El uso de esta disolución es contrastante con el medio original con agua residual debido a que en una parcela la atrazina interacciona a través del medio que ésta impone.

# CAPÍTULO SEXTO

## CONCLUSIONES

- La atrazina no tiene una adsorción directamente proporcional a la cantidad de COS ni al porcentaje de arcilla. Tanto la fracción orgánica y la inorgánica del suelo no están en las proporciones correspondientes que las colocarían como principales adsorbentes de la atrazina. En los resultados experimentales se observó que la atrazina tiene una tendencia lineal de adsorberse en los tres suelos con MO y sin MO, en el caso de los suelos con tratamiento oxidativo esta tendencia lineal es menos dispersa que en aquellos con MO. El suelo V56 fue el sustrato en el que se adsorbió el herbicida en mayor cantidad seguido por el suelo V100 y finalmente el suelo VT.

- Las isothermas de adsorción ajustadas a ambos modelos mostraron que el modelo de Langmuir posee mejores correlaciones en su ajuste matemático, no obstante los parámetros obtenidos con este modelo no tienen significado físico por resultar negativos en la mayoría de los casos. Cabe notar que en los suelos bajo tratamiento oxidativo este modelo da parámetros que sí tienen una interpretación física. Sin embargo en las isothermas obtenidas no se observó una concentración de saturación como lo describe este modelo por lo que se puede concluir que el intervalo de concentraciones trabajado no da lugar a la aplicación de este modelo.

El ajuste con el modelo de Freundlich se apega más al comportamiento observado en las isothermas con correlaciones muy variadas en todos los resultados. El comportamiento observado puede ser explicado por el modelo de reparto lineal descrito en el marco teórico; en este es descrita la participación de ambas fracciones en la adsorción de una sustancia y el comportamiento lineal que resulta, lo que se ajusta a lo que describen los resultados.

Solamente en el suelo VT con atrazina fue observado que la dispersión de los datos fuera mayor en su forma sin MO. Tanto en V56 y V100 la dispersión de datos fue mayor en los suelos con MO pero también la afinidad. Los suelos sin MO también muestran que el herbicida permanece en mayor concentración en la fase acuosa por la misma falta de afinidad.

- Los tres suelos bajo tratamiento oxidativo, en interacción con atrazina, mostraron un comportamiento muy similar entre sí; con el modelo de Freundlich mostraron que la interacción con la arcilla no cambia de manera significativa por el riego con agua residual, confirmando así la hipótesis hecha sobre este tema.

Las diferencias mostradas en los suelos con MO pueden ser explicadas por el contenido de materia orgánica y tiempo bajo riego, ya que es ahí donde se aprecia claramente las variaciones de los coeficientes de partición, La cantidad de materia orgánica en los suelos va al contrario de la capacidad de adsorción mostrada, si bien es en la

fracción orgánica dónde se lleva a cabo la adsorción, en este caso, el cambio provocado por el riego con agua residual es definitivo, dejando en claro que las modificaciones en la MO por el riego cambian los mecanismos por los que se adsorbe la atrazina y sus metabolitos pero no son claros pues no hay información suficiente que permita decir que alguno predomina o está en función de otro entre las interacciones iónicas o electroestáticas.

En específico con cada suelo, V56 fue aquel con la mayor capacidad de adsorción de atrazina a pesar de ser el suelo con el menor contenido de arcilla y COS, pero con un aumento importante en el COD respecto a VT. En los suelos regados con agua residual, V56 y V100, la adsorción es mayor que en VT. Entre éstos suelos también hay un aumento importante de COD ( $V56 < V100$ ); sin embargo se observó una reducción de la capacidad de adsorción del suelo V100 debido posiblemente a la formación de complejos o adsorción competitiva entre el COS y las sustancias del COD, reduciendo la interacción directa del herbicida y por lo tanto su adsorción.

