



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

CARACTERIZACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO DISUELTO DEL  
SUELO Y DE ENMIENDAS ORGÁNICAS Y SU INTERACCIÓN CON  
LA ATRAZINA

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:  
LUZ DARY RINCÓN QUINTERO

TUTORA  
DRA. BLANCA LUCÍA PRADO PANO  
INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM

MIEMBROS DEL JURADO

Dra. Blanca Lucía Prado Pano (Instituto de Geología, UNAM)  
Dra. Christina Siebe Grabach (Instituto de Geología, UNAM)  
Dra. Lucy Mora Palomino (Instituto de Geología, UNAM)  
Dra. Claudia Ponce de León Hill (Facultad de Ciencias, UNAM)  
Dra. Marisa Mazari Hiriart (Instituto de Ecología, UNAM)

Ciudad universitaria, CD.MX, agosto 2020.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## Agradecimientos

- Agradezco al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM) de la UNAM, al Laboratorio de Cromatografía del Departamento de Ciencias Ambientales y del Suelo (Instituto de Geología) por el uso de sus instalaciones, equipos y materiales para llevar a cabo parte del desarrollo de la parte experimental del presente trabajo de tesis. De igual manera agradezco a las personas que realizaron dichos análisis y aquellas a cargo de estos laboratorios:

Dra. Lucy Mora Palomino (Instituto de Geología, UNAM), Dra. Olivia Zamora Martínez (Instituto de Geología, UNAM), y Biol. Jorge René Alcalá Martínez (Instituto de Geología, UNAM).

- Al Dr. Juan Carlos Durán Álvarez y Mario Rodríguez del Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), de la UNAM. Especialmente a Mario quien me ayudo en el trabajo de campo y me guio con paciencia en la última etapa del proyecto.
- A la Dra. Blanca Lucía Prado Pano, por su tiempo, esfuerzo y dedicación para el logro de este trabajo de investigación. Por ser una guía en esta etapa de aprendizaje en mi vida.
- Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyt) por la beca (CVU: 886933) otorgada para la realización de estos estudios de maestría.
- La investigación fue financiada por los proyectos del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, PAPIIT IN108118 y PAPIIT IV100218.
- Agradezco al comité evaluador, doctoras Christina Siebe, Lucy Mora y Blanca Prado, que durante el desarrollo del proyecto me escucharon, guiaron y apoyaron para el mejoramiento de este trabajo. Además, agradezco a las doctoras Claudia Ponce de León Hill y Marisa Mazari Hiriart por el tiempo que dedicaron a la revisión de este trabajo y por cada uno de sus comentarios.

## **Dedicatoria**

Agradezco infinitamente a mis padres, por el apoyo económico y emocional que me brindaron para lograr culminar esta etapa en mi vida. Sin ustedes este logro no hubiese sido posible.

A mis sobrinos Alejo, Eva Luna y Daniela que son la luz de mi vida y la principal razón por la que deseo superarme día a día. Porque deseo enseñarles que nunca hay límites, que pueden llegar a cada rincón del planeta que su mente logre imaginar y lograr todo lo que se propongan.

A Bernardo Rodríguez, gracias por todo el apoyo en los momentos difíciles, por estar ahí en las buenas y en las malas. Sobre todo, por levantarme en los momentos en los que pensé que no sería capaz.

A aquellos a los que partieron de este plano terrenal y a los que no logre darles el último adiós por estar lejos de casa, a mi abuela Beatriz y mi tío Aurelio. "One toast to the ones that we lost on the way".

## **DECLARATORIA, CÓDIGO DE ÉTICA**

"Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a, la obra de otros autores aparece debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales."

## **Resumen**

El uso inadecuado de herbicidas y la aplicación inadecuada de algunas enmiendas orgánicas, son prácticas agrícolas que generan contaminación del suelo e incluso de cuerpos de agua. La atrazina es uno de los herbicidas más usados alrededor del mundo en actividades agrícolas, principalmente en cultivos de maíz. El objetivo de este trabajo fue evaluar el comportamiento de los procesos de adsorción y desorción de la atrazina en un suelo tipo Feozem, al cual se le aplicaron diferentes tipos de enmiendas orgánicas: 1) 20% compost sólido, 2) 5% biocarbón sólido, 3) materia orgánica extractable en agua (MOEA) de un suelo regado con agua residual por 90 años, 4) materia orgánica extractable en agua de compost y 5) materia orgánica extractable en agua de biocarbón.

Para alcanzar el objetivo se utilizaron técnicas espectroscópicas (IR-UV) para la caracterización química de la MOEA, identificando la mayor presencia de compuestos aromáticos en la MOEA del biocarbón. Además, se realizaron experimentos de adsorción estándar en lote de los cuales se obtuvieron los coeficientes de distribución ( $K_d$ ). Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que la capacidad de adsorción del suelo aumentó en todos los casos en los que el suelo fue enmendado en comparación al suelo sin enmendar, aunque dichas diferencias no fueron estadísticamente significativas. Sin embargo, las diferencias entre los coeficientes de desorción sí lo fueron, lo cual sugiere que el proceso de desorción de la atrazina desde los sistemas evaluados, ocurre de diferente manera dependiendo las características del sistema adsorbente.

Los resultados evidencian que el grado de aromaticidad del MOEA juega un papel importante en los procesos de adsorción de atrazina, incluso más que la cantidad de carbono orgánico presente en el sistema, sin embargo, a pesar de que se forman complejos MOEA-atrazina parecen estar sucediendo procesos de coadsorción de complejos de plaguicida-MOEA en la matriz del suelo, lo cual conduce a que se reduzca la movilidad del contaminante y sigan dominando los procesos de adsorción.

## **Summary**

The improper use of herbicides and the inadequate application of some organic amendments are agricultural practices that generate contamination of the soil and even bodies of water. Atrazine is one of the most used herbicides around the world in agricultural activities, mainly in corn crops. The objective of this work was to evaluate the behavior of the processes of adsorption and desorption of atrazine in a soil to which different types of organic amendments were applied: 1) 20% solid compost, 2) 5% solid biocarbon, 3) water extractable organic matter (WEOM) from a soil irrigated with residual water for 90 years, 4) WEOM of compost and 5) WEOM of biocarbon.

To achieve the objective, spectroscopic techniques (IR-UV) were used for the chemical characterization of the WEOM, identifying the greater presence of aromatic compounds in the WEOM of the biocarbon. In addition, standard batch adsorption experiments were performed from which the distribution coefficients ( $K_d$ ) were obtained. The results obtained in this work show that the adsorption capacity of the soil increased in all cases in which the soil was amended compared to unmodified soil, although these differences were not statistically significant. However, the differences between the desorption coefficients were, which suggests that the process of desorption of atrazine from the systems evaluated occurs differently depending on the characteristics of the adsorbent system.

The results show that the degree of aromaticity of the WEOM plays an important role in the processes of atrazine adsorption, even more than the amount of organic carbon present in the system, however despite the fact that WEOM-atrazine complexes appear the process of co-adsorption of pesticide-WEOM complexes in the soil matrix is happening, which leads to reduced mobility of the contaminant and continues to dominate the adsorption processes.

## Contenido

<b>1. Introducción</b> .....	1
<b>2. Marco teórico</b> .....	4
2.1 Suelo.....	4
2.2 Materia orgánica del suelo .....	5
2.2.1 Concepto y clasificación .....	5
2.3 Materia orgánica disuelta .....	8
2.4 Enmiendas orgánicas.....	11
2.5 Atrazina.....	18
2.6 Interacción suelo con atrazina .....	19
2.6.1 Interacciones materia orgánica y atrazina .....	20
2.7 Evaluación de la adsorción-desorción de contaminantes en el suelo .....	23
<b>3. Hipótesis</b> .....	26
<b>4. Objetivos</b> .....	27
4.1 Objetivo general.....	27
4.2 Objetivos específicos.....	27
<b>5. Materiales y métodos</b> .....	28
5.1 Muestreo de suelo y enmiendas orgánicas.....	28
5.1.1 Muestreo de suelos: control y regado con agua residual....	28
5.1.2 Muestreo de enmiendas orgánicas.....	30
5.2 Análisis de laboratorio .....	30
5.2.1 Caracterización de las muestras.....	30
5.2.2 Extracción de materia orgánica extraíble en agua MOEA ..	32
5.2.3 Identificación de grupos funcionales de la MOEA.....	33
5.2.4 Grado de aromaticidad de la MOEA .....	33
5.2.5 Experimentos para evaluar la capacidad de adsorción- desorción del suelo.....	34
5.2.6 Análisis estadísticos .....	38
<b>6. Resultados y discusión</b> .....	41
6.1 Propiedades del suelo y de la MOEA de enmiendas .....	41
6.2 Identificación de grupos funcionales de la MOEA de los suelos y de las enmiendas orgánicas por espectroscopía infrarroja.....	44
6.2.1 Identificación de grupos funcionales de la MOEA del suelo control.....	44



6.2.2 Identificación de grupos funcionales de la MOEA de suelos regados con agua residual. ....	47
6.2.3 Identificación de grupos funcionales de la MOEA del compost. ....	49
6.2.4 Identificación de grupos funcionales de la MOEA del biocarbón. ....	50
6.3 Grado de aromaticidad de la MOEA .....	52
6.4 Isotermas de adsorción de atrazina en los diferentes sistemas evaluados.....	53
6.4.1 Isotermas de adsorción – desorción en suelo control y en suelo con MOEA.....	54
6.4.2 Isotermas adsorción – desorción en suelo control y en suelo con enmiendas orgánicas sólidas.....	62
<b>7. CONCLUSIONES</b> .....	67
<b>ANEXOS</b> .....	77
Anexo 1. Caracterización de suelo control.....	77
Anexo 2. Caracterización del suelo regado con agua residual por 90 años .....	80
Anexo 3. Análisis de varianza en experimentos de adsorción. ....	84

## Índice de figuras

Figura 1. Vías de entradas y salidas de materia orgánica disuelta (MOD) en suelos agrícolas. ....	9
Figura 2. Efecto de la adición de enmiendas orgánicas al suelo. ....	13
Figura 3. Concentración de COD en percolados del suelo vs número de años bajo riego con AR. ....	17
Figura 4. Posibles interacciones entre la materia orgánica en el suelo y una cloro-s-triazina. ....	21
Figura 5. Esquema del muestreo realizado en cada parcela. ....	29
Figura 6. pH del suelo y de la MOEA de las enmiendas orgánicas. ....	41
Figura 7. Conductividad eléctrica del suelo y de la MOEA de las enmiendas orgánicas. ....	42
Figura 8. Contenidos de carbono orgánico del suelo y de las enmiendas orgánicas sólidas. ....	43
Figura 9. Espectros infrarrojos para MOEA del suelo control (negro), MOEA del suelo regado con agua residual (azul), MOEA de compost (rojo), MOEA de biocarbón (verde). ....	46
Figura 10. Comparación de espectros IR del agua residual (reportado por Sánchez, 2008) y MOEA de suelo regado con AR. ....	49
Figura 11. Isotermas de adsorción (triángulo vacío), desorción 1 (círculo lleno) y desorción 2 (rombo vacío) de atrazina en suelo control con diferentes electrolitos ....	55
Figura 12. Blancos de COEA en isotermas de adsorción (azul), 1° desorción (rojo), 2° desorción (verde) ....	59
Figura 13. Coeficientes de distribución de las isotermas de adsorción (azul), 1° desorción (rojo) y 2° desorción (verde). ....	60
Figura 14. Isotermas de adsorción (triángulo vacío), desorción 1 (círculo lleno) y desorción 2 (rombo vacío) de atrazina en suelo control : (a) con $\text{CaCl}_2$ como electrolito, (b) mezclado con 20% de compost y con $\text{CaCl}_2$ como electrolito. Se indica la línea de ajuste lineal. ....	62
Figura 15. Blancos de COD en isotermas de adsorción (azul), 1° desorción (rojo) y 2° desorción (verde). ....	64
Figura 16. Coeficientes de distribución de las isotermas de adsorción (azul), 1° desorción (rojo) y 2° desorción (verde). ....	65