Cabe señalar que en este suelo la estabilización del aumento de COS por el riego con AR ya está ha sucedido.

- La desetilatrazina también se adsorbió más en el suelo V56, aunque en una menor proporción que la atrazina, se reconoció que hay cierta similitud en el comportamiento de estas dos sustancias, como lo sugiere la hipótesis hecha. Las isothermas obtenidas para este metabolito también van de acuerdo con lo descrito con el modelo de reparto lineal y lo descrito por el modelo de Freundlich. La pérdida del grupo etilo en esta molécula es de gran importancia en la interacción y la adsorción de la desetilatrazina y la hace una sustancia mucho más móvil al ser más afín a la fase móvil.

La hidroxiatrazina, también mostró comportamientos con tendencia lineal en sus isothermas, pero no se apreciaron cambios tan marcados en las etapas de desorción como con la atrazina y la desetilatrazina por lo que se concluyó que la diferencia del cloruro con el grupo hidroxilo cambia los sitios en donde se adsorbe la

hidroxiatrazina y va según lo esperado en las hipótesis pues este grupo funcional tiene la posibilidad de formar interacciones más fuertes (puentes de hidrógeno, protonación, intercambio iónico, puente de agua) con los grupos funcionales presentes en las arcillas y el COS.

La adsorción de este metabolito fue en la siguiente manera VT>V100>V56 que coincide con el orden, de mayor a menor cantidad tanto del COS como del %arcilla. Este comportamiento es opuesto a la atrazina y la desetilatrazina.

- Las limitantes observadas de los modelos de Langmuir y de Freundlich son claras al notar el cálculo de parámetros y la desviación de las isotermas, pues si bien estos modelos sirven para interpretar la información, no toman en cuenta los mecanismos que actúan durante la adsorción ni tampoco todas las variables que en el ambiente de una parcela de cultivo tienen lugar.

- El riego con agua residual ha mostrado ser de gran influencia en la reactividad de la materia orgánica del suelo, de acuerdo con la hipótesis formulada. Por lo observado, se puede afirmar que existe un aumento del herbicida y sus metabolitos entre los suelos V56 y V100 respecto a VT. De esta manera se tendría un impacto directo en la contaminación del agua subterránea y junto con el aumento de la dosis de atrazina por la creciente resistencia de las plagas las cantidades del herbicida que se acumule en el suelo y en los mantos freáticos lo convertirán en un problema ambiental y más en una zona como el municipio de Tetepango donde el agua subterránea es el principal recurso de agua potable para los pobladores.

La polémica alrededor de la toxicidad de atrazina continúa, sin embargo el aumento de este compuesto en el suelo y el agua subterránea así como su mineralización terminarían por generar que se alcancen los niveles de concentración necesarios para que sea toxico. No obstante, este herbicida y muchos otros en conjunto con los fertilizantes continúan siendo herramientas de difícil reemplazo por la importancia económica tienen y los problemas

que provocaría su prohibición, mas no una consciente y estudiada regulación.

La agricultura hecha en México el día de hoy pareciera que no puede funcionar de otra manera ya que el campo históricamente ha sido dejado en el rezago, pero esto no es necesariamente cierto, aún se puede cambiar la forma de hacer agricultura sin que los factores económicos sean afectados por mucho tiempo y, lo más importante, que la población y el medio ambiente no sean puestos en riesgo. Este camino no es fácil, ni simple y requiere mucho trabajo, tiempo y compromiso de todos los involucrados.

Los cambios no deben darse necesariamente hasta llegar a tiempos de crisis o daños irremediables pues la prevención siempre es el mejor remedio para cualquier problema crónico o imprevisto.