## Índice de tablas

Tabla 1. Parámetros adecuados durante las diferentes etapas del compostaje..	16
Tabla 2. Características físico-químicas de la atrazina.	19
Tabla 3. Escenarios de los experimentos de adsorción.	35
Tabla 4. Contenido de carbono de la moea de las enmiendas.	44
Tabla 5. Resumen cualitativo de grupos funcionales identificados en los espectros de ir de las moea's evaluadas.	51
Tabla 6. Valores de absorbancia uv a 465 y 665 nm medidos en la moea.	52
Tabla 7. Coeficientes de distribución ( $k_d$ ) de adsorción y ( $k_{d_d}$ ) desorción de atrazina en suelo control y con moea extraída de un suelo regado con agua residual y de dos enmiendas orgánicas.	56
Tabla 8. Valores de la relación $r_d$ .	57
Tabla 9. Coeficientes de distribución ( $k_d$ ) de adsorción y ( $k_{d_d}$ ) desorción de atrazina en suelo control y con enmiendas orgánicas sólidas.	63

## *Tabla de abreviaturas*

AR: Agua residual

CE: Conductividad eléctrica

CO: Carbono orgánico

COD: Carbono orgánico disuelto

FT-IR: Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

MO: Materia orgánica

MOD: Materia orgánica disuelta

MOEA: Materia orgánica extractable en agua

UV-vis: Espectroscopía ultravioleta-visible

VM: Valle del Mezquital

## 1. Introducción

La producción agrícola a nivel mundial ha crecido más del triple entre 1969 y 2015, sin embargo, la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (**FAO**) estima que para cubrir la demanda de alimentos en 2050 la agricultura tendrá que producir casi un 50% más de alimentos, forraje y biocombustible de los que producía en 2012. La creciente demanda de alimentos a nivel mundial trae consigo un aumento del uso de plaguicidas, principalmente de herbicidas para lograr controlar las malezas en los cultivos y con ello mejorar la producción de alimentos. Este panorama ha hecho necesaria la aplicación de diferentes enmiendas orgánicas e inorgánicas con el objetivo de mejorar las características del suelo e incrementar la producción agrícola.

La atrazina (*6-cloro-N2-etil-N4-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina*) es un compuesto químico utilizado principalmente como herbicida en la agricultura. No obstante, y a pesar de las controversias respecto a los efectos nocivos para la salud humana por contaminar el agua, el herbicida sigue siendo ampliamente utilizado en zonas agrícolas de México (González y Hansen, 2009).

El transporte y destino de contaminantes orgánicos hidrófobos, como la atrazina, involucran procesos complejos, incluyendo la adsorción a los componentes del suelo, la absorción, el transporte a través de la escorrentía y la lixiviación, la biodegradación, la fotodegradación, la volatilización y la degradación química. De todos ellos, se reconoce a la adsorción como uno de los procesos más importantes que afectan el destino de los pesticidas en los suelos, al controlar su distribución en el ambiente del suelo/agua. Entre los constituyentes del suelo

responsables de la adsorción de la atrazina, se reconoce a las arcillas y a la materia orgánica.

La fracción orgánica del suelo se conoce como una mezcla de sustancias húmicas y no húmicas; las sustancias húmicas han demostrado tener una gran afinidad con la atrazina formando complejos mediante puentes de hidrógeno (Welhouse y Bleam, 1993). La materia orgánica del suelo puede estar presente tanto en forma sólida como disuelta en la solución del suelo, en ambos casos, tiene efecto en la movilidad de contaminantes. La materia orgánica sólida incrementa la capacidad de adsorción del suelo (Wan-ting *et al.*, 2005), mientras que la formación de complejos entre el herbicida y materia orgánica disuelta (MOD) favorece su migración al agua subterránea (Ben-Hur *et al.*, 2003); por lo que la materia orgánica es un factor determinante de la movilidad de atrazina en el suelo.

Se conoce que la fracción húmica de la materia orgánica del suelo (ácidos húmicos y fúlvicos) tiene gran afinidad por las triazinas (Laird *et al.*, 1994; Senesi *et al.*, 1995) y que la MOD desempeña un papel importante en la biodisponibilidad de la atrazina (Xia *et al.*, 2013). Considerando que las sustancias húmicas son los principales componentes de la materia orgánica disuelta (MOD), se espera que muestras de MOD con alto grado de humificación se unan fuertemente a compuestos orgánicos, como la atrazina, haciéndola más móvil (Wang *et al.*, 2017).

Una fuente de materia orgánica del suelo es la aplicación de enmiendas orgánicas, la cual se realiza con el objetivo de incrementar la disponibilidad de nutrientes y mejorar la producción agrícola. El

compost es la enmienda orgánica más común. Es un producto que se obtiene a partir de la descomposición microbiana de residuos vegetales y animales. Entre las características de mejoramiento más importantes están la adición de nutrientes, regulación de pH y la retención de humedad en el suelo (Wei *et al.*, 2014). Otra enmienda orgánica ampliamente usada en la actualidad es el biocarbón, el cual es un tipo de carbón producido mediante el calentamiento de material vegetal en ausencia de oxígeno (pirólisis). Está caracterizado por la alta estabilidad de carbono que lo compone y el mejoramiento en la dinámica de nutrientes en los suelos a los que se aplica. Es un excelente material para la adsorción de herbicidas debido a su estructura porosa, su gran área superficial, su capacidad de retención de agua y su buena estabilidad química (Li *et al.*, 2018). Otra práctica, que aumenta la cantidad de materia orgánica del suelo es el reuso de agua residual en la agricultura. Además de proveer el recurso hídrico, esta práctica incrementa el contenido de materia orgánica y de nutrientes en los suelos, lo cual mejora las características productivas del suelo.

En este trabajo se planteó investigar cómo interactúan la materia orgánica disuelta de un suelo tipo feozem bajo agricultura de temporal y de un suelo regado por más de 90 años con agua residual con el herbicida atrazina; además, se evaluó el papel que desempeña la aplicación de materia orgánica extraída con agua (MOEA) de dos enmiendas orgánicas (compost y biocarbón) en dichos procesos de interacción. El objetivo de este trabajo fue evaluar el comportamiento de los procesos de adsorción y desorción de atrazina en un suelo al cual se le adicionaron tres diferentes enmiendas orgánicas en estado líquido (MOEA) y dos más en estado sólido (biocarbón y compost).

## 2. Marco teórico

### 2.1 Suelo

El suelo es un cuerpo natural resultado de la interacción de los cinco factores formadores de suelo (material parental, clima, relieve, actividad de microorganismos y tiempo) y de la intensidad de procesos como intemperismo, descomposición y humificación de la materia orgánica (Siebe y Cram, 2017). Por lo anterior, el suelo es considerado un complejo y dinámico sistema, compuesto por tres fases, una sólida constituida por fracciones orgánicas e inorgánicas, una fase líquida (compuesta por una mezcla de sólidos y gases disueltos en agua), y una fase gaseosa (principalmente O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>).

#### *-Fase sólida del suelo*

Alrededor de un 50% del volumen del suelo está constituido por material sólido y por lo general el 90%-98% de este material es representado por compuestos inorgánicos. Dicha fracción inorgánica está compuesta tanto por fragmentos de roca como por minerales de diferentes tamaños y composición. Los minerales son los presentes en las rocas ígneas (minerales primarios) y los que se forman por intemperismo a partir de los primeros, llamados minerales secundarios (Sposito, 2008).

Por otro lado, la fracción orgánica hace referencia de manera general a sustancias orgánicas reabajadas y en descomposición, como restos de plantas, animales y microorganismos. Aunque sólo representa entre el 2-10 % del total, es un componente importante de la fracción sólida del suelo ya que influye en las características físicas, químicas y biológicas del suelo, por ejemplo, aumenta la capacidad de retención



de agua, aumenta la porosidad gracias a la disminución de la densidad aparente, mejora la capacidad de amortiguación del suelo y aumenta la actividad microbiana. Dada la importancia de este tema en el desarrollo de la tesis, esta fracción será descrita a detalle en la siguiente sección.

## *2.2 Materia orgánica del suelo*

### *2.2.1 Concepto y clasificación*

La materia orgánica del suelo (MOS) se refiere a todo el material de origen vegetal o animal que este descompuesto, parcialmente descompuesto y sin descomponer (FAO, 2009), sin embargo, sabiendo el gran papel que desempeña la MOS en muchas de las propiedades del suelo y varios procesos biogeoquímicos, es importante tener en cuenta que la materia orgánica está constituida de diversas y heterogéneas sustancias orgánicas que varían ampliamente en su estructura y complejidad química (Manlay *et al.*, 2007).

MOS se define como el componente no vivo en la fracción orgánica en el suelo. Existe un acuerdo general acerca de que la MOS contiene al menos tres grupos de carbono identificables: 1) exudados de la raíz y componentes descompuestos rápidamente de los residuos de plantas frescas, que suelen ser fuente importante de alimento para los microorganismos (grupo "activo"); 2) materia orgánica estabilizada que persiste en los suelos durante varios miles de años, es materia orgánica recalcitrante y resistente al ataque microbiano (grupo "pasivo"); y 3) un conjunto de carbono "intermedio" o "lento" que tiene tiempos de recambio en el intervalo de años a siglos (Trumbore, 1997).

Por otro lado, la interpretación de Brady y Weil, (2008) acerca del término materia orgánica del suelo (MOS) abarca todos los componentes orgánicos de un suelo: 1) biomasa viva, 2) tejidos muertos en los cuales todavía es identificable la estructura original de los materiales a partir del cual se descompone y 3) una mezcla amorfa de tejidos no vivos y compuestos orgánicos más resistentes que han sido previamente metabolizados y en la cual los procesos de descomposición ya han borrado totalmente las características del material original. Esta mezcla es conocida colectivamente como humus del suelo (Trumbore, 1997). El componente de humus se divide en dos compartimentos, el (I) sustancias no húmicas químicamente identificables y (II) sustancias húmicas.

Las sustancias no húmicas o biomoléculas son aquellas que han sido liberadas por la descomposición de plantas, animales y tejidos microbianos en una forma ligeramente modificada, incluyen: carbohidratos, aminoácidos, azúcares, proteínas, lípidos y ácidos nucleicos, esta parte de la materia orgánica del suelo es la fracción activa o fácilmente degradable, por lo cual es el principal suministro de alimentos para varios organismos en el suelo (Bot y Benites, 2005). Mientras que las sustancias húmicas son compuestos orgánicos heterogéneos de color oscuro subproductos del metabolismo microbiano y pueden llegar a representar hasta el 80% del humus del suelo. Dentro de estas sustancias húmicas encontramos los ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y huminas (Tan, 1994) que se caracterizan por grupos funcionales carboxilos, carbonilos y estructuras aromáticas de tipo anillo que incluyen polifenoles y similares a las poliquinonas; debido a su complejidad, son considerados como los materiales orgánicos más resistentes al ataque microbiano (Brady y Weil, 2008).

Por otra parte, es importante tener clara la procedencia de la materia orgánica en el suelo, ya que no solo está la que física y químicamente ha sido descompuesta en el mismo suelo, sino que también está aquella agregada por acción antropogénica que comprende materiales tan diversos como residuos municipales, aguas residuales e incluso enmiendas orgánicas aplicadas para el mejoramiento de la producción.

### *2.2.2 Reactividad química de la materia orgánica*

La reactividad química de la materia orgánica del suelo depende del tipo de compuestos que la conforman, ya que estos le conceden la capacidad de formar enlaces con compuestos orgánicos e inorgánicos presentes como solutos (Essington, 2015). Como se mencionó anteriormente, la MO está compuesta por sustancias no húmicas y sustancias húmicas, las húmicas están caracterizadas por presentar un comportamiento coloidal y ser altamente persistentes y complejas. Una de las características más importantes de las sustancias húmicas es su capacidad de interactuar con iones metálicos, óxidos, hidróxidos, compuestos minerales y orgánicos, incluidos los contaminantes tóxicos, para formar complejos solubles e insolubles en agua; mediante la formación de estos complejos, es que las sustancias húmicas pueden disolver, movilizar y transportar compuestos orgánicos en suelos y aguas, o acumularlos en ciertos horizontes del suelo (Bot y Benites, 2005).