## REFERENCIAS:

1. 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.
2. Anderson, W. P. 1996. Weed Science: Principles. 3<sup>rd</sup> edition. West Publishing Co., St. Paul, MN. 338 p.
3. Ackerman, F., 2007. The Economics of Atrazine. *International Journal Occupational and Environmental Health*, 13(4), pp.441–449.
4. Ackerman, F., Whited, M. & Knight, P., 2014. Would banning atrazine benefit farmers? *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 20(1), pp.61–70.
5. Agency for Toxic Substances and Disease Registry; 2016; Glossary of Terms; U.S. Department of Health & Human Services; Disponible en: <http://www.greenfacts.org/es/glosario/mno/NOAEL.htm>
6. Baumann, P. A., P. A. Dotray and E. P. Prostko. 1998. Herbicide mode of action and injury symptomology. Texas Agriculture Extension Service. The Texas A&M University System. SCS-1998-07. 10 p.

7. Bailey, G.W., and J.L. White, 1970. Factors Influencing the Adsorption, Desorption, and Movement of Pesticides in Soil, *Residue Review*, 32, pp. 29-92
8. Barriuso E, Abdelhafid R, Houot S. 1992. Dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimefuron, atrazine and carbetamide by soils. *Journal of Environmental Quality*. 21:359–67.
9. Biblioteca Virtual de Desarrollo Sostenible y Salud Ambiental; (s.f.); Evaluación de Riesgos Ambientales, Anexo 4. Evaluación de la Distribución Ambiental: Uso de Modelos de Fugacidad para este fin. Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/tutorial/ambientales/anexo4.html> Consultado: 19 de abril de 2017.
10. Blasco, M., 1971. Effect of humidity on the carbon mineralization in volcanic soils of Costa Rica. *Turrialba* 21, 7–12.
11. Blume, E. et al., 2004. Degradation and binding of atrazine in surface and subsurface soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(24), pp.7382–7388.
12. Bodalbhai, L., Yokley, R. & Cheung, M., 1998. Analytical Method for the Determination of Atrazine and Its Dealkylated Chlorotriazine Metabolites in Urine by Gas Chromatography/Mass Selective Detection. *Journal of*

- agricultural and food chemistry, 46(1), pp.161–167.  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10554213>.
- 13 British Geological Service and CNA, 1995. Effects of wastewater reuse on groundwater in the Mezquital valley, Hidalgo State, Mexico. Phase 1 Report – February 1995. *BGS Technical Report* WD/95/24.
- 14 Boivin, A., Boivin A, Amellal S, Schiavon M, van Genuchten MT. 2005. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) sorption and degradation dynamics in three agricultural soils. *Environmental Pollution*. 138, 92-99
- 15 Cejudo-Espinosa, E. Velázquez-Zepeda, A. Rodríguez-Vázquez, R. (2011). Revista Mexicana de Ingeniería Química. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 10(1), 17–28.
- 16 Cortes, V., 2016, Determinación simultánea de hidroxiatrazina, desetilatrazina y atrazina por medio de CLAR-UV-DAD en muestras de agua de las Lagunas de Montebello: México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Tesis de Licenciatura, 58p.

- 17Chapela Lara, M., 2011. Variación temporal en el contenido de metales pesados en suelos regados con aguas residuales; México D.F.; Universidad Nacional Autónoma de México; Instituto de Geología; Tesis de Maestría
- 18Chávez, A., K. Rodas, B. Prado, R. Thompson, B. Jiménez, B. 2012. An evaluation of the effects of changing wastewater irrigation regime for the production of alfalfa (*Medicago sativa*). *Agricultural Water Management*. 113, 76-84.
- 19Clothier, B.E. SR Green, M Deure. 2008. Preferential flow and transport in soil: progress and prognosis. *European Journal of Soil Science*. 59, 2-13.
- 20Cook, F. J., Kelliher, F. M., and McMohan, S. D. 1994. Changes in infiltration and drainage during wastewater irrigation of a highly permeable soil. *Journal Environmental Quality*, 23, 476–482
- 21De Bie HM, Oostrom KJ, Delemarre-van de Waal HA. Brain development, intelligence and cognitive outcome in children born small for gestational age. *Horm Res Paediatr*. 2010;73:6– 14
- 22Dieleman, J. A. and D. A. Mortensen. 1997. Influence of weed biology and ecology on development of reduced dose strategies for integrated weed management