Considerando que la composición química de la materia orgánica en los suelos es amplia y compleja, a causa de las diferencias en el material de origen, edad, condiciones ambientales e incluso a las prácticas agrícolas, ha sido necesario utilizar diferentes técnicas

espectroscópicas como métodos de caracterización química. Algunas de estas espectroscopías son el infrarrojo (IR), la resonancia magnética nuclear (RMN) y el ultravioleta-visible (UV-VIS), todas se han usado para avanzar en el conocimiento acerca de la estructura química de la MOS (Parolo *et al.*, 2017). La Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) se utiliza comúnmente con el objetivo de identificar los grupos funcionales de la materia orgánica sólida y disuelta de los suelos, estos datos espectrales son indicativos de la calidad de la materia orgánica sólida y disuelta que se encuentra en los suelos (Parolo *et al.*, 2017).

### *2.3 Materia orgánica disuelta*

La materia orgánica total del suelo consta operativamente de dos fases: la materia orgánica sólida y la materia orgánica disuelta (MOD) (Bolan *et al.*, 2011). Para efectos de este estudio se profundizó en la MOD.

A pesar de que la materia orgánica disuelta (MOD) representa solo una pequeña parte de la materia orgánica total del suelo (<1%) (Ohno *et al.*, 2007), está altamente involucrada en varios de los procesos al interior del suelo. La MOD se considera el más lábil y reactivo de los componentes múltiples de MOS (Ohno *et al.*, 2007), es móvil, soluble y generalmente contiene moléculas orgánicas lábiles que son nutrientes y fuentes de energía para microorganismos (Rivas *et al.*, 2017). Ya que el carbono representa la mayor parte de la composición elemental de la materia orgánica (~ 70 %), la MOD generalmente se cuantifica por su contenido de carbono y se conoce como COD. Su ciclo dentro del suelo es complejo y tiene diversas vías de ingreso y salida del sistema, sin

embargo, gran parte de la MOD en el suelo proviene de la actividad fotosintética (Figura 1).

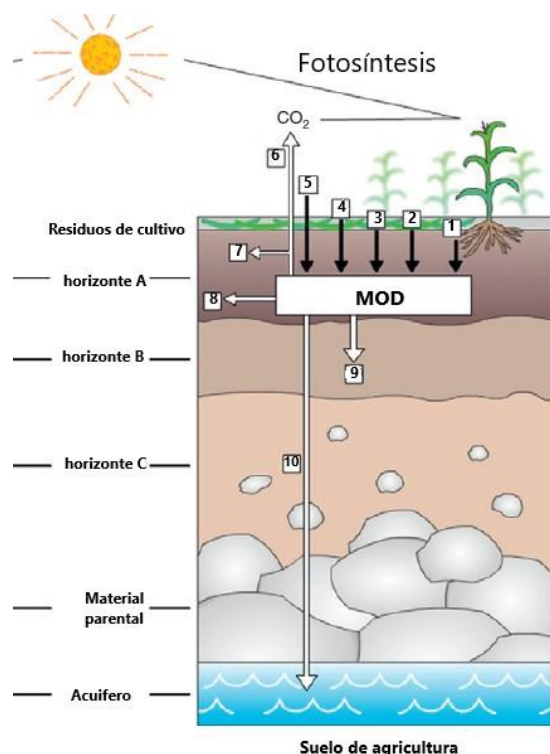


Figura 1. Vías de entradas (flechas negras) y salidas (flechas blancas) de materia orgánica disuelta (MOD) en suelos agrícolas. Entradas: 1, exudados de la raíz; 2, lisis microbiana; 3, humificación; 4, descomposición de residuos de cultivos; 5, enmiendas orgánicas. Salidas: 6, degradación microbiana; 7, asimilación microbiana; 8, flujo lateral; 9, sorción; 10, lixiviación. Tomado y modificado de Bolan *et al.*, (2011).

La materia orgánica presente en la solución del suelo y que logra filtrarse a través de un poro de  $0.45 \mu m$  es definida operacionalmente como MOD, sin embargo el acrónimo MOD debe usarse solo para la materia orgánica que se disuelve realmente *in situ* dentro del suelo, es decir, el término MOD solo se puede aplicar a la materia orgánica de soluciones de suelo extraídas con lisímetros (Zsolnay, 1996). Por lo

tanto, es importante considerar que toda aquella materia orgánica disuelta presente en los meso y microporos que puede ser extraíble solo bajo la alteración de la estructura del suelo, mediante extracciones en soluciones acuosas y agitándolas, debe denominarse bajo otras siglas, **MOEA** (materia orgánica extractable en agua). MOEA es la fracción de MOD extraída en condiciones suaves y consiste conceptualmente en la parte móvil y disponible del conjunto total de MOD (Zsolnay, 1996).

La MOD es una mezcla heterogénea y compleja de compuestos orgánicos solubles generados a partir de la descomposición de diversos materiales de origen vegetal que contienen carbono. Los componentes de la MOD pueden ser agrupados de manera general en una fracción lábil, una fracción que se degrada más lentamente y una fracción recalcitrante (Marschner y Kalbitz, 2003), la fracción lábil está conformada por monómeros de carbohidratos simples (glucosa y fructosa), ácidos orgánicos de bajo peso molecular, aminoácidos, azúcares y proteínas de bajo peso molecular, por otra parte, la fracción intermedia y la fracción recalcitrante consta de polisacáridos y otros compuestos productos de la descomposición microbiana e incluso producto de la descomposición de lignina (Kalbitz *et al.*, 2003).

La MOD está constituida principalmente por sustancias de bajo peso molecular como ácidos carboxílicos, y aminoácidos orgánicos, así como por moléculas más complejas: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, y enzimas (Yuan *et al.*, 2013). Los ácidos fúlvicos generalmente son la fracción más abundante de MOD (Bolan *et al.*, 2011), están definidos como la fracción de las sustancias húmicas que son solubles en agua y son una mezcla heterogénea de moléculas de naturaleza alifática y aromática que contienen grupos infra ácidos (principalmente carboxílicos y fenólicos).

Respecto al fraccionamiento de la materia orgánica disuelta, está es separada con base en la solubilidad, peso molecular y sorción cromatográfica (Bolan *et al.*, 2011), según los dos últimos criterios la MOD puede ser hidrofóbica e hidrofílica y pueden jugar un papel importante en la regulación de interacción MOD-contaminante orgánicos y MOD-superficies del suelo. Los compuestos hidrofóbicos contienen altos contenidos de carbono aromático mientras que las fracciones hidrofílicas corresponde principalmente a compuestos carboxílicos.

El contenido de MOD parece influir en la liberación de contaminantes orgánicos en el suelo (Clay y Koskinen, 1990a; Liu *et al.*, 1995), ya que se ha demostrado que la MOD se mueve a través del perfil del suelo en ausencia de vías de flujo preferencial. En consecuencia, la formación de complejos entre MOD y moléculas de herbicidas puede aumentar la solubilidad del herbicida en la solución del suelo, lo que a su vez, puede resultar en el aumento de su movilidad en el suelo (Mudhoo y Garg, 2011).

#### *2.4 Enmiendas orgánicas.*

Las enmiendas en términos generales hacen referencia a productos aportados al suelo, suelen clasificarse en orgánicas e inorgánicas dependiendo del material utilizado para mejorar la capacidad productiva del suelo. En el caso de las enmiendas orgánicas, se aplican para incrementar el contenido de la fracción orgánica del mismo y mejorar con ello las características nutrimentales, físicas y químicas del suelo.

Algunos efectos positivos derivados de la aplicación de enmiendas orgánicas son: 1) mejorar las características del suelo (disminución de

densidad aparente, aumento del espacio poroso y estabilidad de agregados), intensificando propiedades que favorecen la retención del agua y la penetración de las raíces; 2) aumentar la disponibilidad de nutrientes favoreciendo de esta manera el crecimiento de plantas; 3) incrementar el contenido de materia orgánica y por ende de carbono biodegradable, propiciando el crecimiento de la población microbiana (Figura 2).

Cuando la MOEA del suelo es de origen exógeno, es decir, fue aplicada por medio de una enmienda orgánica, se espera variabilidad en la capacidad de sorción de los suelos para los compuestos que se adhieren a esta fracción, no solo por la cantidad de MOEA agregada sino por la calidad de dichos compuestos.

La aplicación de enmiendas orgánicas induce el incremento en la MOD del suelo, este incremento es atribuido a la presencia de materiales solubles contenidos en las enmiendas que suelen descomponerse rápidamente debido al aumento en la actividad microbiana producto de la entrada de carbono (Boddy *et al.*, 2007; Chantigny, 2003). La MOD es conocida por su alta afinidad con los pesticidas orgánicos, la adición de esta puede afectar la adsorción, degradación y transporte de pesticidas; además la adsorción de pesticidas depende no solo de la naturaleza de la enmienda orgánica y del pesticida, sino también de las características del suelo al que la materia orgánica exógena es aplicada (Cox *et al.*, 2000).



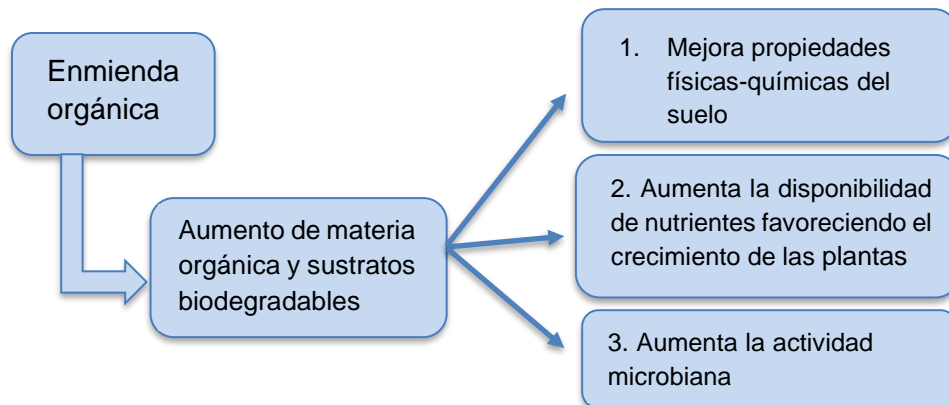


Figura 2. Efecto de la adición de enmiendas orgánicas al suelo.

### *Biocarbón*

El biocarbón es un material definido como materia orgánica carbonizada aplicada en agricultura como mejorador de suelos (Lehmann *et al.*, 2006), sus propiedades físico químicas varían en función de las condiciones de producción a las cuales se somete el material y de la naturaleza de la materia prima. Las condiciones de producción más importantes incluyen: 1) la temperatura del proceso, que por lo general mantiene una relación directa con propiedades como el pH, CE, porosidad, área superficial y aromaticidad de compuestos y 2) el tipo de atmósfera bajo la cual se desarrolla el proceso, en atmósferas oxidantes (O<sub>2</sub>) la transformación del material inicial es por combustión mientras que en atmósferas con CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>O se produce por gasificación. La materia prima a partir de la cual se produce biocarbón en su mayoría es una mezcla de constituyentes como la celulosa, hemicelulosa y lignina, así como en menor proporción contiene una fracción mineral conocida como cenizas, además de varios compuestos extractables (Demirbas y Arin, 2002), la proporción de estos componentes puede variar considerablemente dependiendo el tipo de biomasa y la composición

final del biocarbón depende principalmente de la estabilidad química y térmica de estos componentes.

Las propiedades del biocarbón como recalcitrancia, alta porosidad, alta superficie específica, alta capacidad de retención de agua y alto contenido de nutrientes, lo convierten en un material de interés como mejorador de suelos y como agente de secuestro de carbono a mediano y largo plazo (Laird *et al.*, 2010). Dentro de los efectos mejoradores que el biocarbón le concede al suelo se destaca la alta afinidad por muchas moléculas orgánicas, lo cual se traduce en el aumento de adsorción de pesticidas, incluso estando presente en pequeñas cantidades en los suelos ( $\geq 1\%$ ) (Yang y Sheng, 2003; Ahmad *et al.*, 2006).