- systems. pp. 333-362. In: J. L. Hatfield, D. D. Buhler, and B. A. Stewart (eds.). *Integrated Weed and Soil Management*. Chelsea, MI: Ann Arbor Press Inc.
- 23 Dinelli, G. et al., 2000. Comparison of the persistence of atrazine and metolachlor under field and laboratory conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(7), pp.3037–3043.
- 24 Enciclopedia de los estados y municipios de México; Hidalgo; 2016; Disponible en: <http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM13hidalgo/regionalizacion.html>
- 25 Environmental Protection Agency (EPA); 1996, 2005; Risk Assessment for Carcinogenic Effects; Dose-Response Assessment for Assessing Health Risks Associated With Exposure to Hazardous Air Pollutants; Disponible en: <https://www.epa.gov/fera/risk-assessment-carcinogens>
- 26 Essington, Michael E.; *Soil and Water Chemistry, An Integrative Approach*; Second Edition; CRC Press; New York, USA; 2015; 633
- 27 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/>.

- 28 Food and Agriculture Organization (FAO), International Soil Reference and Information Center (ISRIC), International Soil Science Society (ISSS); 1998; World Reference Base for Soil Resources (WRB): World Soil Resources; 84; Rome, Italy.
- 29 Food and Agriculture Organization (FAO); 1996; Manejo de Malezas para Países en Desarrollo (Estudio FAO Producción y Protección Vegetal - 120); Capítulo 10, Herbicidas; R. Labrada, J.C. Caseley y C. Parker, Rome. Disponible en:  
<http://www.fao.org/docrep/T1147S/t1147s0e.htm>
- 30 Food and Agriculture Organization (FAO); 1976; Specification for Plant Protection Products, Atrazine, 61, Rome, Italy. Disponible en:  
[http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests\\_Pesticides/Specs/Old\\_specs/atrazine.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Old_specs/atrazine.pdf)
- 31 Food and Drug Administration; 2009; Pesticide Monitoring Program. Disponible en:  
<https://www.fda.gov/downloads/food/foodborneillnesscontaminants/pesticides/ucm352872.pdf>
- 32 Geankoplis, C.J.; Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias; 3 Ed.; CECSA; México; 1988; 993 pp.

- 33Giles, C.H.; Smith, D.; Huitson, A., 1974, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.47, p.755-765.
- 34Hansen, A. M.; Villada-Canela, M; Márquez-Pacheco, Henri; González-Márquez, L. C.; Treviño-Quintanilla, L.G.; Guillén-Garcés, R. A; Hernández-Antonio, A; (2013). Atrazina: Un Herbicida Polémico. *Revista internacional de contaminación ambiental*, septiembre-sin mes, 65-84.
- 35Harris, D; *Análisis Químico Cuantitativo*; 6° Ed.; Reverté; España; 2010; 744 pp. (472-474, 607-614)
- 36Hartenbach, A.E. et al., 2008. Carbon, Hydrogen, and Nitrogen Isotope Fractionation During Light-Induced Transformations of Atrazine. *Environmental Science & Technology*, 42(21), pp.7751–7756.
- 37Hayes TB, Anderson LL, Beasley VR, de Solla SR, Iguchi T, Ingraham H, et al. Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: consistent effects across vertebrate classes. *J Steroid Biochem Mol Bio*. 2011;127:64–73
- 38[Historia del municipio de tetepango e información sobre los recursos del municipio]; 2016; Disponible en:

<http://tetepango.hidalgo.gob.mx/index.php/municipio>  
<http://www.hidalgo.gob.mx/page/municipio/tetepango>

Consultado el 12 de febrero del 2017.

- 39 Hitachi High-Technologies; 2017; Principle and Feature of Various Detection Methods (1). Disponible en:  
<http://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/lc/basic/course7.html>
- 40 Iregar, A.S. Kleber, M. Mikutta, R. & Jahn R. 2005. Sodium hypochlorite oxidation reduces soil organic matter concentrations without affecting inorganic soil constituents. *European Journal of Soil Science*, (August), pp.481–490.
- 41 Kegley, S.E., Hill, B.R., Orme S., Choi A.H., *PAN Pesticide Database*, Pesticide Action Network, North America (Oakland, CA, 2016), <http://www.pesticideinfo.org>.
- 42 Kerby JL, Storfer A. Combined effects of atrazine and chlorpyrifos on susceptibility of the tiger salamander to *Ambystoma Tigrinum* virus. *Ecohealth*. 2009;6:91–8.
- 43 LeBaron, Homer M., McFarlane, Janis E., Burnside, Orvin C.; *The Triazine Herbicides, 50 years revolutionizing agriculture*; First Edition; Elsevier; USA; 2008; 547

- 44 Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI); (s.f.); Mapas para Imprimir. Disponible en:  
<http://cuentame.inegi.org.mx/mapas/hgo.aspx?tema=M>
- 45 Montaña Hilario, J.M., 2013. *Elucidación de Mecanismos de Movilidad y Retención de Atrazina e Hidroxiatrazina en Suelos por Medio de CLAR-DAD*; México, CD.MX.; Universidad Nacional Autónoma de México; Facultad de Química; Tesis de Licenciatura
- 46 Mouvet, C. et al., 1996. Reflectometric interference spectroscopy for the determination of atrazine in natural water samples. *Environmental Science and Technology*, 30(6), pp.1846–1851
- 47 Pérez, A.G.; Colter, H.; Guadarrama, C.E.; 1995; Geomorfología y suelos, en: Atlas de la Cuenca Lerma-Chapala, Construyendo una visión conjunta. Disponible en:  
[http://www.inecc.gob.mx/publicaciones/consultaPublicacion.html?id\\_pub=493](http://www.inecc.gob.mx/publicaciones/consultaPublicacion.html?id_pub=493)
- 48 Peterson, D. E., C. R. Thompson, D. L. Regehr and K. Al-Khatib. 2001. Herbicide mode of action. Kansas State University. C-715. 24 p.

- 49Prado, B., Duwig, C., Etchevers, J., Gaudet, J.P. 2011. Nitrate fate in a Mexican Andosol: is it affected by preferential flow? *Agricultural Water Management*.
- 50Prado, B., Duwig, C., Márquez, J., Delmas, P., Morales, P., Etchevers, J.D. 2009. Image Processing-based study of soil porosity and its effect on water movement through Andosol intact columns. *Agricultural Water Management*.
- 51Qiao, X., Ma, L. & Hummel, H.E., 1996. Persistence of Atrazine and Occurrence of Its Primary Metabolites in Three Soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(9), pp.2846–2848. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf960178y>.
- 52repo, I., 1988. Naturaleza muerta, los plaguicidas en México. Ediciones Andrómeda, D.F., México. 236p.
- 53Sánchez González, A., 2008. *Cambios en la Calidad de la Materia Orgánica Disuelta en Suelos Regados con Agua Residual*; México D.F.; Universidad Nacional Autónoma de México; Instituto de Geología; Tesis de Maestría
- 54Spark, K.M. & Swift, R.S., 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Science of the Total Environment*, 298, pp.147–161.

- 55 Sposito, Garrison; *The chemistry of soils*; First edition; Oxford University Press; USA; 1989; 277.
- 56 Tan, Kim Howar; *Principles of soil chemistry*; Fourth edition; CRC Press; USA; 2011; 362.
- 57 Toxicología Ambiental; 2004; NOAEL; EUA. Disponible en: <http://toxamb.pharmacy.arizona.edu/c2-5-1-4.html>