Se ha informado que el biocarbón derivado de materia prima con alto contenido de carbono orgánico y con alta aromatización de compuestos muestra buena capacidad de sorción para contaminantes orgánicos (Wu *et al.*, 2013). Huang *et al.*, (2019) reportan que la MOD derivada de biocarbón muestra enriquecimiento de las fracciones aromáticas, por lo tanto, la MOEA derivada de biocarbón puede mantener una alta aromaticidad, estabilidad y resistencia de la MOD del suelo, sin embargo, como se mencionó anteriormente las propiedades y la composición química del biocarbón dependen principalmente de las propiedades del biomaterial original del cual se deriva, así como de la temperatura a la cual se genera, por ejemplo, si se genera a altas temperaturas se conduce a la disminución en las proporciones de H/C y O/C (Liu *et al.*, 2018), lo que indica una reducción en abundancia de grupos funcionales en biocarbón.

## *Compost*

El compost es un producto obtenido a partir de diferentes materiales orgánicos en descomposición biológica bajo condiciones aeróbicas. Generalmente se elabora a partir de residuos orgánicos de cocina, estiércol, lodos de depuración y residuos de agricultura. Se emplea para mejorar la estructura, retención de humedad y contenido de nutrientes del suelo (Román *et al.*, 2013).

Teniendo en cuenta que en el compostaje participan microorganismos es necesario controlar ciertos parámetros y mantenerlos dentro de un rango óptimo, para garantizar que el proceso se lleve a cabo correctamente (Román *et al.*, 2013). A continuación, se señalan dichos parámetros:

1. El contenido de humedad está estrechamente relacionado con la actividad de los microorganismos, lo cual afecta directamente la velocidad de descomposición de la materia orgánica contenida en la materia prima. La humedad óptima para el compostaje está alrededor del 50%-60 % de agua en peso de material base.
2. La temperatura es un parámetro que varía de acuerdo con las diferentes etapas del compostaje (*Tabla 1*).
3. La acidez (pH) depende de los materiales de origen y también depende de la etapa de compostaje en la que se encuentre el material (*Tabla 1*), el rango ideal de este parámetro oscila entre 4,5 y 8,5.
4. La aireación es importante ya que el compostaje necesita de la presencia de oxígeno para la respiración de microorganismos. Para lograrla es necesario “mezclar” los materiales cada cierto tiempo permitiendo la liberación de CO<sub>2</sub> e incorporando oxígeno al sistema

(idealmente la saturación de oxígeno debe permanecer entre 5-15%).

5. La relación C/N se obtiene al dividir el contenido de C orgánico (%) sobre el contenido de N total (%) de los materiales a compostar. Lograr mantener una relación óptima de C/N (15:1–35:1) permite mantener un equilibrio entre estos dos elementos y garantizar que el proceso de compostaje se desarrolle adecuadamente. Los valores de esta relación influyen en la temperatura del proceso, si la relación es  $> 35:1$  hay un exceso de carbono y el sistema tiende a enfriarse y si es  $<15:1$  hay un exceso de nitrógeno y el sistema tiende a calentarse.

Tabla 1. Parámetros adecuados durante las diferentes etapas del compostaje. Modificado de Román *et al.*, 2013.

Fase	Temperatura (°C)	pH
<b>Mesófila</b>	45°	~4.5
<b>Termófila</b>	60-70°	~8
<b>Enfriamiento</b>	45°	Desciende ligeramente
<b>Maduración</b>	20° < temperatura < 30°	7-8

Dependiendo del material a partir del cual se deriva el compost hay diferencias claras en la concentración y las fracciones de pesos moleculares de la MOD extraída. De igual manera, el tiempo de “madurez” del compost está relacionado con dicha proporción de pesos moleculares, por ejemplo, el compost con mayor tiempo de madurez presentará las fracciones con mayores pesos moleculares (Wei *et al.*, 2010). En general, el compostaje de residuos orgánicos está asociado con el aumento de la aromatización en MOD (Caricasole *et al.*, 2010),

resultando en fracciones aromáticas enriquecidas, así como en compuestos con alto peso molecular en MOD en la etapa final del compostaje, a pesar de las diferencias en las materias primas.

### *El uso de agua residual en el riego de campos agrícolas*

El uso de aguas residuales sin tratar, en el riego de campos agrícolas por periodos prolongados, incrementa el contenido de materia orgánica y de nutrientes en los suelos.

Sánchez (2008) reporta que, en el Valle del Mezquital, los sitios agrícolas regados con agua residual (AR), muestran un incremento en el contenido de COD del suelo (Figura 3). Así también, reporta que a mayor número de años bajo riego con AR la MOD es menos aromática y aumenta su carácter hidrofílico (Sánchez *et al.*, 2017).

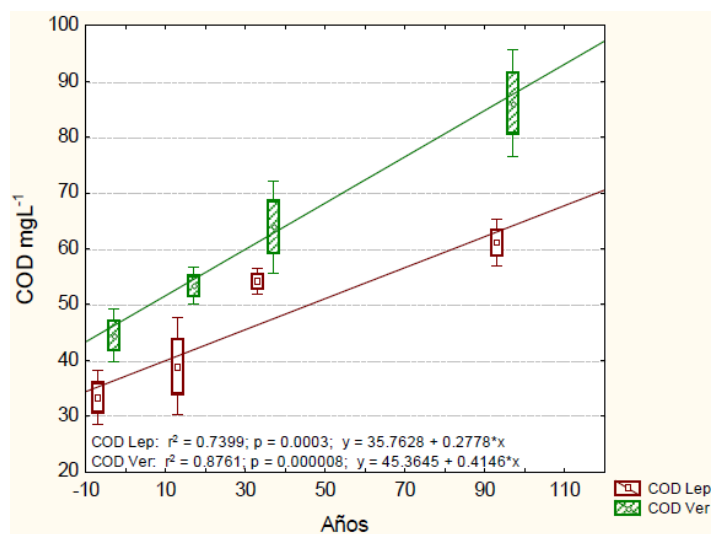


Figura 3. Concentración de COD en percolados del suelo vs número de años bajo riego con AR (Sánchez, 2008).

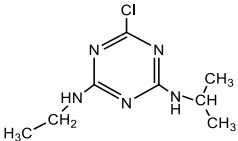
## 2.5 Atrazina

Los herbicidas al llegar al suelo se distribuyen entre las fases sólida, líquida y gaseosa. La fracción que permanece en la solución, es la que está disponible para la adsorción, degradación, lixiviación y arrastre superficial (Johnson *et al.*, 1999; Bollag *et al.*, 1992).

La atrazina 2-cloro-4-(etilamina)-6- (isopropilamina)-1,3,5-triazina, se creó como un herbicida artificial y se comenzó a emplear en 1958. En la actualidad se sigue utilizando para eliminar la maleza en los sembradíos, debido a su amplio espectro, bajo costo y sobre todo porque puede ser aplicada en diferentes épocas del año (Koch, 2012). En la *Tabla 2* se resumen las características físico-químicas de este herbicida.

La atrazina forma parte del grupo de las triazinas organocloradas, las cuales están compuestas de un anillo de nitrógeno y cadenas laterales de alquilo; en sistemas acuosos se pueden presentar en formas neutras o protonadas (catiónicas) dependiendo del pH del sistema. Para el caso de soluciones de suelo con pH entre 4-8, la atrazina (base débil) con valores de pKa entre 1,6 y 1,9 se presenta en forma neutra. La solubilidad de la atrazina es baja, sin embargo, se ve afectada a medida que el pH del sistema acuoso se acerca al pKa, lo cual genera que se protone cada vez más y su solubilidad aumenta bruscamente (LeBaron *et al.*, 2009).

Tabla 2. Características físico-químicas de la atrazina (Sun *et al.*, 2010).

Clase	Formula	Estructura	PM <sup>(a)</sup> (g/mol)	S <sub>w</sub> <sup>(b)</sup> (mg/l)	Log K <sub>ow</sub> <sup>(c)</sup>	pKa <sup>(d)</sup>
herbicida s-triazina	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>		215.6	33	2.7	1.68

(a) peso molecular; (b) solubilidad en agua; (c) coeficiente octanol- agua; (d) potencial de la constante de ionización ácida.

La atrazina es un herbicida que ha sido altamente utilizado en la industria agrícola en todo el mundo, se han descubierto rastros de atrazina tanto en cuerpos de agua superficiales como subterráneos (Tappe *et al.*, 2002; Hansen *et al.*, 2013; de Gerónimo *et al.*, 2014). Su presencia se relaciona con efectos nocivos para la salud (Mudhoo y Garg, 2011). La agencia de protección del medio ambiente de los Estados Unidos de América (US EPA) ha regulado el uso de la atrazina debido a los efectos que puede causar en la salud humana como pérdida de peso, daño cardiovascular, degeneración muscular y suprarrenal (Brent *et al.*, 2001). En varios países de la Unión Europea el uso de este herbicida ha sido prohibido, mientras que, en México y en gran parte de los países de América Latina (a excepción de Uruguay) no se ha restringido el uso de la atrazina, por ello es ampliamente utilizado en áreas de cultivo (Hansen, 2013).

## 2.6 Interacción suelo con atrazina

La adsorción y degradación son procesos que dominan el destino y el transporte de productos químicos orgánicos como los herbicidas. La

adsorción controla principalmente los procesos de transporte y la degradación controla los procesos de atenuación dentro del suelo.

Dentro de las superficies que presentan mayor afinidad para la adsorción de las triazinas están la materia orgánica, las arcillas y los óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio. En el suelo hay gran variabilidad de estas superficies, pero a grandes rasgos pueden clasificarse como iónicas, polares y no polares. Los sitios iónicos y polares (hidrofílicos), interactúan con grupos funcionales polares de las moléculas de triazinas (anillos), sin embargo, estos sitios también tienen gran afinidad por el agua y a la atrazina le resulta muy difícil competir por dichos sitios de adsorción presentes en el suelo. Mientras que los sitios no polares, al no tener afinidad con el agua logran unirse a los grupos hidrofóbicos de las triazinas (cadenas laterales de alquilo) (LeBaron *et al.*, 2009).

#### 2.6.1 Interacciones materia orgánica y atrazina

Considerando que se ha argumentado que la materia orgánica del suelo, en especial las sustancias húmicas (SH), tienen gran afinidad por las triazinas (Laird *et al.*, 1994; Senesi *et al.*, 1995) sería ideal poder establecer los mecanismos de unión entre las dos, sin embargo, la extrema heterogeneidad de las SH complica dicha tarea. En la Figura 4 se resumen los tipos de interacciones que pueden contribuir a la retención de cloro-s-triazinas y a continuación se resumen brevemente los tipos de enlace que podría darse entre la atrazina y la materia orgánica:

1. La unión iónica puede darse si el pH del sistema se acerca al pKa de la atrazina (1.7) y por tanto la molécula se protona e



interactúa con componentes del suelo que tienen carga negativa. No obstante, estas condiciones son bastante inusuales.

2. Las uniones hidrofílicas pueden presentarse mediante enlaces de hidrógeno entre los átomos de N del anillo de triazina y los grupos funcionales orgánicos ácidos carboxílicos, fenólicos y amida en la MOS (Kalouskova, 1989), así como por la formación de enlaces de H entre los protones de los grupos amina de la triazina y los centros electronegativos en la MO, principalmente los grupos quinona, cetónico y aldehído.
3. Por último, las interacciones hidrofóbicas tienen lugar entre las cadenas laterales de alquilo de las triazinas (hidrofobas) y regiones hidrofóbicas compuestas por numerosos grupos alifáticos presentes en las sustancias húmicas.

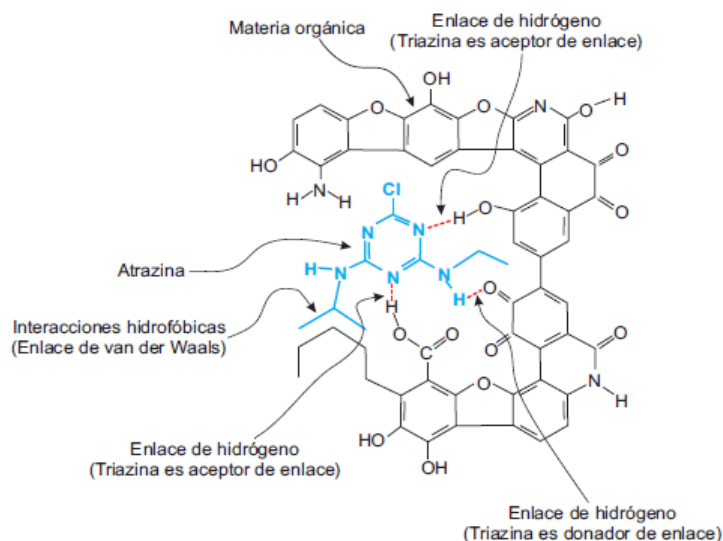


Figura 4. Posibles interacciones entre la materia orgánica en el suelo y una cloro-s-triazina. Con base en LeBaron *et al.*, (2009).

Además, en los procesos de interacción del suelo con la atrazina suele considerarse el efecto del carbono orgánico disuelto en la solución de suelo. En algunos de los casos se ha encontrado una relación inversa entre la cantidad de COD y la adsorción del compuesto al suelo, es decir, el contenido de COD parece influir en la movilidad de atrazina en el suelo; ya sea mediante la formación de complejos entre ácidos fúlvicos-atrazina (Gamble *et al.*, 1986) o por la competencia entre las fracciones de bajo peso molecular de los ácidos fúlvicos de la MOD y la atrazina por aquellos sitios de adsorción en moléculas más grandes (Wang *et al.*, 1990).

Algunas de las características de la MOD que juegan un papel importante en la biodisponibilidad, movilización y la distribución de contaminantes orgánicos como la atrazina en el medio ambiente tienen que ver con su concentración, aromaticidad y contenido de compuestos hidrofóbicos (Thomsen *et al.*, 2002; Zhu *et al.*, 2018). Un escenario que permite evaluar la interacción MOD – atrazina es la incorporación al suelo de materia orgánica sólida y MOD por medio de la aplicación de enmiendas orgánicas. De manera general se afirma que la MOD agregada de manera exógena reduce la adsorción de pesticidas, ya sea por las interacciones generadas de MOD-pesticida o por la competencia por los sitios de adsorción del suelo entre moléculas de MOD y las moléculas de pesticida (Cox *et al.*, 2000); como resultado de esto se aumentaría la movilidad y con ello el riesgo de contaminación de agua subterránea. Primeramente, se esperaría que agregar MO sólida reduciría la movilidad de la atrazina; sin embargo, la cantidad y calidad de MOD asociada a la MO sólida, podría promover la movilidad.

## 2.7 Evaluación de la adsorción-desorción de contaminantes en el suelo

El proceso de adsorción de contaminantes depende de las características y propiedades físico-químicas del adsorbente (suelo), tales como textura, área superficial, contenido de MO y arcilla, pH del suelo, contenido de agua y temperatura del suelo (Müller *et al.*, 2007), así como de las características químicas y estructurales del contaminante como su estructura molecular, carga, polaridad, coeficiente de reparto octanol-agua (Kow), hidrofobicidad y solubilidad (Dragun, 1998).

Para la evaluación de la capacidad de sorción se realizan experimentos en los cuales se ponen a interactuar en solución, el suelo y el compuesto objeto de estudio, en estos se consideró que la diferencia entre la concentración de sustancia aplicada y la concentración de ésta en el sobrenadante después de un tiempo de equilibrio, corresponde a la concentración del compuesto adsorbido. Estos experimentos son conocidos como experimentos en lote o *batch*.

El gráfico que describe la relación entre la concentración de una especie disuelta y la cantidad de ésta adsorbida por la fase sólida a condiciones de presión y temperatura constante, es una isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción son obtenidas como resultado de estos experimentos *batch* y es conveniente realizarlas para representar los efectos de la concentración de adsorción en el exceso de superficie, especialmente si otras variables, como el pH y la fuerza iónica, se controlan junto con la temperatura y la presión (Sposito, 2008). Dentro de los modelos más aplicados a las isotermas de adsorción están el modelo lineal y el modelo de Freundlich.

- Modelo lineal: a partir de los datos obtenidos de los experimentos en lote se pueden hacer isotermas de adsorción graficando la concentración del soluto en equilibrio  $C$  (mg/L) vs la concentración del soluto adsorbida a la fase sólida  $q$  (mg/kg). La ecuación de esta gráfica puede ser expresada como:

$$q = Kd(C) \quad (1)$$

Donde  $Kd$  (L/kg), es el coeficiente de distribución empírico y es obtenido como la pendiente de la gráfica ajustada a un modelo lineal.

- Modelo de Freundlich: La ecuación empírica de este modelo es:

$$q = K_f C^{1/n} \quad (2)$$

$$\log(q) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C) \quad (3)$$

Donde  $q$ , corresponde a la concentración adsorbida,  $C$ , a la concentración en equilibrio,  $K_f$  (L/kg) y  $n$ , a las constantes del modelo de Freundlich. Cuando se aplica el modelo de Freundlich se analizan la constante de intensidad de adsorción ( $n$ ) y la constante de capacidad de adsorción ( $K_f$ ), parámetros que se extraen de la pendiente y del intercepto de la ecuación linealizada, al graficar  $\log(q)$  vs  $\log(C)$  ecuación 3. Además, se debe considerar el valor de coeficiente de correlación  $R^2$ , para identificar si los datos se ajustan al modelo.

La desorción es el paso en el que la especie adsorbida pasa a la fase líquida o gaseosa. La desorción puede ser total, de modo que se habla de adsorción reversible, o bien incompleta, cuando una parte de la

especie se une de manera irreversible al suelo (Cox *et al.*, 1995). Cuando la isoterma de desorción y la isoterma de adsorción siguen trayectorias diferentes, es decir no coinciden, se genera lo que se conoce como fenómeno de histéresis, el cual se ha observado para la atrazina en varios estudios recientes (Mandal *et al.*, 2017, Müller *et al.*, 2012). Se han planteado varias explicaciones para el fenómeno de histéresis, por ejemplo, que los cambios físicos y químicos producidos en la solución del suelo pueden influir en la retención de las triazinas, que las triazinas pueden incorporarse a los complejos de materia orgánica del suelo afectando su retención (LeBaron, 2009) o que la degradación química y microbiana de la atrazina juegan un papel importante en la adsorción reversible y/o irreversible (Ma *et al.*, 1993).

### 3. Hipótesis

Teniendo en cuenta que la atrazina tiene afinidad con la fracción orgánica de carácter aromático, al agregar materia orgánica extraída en agua (MOEA) al suelo, podría suceder que:

- 1) La MOEA de biocarbón y compost contiene fracciones aromáticas, por lo tanto, la aplicación de estas enmiendas pudiera favorecer la movilidad de atrazina a través de la MOD que incorporarían.
- 2) Considerando que suelo regado con agua residual durante varios años contiene más carbono orgánico disuelto, pero que también se observa que su carácter aromático disminuye, se espera que la MOEA de este suelo favorezca la retención de la atrazina, reduciendo su movilidad.
- 3) La aplicación de enmiendas orgánicas sólidas puede aumentar la capacidad de sorción de la atrazina. Por lo tanto, se espera que adicionar biocarbón y compost aumente significativamente la adsorción del herbicida.

## 4. Objetivos

### 4.1 Objetivo general

Evaluar el efecto de la presencia de materia orgánica extractable con agua (MOEA) de diferente origen y calidad en la capacidad de adsorción de atrazina del suelo.

### 4.2 Objetivos específicos

- Caracterizar un suelo bajo riego temporal y su materia orgánica extractable en agua.
- Determinar la cantidad y calidad de la materia orgánica extractable en agua (MOEA) en dos enmiendas orgánicas: compost y biocarbón.
- Determinar la cantidad y calidad de la materia orgánica extractable en agua (MOEA) de un suelo que ha sido regado con AR durante 90 años.
- Evaluar el papel que desempeña la calidad y cantidad de la MOEA de un suelo regado con AR por 90 años, de compost y de biocarbón en la movilidad del herbicida atrazina.

## 5. Materiales y métodos

En el trabajo de tesis se evaluó el papel que desempeña la MOEA en la interacción y movilidad de la atrazina en el suelo. Para lograrlo, se caracterizó y se puso en contacto con suelo, la MOEA de dos diferentes enmiendas orgánicas (compost y biocarbón) y de un suelo con 90 años bajo riego con agua residual cruda). El suelo utilizado como control, fue un suelo tipo Feozem bajo agricultura de temporal.

### 5.1 Muestreo de suelo y enmiendas orgánicas

#### 5.1.1 Muestreo de suelos: control y regado con agua residual.

El suelo utilizado como control fue un suelo tipo Feozem tomado de una parcela agrícola de temporal de la localidad de Santiago Tezontlale, Hidalgo; allí fueron seleccionadas tres parcelas en las cuales la fracción orgánica del suelo no ha sido modificada con la aplicación de algún tipo de enmienda orgánica. Las muestras fueron tomadas con una barrena de 4 cm de diámetro y 20 cm de largo, cada parcela seleccionada fue dividida en cuatro transectos y en cada transecto se tomaron ocho puntos de muestreo que fueron mezclados y homogeneizados para formar dos muestras compuestas (muestra 1 constituida por los transectos 1-2 y muestra 2 constituida por los transectos 3-4) (Figura 5). El número total de muestras compuestas fueron seis. Además, se tomaron muestras en cada parcela para densidad aparente a 10 cm de profundidad, usando una barrena de acero con un cilindro desprendible de 100 cm<sup>3</sup> de volumen.

El suelo regado con agua residual por 90 años a partir del cual se extrajo MOEA para los experimentos de este trabajo, fue muestreado en tres



parcelas agrícolas localizadas en el municipio de Tlahuelilpan, Hidalgo en el Valle del Mezquital, y se siguió el mismo procedimiento de muestreo utilizado para el suelo control. Este suelo fue clasificado como Feozem Vértico (IUSS, 2006) y tiene un contenido de arcilla del 28% (Salazar, 2018).

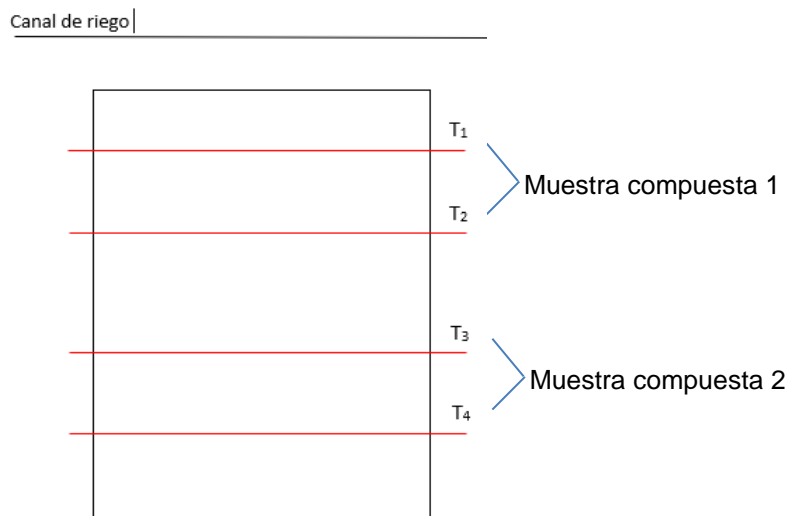


Figura 5. Esquema del muestreo realizado en cada parcela.

En el Valle del Mezquital ya se ha realizado un trabajo acerca de los cambios producidos en la MOD de los suelos a causa del riego con agua residual. Sánchez (2008), identificó en vertisoles un aumento considerable en la cantidad de COD a medida que se aumenta el número de años bajo riego, de igual manera, notó que el riego con agua residual modifica la calidad de la MOD disminuyendo el tamaño de los compuestos, aumentando la reactividad (aumento en grupos carboxílicos) y aumentando la fracción lábil del COD. Así mismo, este autor identificó que la similitud entre la MOD de los vertisoles y la MOD del agua residual solo se logra apreciar después de regar los suelos con agua residual por más de 40 años y por esta razón para este trabajo se

extrajo la MOEA de un suelo regado con agua residual por aproximadamente 100 años.

### 5.1.2 Muestreo de enmiendas orgánicas

En este trabajo se utilizó MOEA de dos diferentes enmiendas orgánicas, estas se extrajeron de compost y de biocarbón. El compost provino de la planta de compost de ciudad universitaria UNAM y el biocarbón se produjo a partir de residuos de jardinería del campus de ciudad universitaria de la UNAM, por medio de un proceso de gasificación y con una temperatura máxima de proceso de 926-1151°C (fue facilitado por la empresa G2E, <http://www.g2e.mx/>)

## 5.2 Análisis de laboratorio

### 5.2.1 Caracterización de las muestras

Después de recolectadas, las muestras de suelo y enmiendas fueron secadas a temperatura ambiente, tamizadas a través de una malla de diámetro de <2 mm y almacenadas a 10°C para su posterior análisis en el laboratorio.

Entre los análisis físico-químicos realizados a las muestras se midió el pH, conductividad eléctrica (CE), contenido de carbono total, nitrógeno total, carbono orgánico y contenido de humedad. Una vez separada la MOEA de cada muestra, ésta fue caracterizada.

- pH y conductividad eléctrica. En cada muestra, se midieron en una suspensión de 10 g + 25 mL de agua destilada, manteniendo una relación 1:2.5, las soluciones se agitaron por un periodo de 18 horas. El

pH se midió con un potenciómetro (Beckman) con un electrodo de referencia calibrado con soluciones buffer de pH 7 y pH 10 a una temperatura aproximada de 25°C, mientras que la conductividad eléctrica (CE) se determinó usando un puente de conductividad (LaMotte CON 6). El pH y la CE del biocarbón y del compost fueron determinados en extractos de agua destilada en una relación soluto/solución de 1:10 y 1:5, respectivamente, como está indicado en el método de prueba para el examen de compost y compostaje (TMECC, 2001). El pH y CE de la solución final de MOEA fue medida con los mismos instrumentos que el suelo completo, pero directamente en la solución que fue previamente extraída y filtrada utilizando una membrana de 0.22 µm.

- El contenido de carbono total del suelo, biocarbón y compost se midieron mediante la técnica de combustión en seco, usando un analizador elemental CNHS/O de carbono (Perkin Elmer 2400 series II en modo CHN).

- La determinación del contenido de humedad gravimétrica se realizó pesando 3 g de suelo, compost y biocarbón previamente tamizados y colocándolos en una estufa a 105°C. Las muestras fueron pesadas diariamente durante cuatro días hasta lograr el peso constante. El porcentaje de humedad se determinó por medio de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Humedad} = \left( \frac{\text{peso suelo humedo} - \text{peso suelo seco}}{\text{peso suelo seco}} \right) * 100 \quad (4)$$

### 5.2.2 Extracción de materia orgánica extraíble en agua MOEA

Para la extracción de la materia orgánica disuelta en los suelos, se mezclaron 160 g de suelo con 800 mL de agua destilada en un recipiente de polietileno (relación 1:5), se agitó a 125 rpm durante 24 horas y enseguida la solución se centrifugó a 10000 rpm durante 30 minutos. El sobrenadante fue filtrado a través de membranas de nitrocelulosa Millipore de 0.45 y 0.22  $\mu\text{m}$ . El tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$  ha sido definido como el límite entre la fracción particulada y la soluble, mientras que el poro de 0.22  $\mu\text{m}$  se considera efectivo en la eliminación de la fase microbiana (Gimbert *et al.*,2005).

Las extracciones de MOEA de compost y biocarbón se realizaron mezclando una parte de muestra sólida (100 g) con diez partes de agua destilada, se agitó la mezcla por 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente los sobrenadantes se centrifugaron por 15 minutos a 8000 rpm. Finalmente, estas soluciones se filtraron por una membrana de 0.45 y 0.22  $\mu\text{m}$ .

Después de la extracción, la MOEA fue caracterizada determinando el contenido de carbono total, carbono orgánico y nitrógeno por medio de un analizador. Una parte de la MOEA fue liofilizada para evitar alteraciones en la estructura original de los compuestos y poder caracterizarla por medio de espectroscopía IR, mientras que, la fracción líquida fue utilizada para la caracterización de UV-VIS y para los experimentos de adsorción del suelo con el herbicida en experimentos *batch*.

### 5.2.3 Identificación de grupos funcionales de la MOEA

Las muestras liofilizadas de MOEA se analizaron por espectrofotometría de infrarrojo para caracterizar el carbono orgánico tal como lo indicaban Bu *et al.*, (2010) y Wang *et al.*, (2017). Esta técnica permite identificar grupos funcionales y con ello deducir el grado de aromaticidad que presentan. Para el análisis se elaboraron pastillas mezclando 99.7 mg de KBr con 0.3 mg de MOEA liofilizada (0.3%), posteriormente fueron homogeneizadas en un mortero de ágata y prensadas a 3000 psi. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro infrarrojo NICOLET NEXUS 670 (FTIR), la resolución de FTIR fue de 4  $\text{cm}^{-1}$  y se recolectaron un total de 100 exploraciones para cada espectro.

El procesamiento de los datos se llevó a cabo utilizando el software OMNIC, e incluye (I) la corrección del dióxido de carbono atmosférico ( $\text{CO}_2$ ) y el agua, (II) la corrección de la línea de base.

### 5.2.4 Grado de aromaticidad de la MOEA

Un indicador de la calidad de la materia orgánica del suelo se puede extraer de la relación E4/E6, (Thomsen *et al.*, 2002). Al dividir la absorbancia a 465 nm entre la absorbancia a 665 nm, se obtiene un valor que va incrementando a medida que hay mayor cantidad de compuestos alifáticos, y disminuyendo a medida que aumenta el peso molecular de la sustancia y el contenido de anillos aromáticos condensados (Thomsen *et al.*, 2002). El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de luz visible Thermo Scientific, modelo Genesys 20. Las muestras analizadas fueron las extracciones de materia orgánica extraída con agua (relación 1:5) de los suelos y las enmiendas.

### 5.2.5 Experimentos para evaluar la capacidad de adsorción-desorción del suelo.

Considerando que la muestra de la localidad de Santiago Tezontlale no ha sido regada con agua residual, ésta puede ser tomada como el suelo sin mayor modificación exógena, por lo cual fue el suelo al que se le aplicaron los experimentos de adsorción. Como electrolito de fondo se utilizó cloruro de calcio 10 mM para el tratamiento control y los dos tratamientos a los cuales se agregaron enmiendas sólidas, mientras que para los otros tres tratamientos se usaron como electrolito de fondo: MOEA de un suelo regado con AR durante 90 años, MOEA de compost y MOEA de biocarbón (*Tabla 3*).

Las isotermas de adsorción y dos etapas de desorción se determinaron en cinco concentraciones de atrazina 14, 24, 33, 42 y 51  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Chem Service, West Chester, Pennsylvania, USA, 99.8% de pureza). La relación suelo: solución utilizada para este experimento fue de 1:5. Se utilizaron alícuotas de suelo equivalentes a 1 g de masa seca, se mezclaron con el volumen necesario de una solución de  $\text{CaCl}_2$  (0.01 M) o con las diferentes MOEA de las enmiendas orgánicas que fueron usadas como electrolito de fondo.

Una segunda etapa de los experimentos para la evaluación del papel que desempeña la adición de enmiendas orgánicas en procesos de adsorción de la atrazina, contempló la realización de experimentos *batch* en los cuales se agregaron enmiendas sólidas al suelo control, teniendo dos sistemas: 1) suelo + 5% biocarbón +  $\text{CaCl}_2$  + atrazina; 2) suelo+ 20% compost +  $\text{CaCl}_2$  + atrazina. Las cantidades de enmiendas utilizadas se seleccionaron con base en estudios previos, en los cuales

estos porcentajes fueron considerados significativos en la evaluación de la capacidad de adsorción de atrazina.

Tabla 3. Escenarios de los experimentos de adsorción.

<b>Tratamiento</b>	<b>Matriz sólida</b>	<b>Electrolito</b>
1	Suelo de temporal	CaCl <sub>2</sub>
2	Suelo de temporal	MOEA de suelo regado con AR
3	Suelo de temporal	MOEA de compost
4	Suelo de temporal	MOEA de biocarbón
5	Suelo de temporal +20% compost	CaCl <sub>2</sub> 10 Mm
6	Suelo de temporal +5% biocarbón	CaCl <sub>2</sub> 10 Mm

De acuerdo con Salazar (2019), quien determinó las condiciones experimentales para la cuantificación de atrazina, las muestras se equilibraron agitándolas en un agitador orbital por un periodo de 24 h a 180 rpm y a temperatura ambiente. Después se les agregó 0.175, 0.3, 0.41, 0.525 y 0.635 mL del estándar de atrazina por triplicado y se volvieron a colocar en el agitador por 24 h (a oscuras). Posteriormente las suspensiones se centrifugaron a 2500 rpm durante 10 min y se filtraron alícuotas de 1 mL utilizando membranas de 0.45 µm, Nylon Millex; NH (Millipore®, Massachusetts, USA.). Por último, las alícuotas filtradas se transfirieron a viales de vidrio de color ámbar de 1 mL para ser analizado mediante HPLC-UV-DAD (Waters®, Massachusetts, USA).

Para determinar la concentración de atrazina adsorbida  $S$  (mg/g) se usó la siguiente ecuación:

$$S = \frac{(C_0V_0 - CV)}{m} \quad (5)$$

Donde  $C_0$ , es la concentración inicial de atrazina (mg/L),  $C$ , es la concentración de atrazina en equilibrio medida en el sobrenadante al final del periodo de agitación de cada etapa (mg/L),  $V$  y  $V_0$ , corresponden al volumen del sobrenadante y al volumen inicial de la solución de atrazina (L) respectivamente, y  $m$ , es el peso del suelo seco (g).

Para proseguir con la etapa de desorción del herbicida, se removió la suspensión acuosa que quedó después de centrifugar y ese mismo volumen fue reemplazado con la solución usada como electrolito, este volumen se registró para cada una de las muestras. Posteriormente las muestras fueron agitadas por 24 horas y centrifugadas a 2500 rpm por 10 minutos. El sobrenadante se filtró y se analizó para determinar la concentración de atrazina que se desorbe fácilmente. Este procedimiento se repitió una vez más para analizar otro ciclo de desorción.

La concentración desorbida se determinó por medio de la siguiente ecuación:

$$S_{des} = \frac{(Cv_{en\ suelo} + Sm) - C_1v_1}{m} \quad (6)$$



Donde  $V_{en\ suelo}$  y  $V_1$ , son los volúmenes de la solución del suelo remanente de la etapa de adsorción y el volumen del sobrenadante al final de la etapa de desorción (L) respectivamente, y  $C_1$ , es la concentración de atrazina en equilibrio medida en el sobrenadante después de la etapa de desorción (mg/L).

Tanto en las suspensiones finales de los experimentos de adsorción como en las suspensiones producto de las dos etapas de desorción, se les cuantificó la concentración de atrazina por medio de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), usando un cromatógrafo constituido de un sistema con dos bombas binarias (modelo 1525), un auto muestreador (modelo 717 plus) y un detector UV-DAD (modelo 2998) todos de la marca Waters (Massachusetts, USA). La fase estacionaria fue una columna Spherisorb ODS2 (250 x 4.0 mm) empacada con partículas de tamaño 5  $\mu\text{m}$  de la marca Waters (Massachusetts, USA) y como fase móvil una mezcla buffer de fosfatos de pH 7.2 con acetonitrilo, como lo reporta Cortés (2016).

Después de cuantificar la concentración de atrazina en equilibrio por medio de HPLC, se trazaron gráficas de concentración del soluto adsorbido a la fase sólida ( $q$ ) vs concentración del soluto en solución ( $C$ ) (isotermas de adsorción) para obtener a partir de la pendiente el coeficiente de distribución ( $K_d$ ). Es necesario tener en cuenta que se obtiene un  $K_d$  por cada escenario evaluado (Tabla 3) y como se mencionó anteriormente en cada escenario se evaluaron seis concentraciones iniciales de atrazina (0,14,24,33,42 y 51  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) y cada una de estas concentraciones fue replicada tres veces.

Por otra parte, después de obtener los coeficientes de adsorción se evaluó el efecto cuantitativo de la MOEA sobre la capacidad de adsorción de atrazina y se estimó a partir de la relación  $R_d$  planteada por Ben Hur *et al.*, (2003), se calculó utilizando la ecuación:

$$R_d = \frac{K_{d0}}{K_{di}} \quad (7)$$

Donde  $K_{d0}$  es el  $K_d$  de la isoterma de adsorción para el sistema sin enmendar con MOEA (suelo control) y  $K_{di}$  es el  $K_d$  de la isoterma de adsorción para los sistemas enmendados con diferentes concentraciones de MOEA. El valor de  $R_d$  indica que: (i) Si  $R_d = 1$ , la MOEA en la solución aplicada no tuvo efecto sobre la adsorción de herbicida; (ii) Si  $R_d > 1$ , la MOEA en la solución aplicada disminuyó la adsorción del herbicida, y el mayor valor de  $R_d$  se da cuanto mayor fue el efecto de la MOEA; (iii) Si  $R_d < 1$ , la MOEA en la solución aplicada aumenta la adsorción del herbicida, y cuanto menor es el valor de  $R_d$ , mayor fue el efecto de la MOEA.

#### 5.2.6 Análisis estadísticos

Con el fin de conocer la variabilidad de características entre las muestras de las tres parcelas de suelo usado en los experimentos, localizadas en el poblado de Santiago Tezontlale, se realizó un análisis estadístico básico de los datos. En este análisis se sacaron valores promedio, desviaciones estándar, coeficientes de variación y gráficos de dispersión para comparar características como el pH, CE y carbono orgánico extraído en agua (COEA) y así determinar la homogeneidad de las muestras respecto a estas propiedades. Para ver estos análisis estadísticos ver Anexo 1.

Para comparar las características mencionadas anteriormente se utilizaron dos criterios principales: el valor promedio y el grado de variabilidad o dispersión. El valor promedio se calculó utilizando la media, que resulta de la suma de todas las medidas dividida por el número de medidas ( $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$ ). La variabilidad respecto a su media fue medida con la desviación estándar ( $s$ ) definida como:  $S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$  y con el coeficiente de variación ( $Cv = \frac{100S}{\bar{x}}$ ), el cual es el porcentaje de desviación estándar respecto de la media aritmética. Para la desviación estándar se identifica una relación directa con la dispersión de los datos, a mayor dispersión de estos, mayor es la desviación estándar y a menor dispersión, menor desviación estándar.

Se usó un análisis de varianza (ANOVA) simple para identificar las diferencias entre los coeficientes de distribución ( $K_d$ ) obtenidos en las diferentes etapas de los experimentos de adsorción-desorción de atrazina. Un ANOVA de un factor contrasta la existencia de diferencias significativas entre medias cuando están presentes dos o más muestras (Miller y Miller, 2002). En total se realizaron tres ANOVA, cada uno comparando los primeros cinco tratamientos (*Tabla 3*); el primero para contrastar los  $K_d$  de adsorción, el segundo para comparar los  $K_d$  en la primera etapa de desorción y el último, para comparar los  $K_d$  de la segunda etapa de desorción. Al aplicar ANOVA se calculó el estadístico  $F$ , que ayudó a discernir que tanto difieren las medias de la variable dependiente entre los grupos de la variable independiente, y además se usó un  $P < 0.05$  para aceptar la hipótesis de que las diferencias entre las medias son estadísticamente significativas. Después de realizar los ANOVA e identificar que si hay diferencias significativas entre

tratamientos se aplicó la prueba de Tukey, con el objetivo de comparar los valores medios entre los tratamientos y así poder identificar diferencias concretas entre tratamientos.

## 6. Resultados y discusión

### 6.1 Propiedades del suelo y de la MOEA de enmiendas

Al medir el pH del suelo en agua destilada se obtuvieron valores entre 7.94-8.12, es decir, que van de ligera a moderadamente alcalino. De acuerdo con la Figura 6 el pH de la MOEA del suelo regado con agua residual por aproximadamente 90 años es un poco menor que el pH de la MOEA del suelo que nunca ha sido regado con agua residual, aunque sigue siendo ligeramente alcalino. Para el caso de la MOEA de las enmiendas orgánicas, se pudo identificar que el pH de la MOEA del compost es ligeramente alcalino, mientras que el pH de la MOEA del biocarbón es fuertemente alcalino.

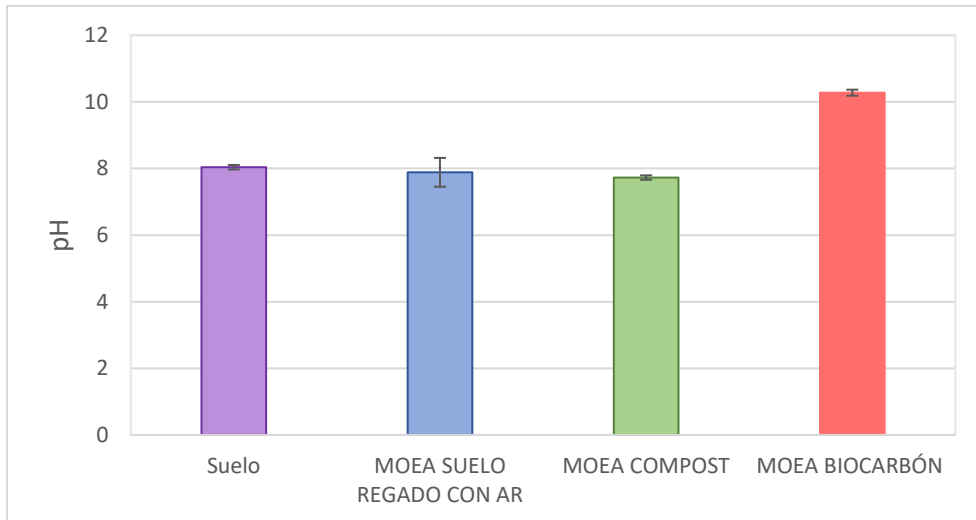


Figura 6. pH del suelo y de la MOEA de las enmiendas orgánicas.

El dato del suelo control que se reporta en la Figura 6 es el promedio de las mediciones realizadas en las muestras de las seis parcelas, ver estas mediciones y otras características del suelo control en el Anexo 1.

Respecto a la conductividad eléctrica del suelo se pudo identificar que todos los valores son  $<1$  dS/m por lo cual se deduce que son suelos con contenidos de sales que no afectan a la mayoría de organismos. Los valores de la conductividad eléctrica en la MOEA extraída de las enmiendas también son valores que no representan problemas de sales, la CE más baja la reportó la MOEA del biocarbón, seguida por la CE del suelo, la MOEA del suelo regado con agua residual y la más alta la presentó la MOEA de compost ( Figura 7).

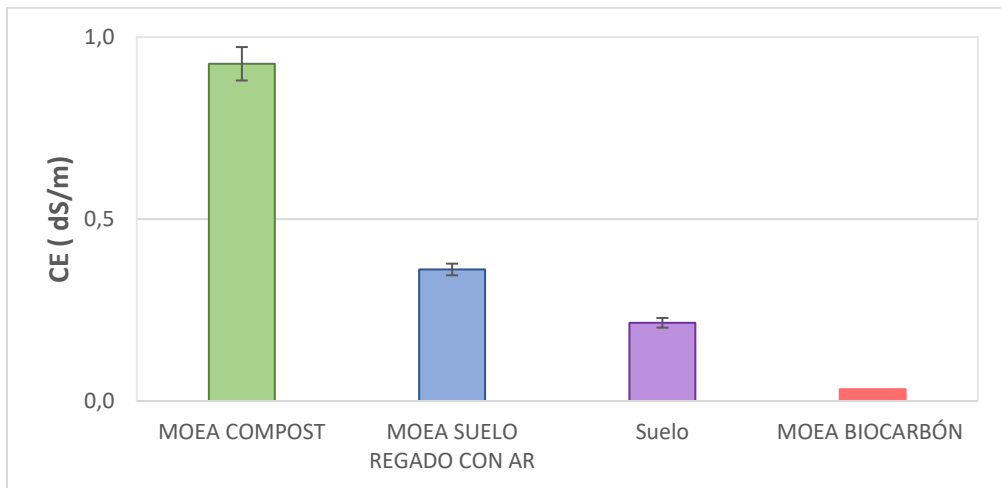


Figura 7. Conductividad eléctrica del suelo y de la MOEA de las enmiendas orgánicas.

El contenido de carbono total y carbono orgánico de la muestra del suelo control y de las tres enmiendas sólidas a partir de las cuales se extrajo la MOEA se observan en la Figura 8.

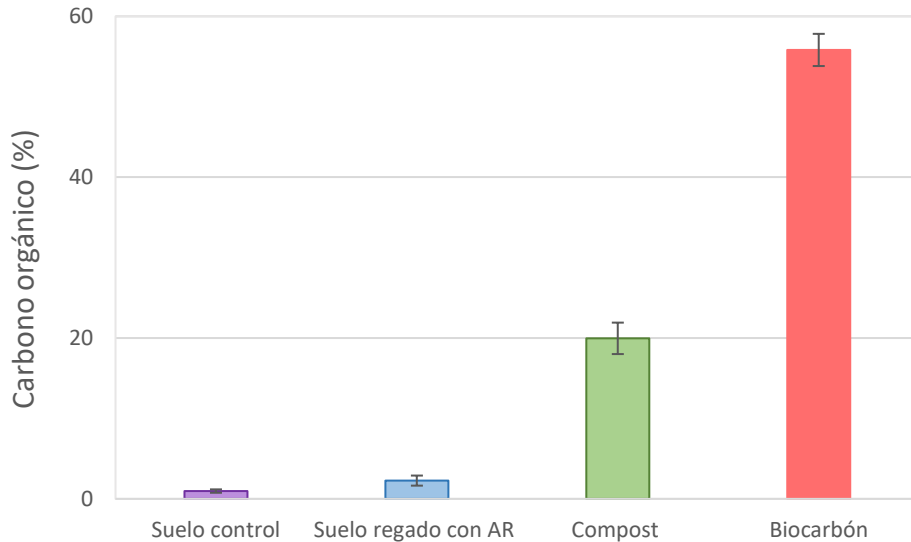


Figura 8. Contenidos de carbono orgánico de los dos suelos y de las enmiendas orgánicas sólidas.

El compost y el biocarbón mostraron los contenidos más altos de carbono orgánico con valores de 20 y 55 % respectivamente (Figura 8), observándose que es 20 y 55 veces más alta la cantidad de carbono orgánico respecto al suelo control. Los valores obtenidos para el suelo regado con agua residual coinciden con los reportados por Chapela (2011), para suelos que han sido regados con agua residual por aproximadamente 90 años (~ 2%). Al comparar los porcentajes de carbono orgánico de un suelo que nunca ha sido regado con agua residual (suelo control) y uno que ha sido regado con por 90 años se identifica que el contenido de carbono orgánico es mayor en el suelo regado por 90 años, tal y como ha sido reportado por Siebe (1994), Friedel *et al.*, (2000); por lo cual se puede considerar el riego con agua residual como una práctica que aumenta los contenidos de carbono en el suelo.

La concentración de carbono orgánico medido en las tres muestras de MOEA tomadas del suelo regado con agua con agua residual y de las enmiendas orgánicas fue más alta que la concentración que presentó la MOEA del suelo control (6.89 mg/L). Además, las cantidades de carbono orgánico disuelto evaluadas en la MOEA del suelo regado y de las dos enmiendas son notablemente diferentes, lo cual en los experimentos de adsorción permitió evaluar el papel que desempeña la cantidad de carbono orgánico presente en el sistema en los procesos de unión entre suelo y atrazina (Tabla 4).

Tabla 4. Contenido de carbono de la MOEA de las enmiendas.

<b>Muestra</b>	<b>Carbono total disuelto (mg/L)</b>	<b>Carbono inorgánico disuelto (mg/L)</b>	<b>Carbono orgánico disuelto (mg/L)</b>
<b>MOEA Suelo regado con AR</b>	78.31	3.19	75.12
<b>MOEA Compost</b>	165.70	3.80	161.90
<b>MOEA Biocarbón</b>	589.50	13.20	576.40

6.2 Identificación de grupos funcionales de la MOEA de los suelos y de las enmiendas orgánicas por espectroscopía infrarroja.

6.2.1 Identificación de grupos funcionales de la MOEA del suelo control.

Como se observa en la Figura 9 el espectro de infrarrojo de la materia orgánica extraída en agua del suelo control contiene varias bandas; la que está identificada con el número 1, es una banda ancha e intensa entre 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace O-H de tipo polimérico. Por otra parte, se identifica la



presencia de una segunda banda entre  $1630-1640\text{ cm}^{-1}$ , la cual puede corresponder a la flexión C-H fuera de plano de los grupos aromáticos en el área de sobre tonos, también se identifica la presencia de dos pequeñas bandas en el rango de  $1450-1630\text{ cm}^{-1}$  que pueden estar relacionadas con estiramientos C=C de aromáticos (3). La banda ubicada en  $1380\text{ cm}^{-1}$  fue asociada con la vibración C-H de torsión en los metilos ( $\text{CH}_3$ ) (4). Dentro del espectro también se identifica una banda fuerte en el intervalo  $1000 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$  asociada al estiramiento del carbono alfa al grupo hidroxilo  $\text{C}\alpha\text{-O-H}$  (típico de los enlaces de carbohidratos según Wang,2017) (5) y un par de bandas pequeñas de  $910-730\text{ cm}^{-1}$ , dentro de las cuales se encuentra una banda a  $870\text{ cm}^{-1}$  que es atribuida a las vibraciones aromáticas C-H (6). Las bandas identificadas en la zona (6), pueden ser atribuidas a la tetrasustitución o pentasustitución e incluso a una mezcla de estas dos sustituciones de los grupos aromáticos.

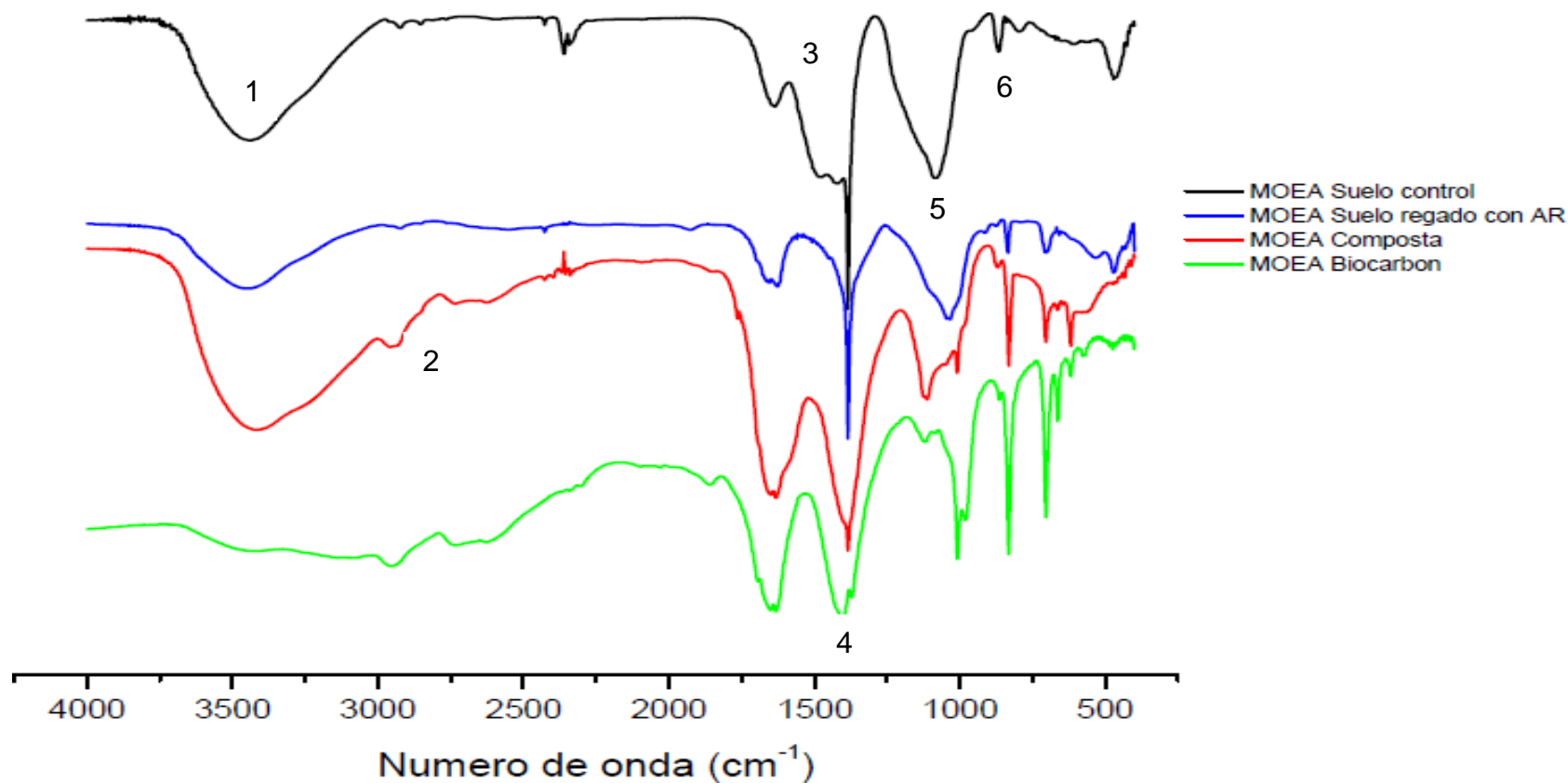


Figura 9. Espectros infrarrojos para MOEA del suelo control (negro), MOEA del suelo regado con agua residual (azul), MOEA de compost (rojo), MOEA de biocarbón (verde). A los espectros presentados aquí ya se les sustrajo el espectro del KBr que fue obtenido por el promedio de su análisis por triplicado.

### 6.2.2 Identificación de grupos funcionales de la MOEA de suelos regados con agua residual.

Se observa de manera general en la Figura 9 que los espectros presentan una banda ancha e intensa entre  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  asociada a vibraciones de estiramiento del enlace O-H de tipo polimérico (1), una banda en  $1637\text{ cm}^{-1}$ , la cual puede corresponder al estiramiento de C=C y/o al estiramiento del grupo carbonilo de amida C=O, también puede ser generada por flexión C-H fuera de plano de los aromáticos debido a los sobre tonos propios de una tetrasustitución aromática (1,2,4,5 ) (3). Además, fueron identificadas una banda en  $1380\text{ cm}^{-1}$  asociada con metilos ( $\text{CH}_3$ ) (4), una banda de absorción en  $1040\text{ cm}^{-1}$  principalmente atribuida al estiramiento C-O-O y/o C-O, el cual indica la presencia de carbohidratos (5). Se asignaron un par de bandas pequeñas en  $840$  y  $705\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones aromáticas C-H (6); los resultados mencionados anteriormente concuerdan con los descritos por Chefetz *et al.*, 2006 para la identificación de grupos funcionales en MOD de agua residual.

En resumen, los espectros de la MOEA de suelo regado con agua residual se diferencian de los espectros de la MOEA del suelo control por la ausencia de bandas en el intervalo de  $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , propias de los estiramientos C=C de aromáticos. Es decir, la ausencia de las señales C=C sugieren una disminución en el contenido aromático del suelo. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Sánchez (2008) quien concluyó que a medida que aumenta el número de años bajo riego con agua residual, la MOD pierde grupos aromáticos adquiriendo en consecuencia un predominio en el carácter alifático.

Por otra parte, Sánchez (2008) caracterizó por medio de espectros de infrarrojo la MOD del agua residual que aplican en la zona del Valle del Mezquital donde fue colectada la muestra de suelo con 90 años bajo riego con esta agua. El autor identificó bandas de absorción en  $3391\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a grupos OH, bandas de absorción de energía en  $1714$  y  $1405\text{ cm}^{-1}$  que asignó a la presencia de grupos COOH y COO<sup>-</sup>, además de la presencia de grupos amino de aminas secundarias en las bandas  $1637 - 1172\text{ cm}^{-1}$  y presencia de silicatos y órgano silanos en las bandas  $1007$  y  $1069\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

En la Figura 10 se pueden apreciar los espectros tanto de la MOD del AR (tomado de Sánchez, 2008) como de la MOEA del suelo regado con AR (obtenida en este trabajo) y se pudo identificar que la mayor discrepancia entre ellos se observa en la intensidad de las bandas de absorción presentes entre  $1000$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, a pesar de la gran similitud entre ambos espectros, se observan variaciones en el ensanchamiento de las señales. Esto puede ser ocasionado por las diferentes interacciones en cada muestra. Considerando que el espectro del IR de la MOEA de un suelo regado con AR hereda parte importante de los grupos funcionales de la MOD del agua residual, se determinó que usar la MOEA de un suelo regado con AR permite evaluar los cambios en el comportamiento de adsorción de un suelo, generados por la aplicación a largo plazo de agua residual. No obstante, se sugiere que para estudios posteriores en los cuales se deseen identificar diferencias específicas entre estos dos materiales, se utilicen mayor número de técnicas químicas que permitan una caracterización y elucidación estructural más profunda.

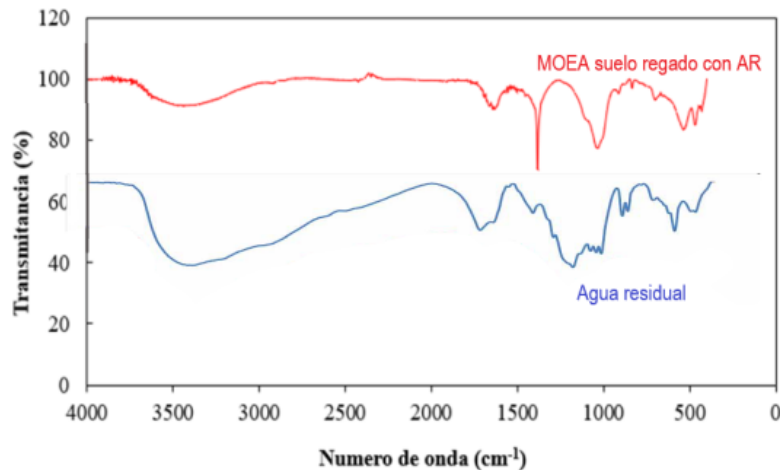


Figura 10. Comparación de espectros IR de la MOD del agua residual (reportado por Sánchez, 2008) y MOEA de suelo regado con agua residual.

### 6.2.3 Identificación de grupos funcionales de la MOEA del compost.

En el espectro infrarrojo de la MOEA del compost se identificó una banda ancha en el intervalo de 3200-3600 relacionada a la presencia de uniones O-H de tipo polimérico (1), dos señales entre 2940 y 2700  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a las vibraciones C-H del grupo de los alcanos (metilenos y metilos) (2). Del mismo modo se identificó una banda en 1630  $\text{cm}^{-1}$ , que puede corresponder al estiramiento en la vibración C=O de tipo amida, la cual, de estar presente implicaría que el enlace correspondiente al grupo amina primaria R-N-H podría estar traslapado con la señal ancha de enlaces O-H de tipo polimérico en el intervalo 3200-3600, o también puede corresponder a la flexión C-H de los aromáticos en el área de sobre tonos (1,2,4,5 Tetra sustitución) (3). La banda ubicada en 1385  $\text{cm}^{-1}$  fue asociada con la vibración C-H de torsión en los metilos (CH<sub>3</sub>) (4), dos bandas en el intervalo de 1000 ~1100  $\text{cm}^{-1}$  fueron asociadas al estiramiento de carbonos alfa al grupo hidroxilo C $\alpha$ -O-H o posiblemente a un enlace del tipo éter R-O-R (típico

de los enlaces de carbohidratos) (5) y dos bandas pequeñas en 840 y 710  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a las vibraciones aromáticas C–H (6).

Es importante resaltar que en este espectro no se observó la banda de 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  asignada a grupos funcionales aromáticos, en contraposición a lo observado en el espectro de IR del suelo control.

#### 6.2.4 Identificación de grupos funcionales de la MOEA del biocarbón.

En el espectro de la MOEA del biocarbón se puede observar levemente marcada la banda de absorción ancha entre 3000 y 3600  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al enlace O-H de tipo polimérico (1), se identifican las dos bandas de vibraciones C-H de los grupos metilo y metileno  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  (2950 y 2750  $\text{cm}^{-1}$ ) (2). Asimismo, se identificó una banda en ~1640  $\text{cm}^{-1}$ , asociada a la flexión C-H fuera de plano de los aromáticos en el área de sobre tonos (3). En el intervalo de 1000-1150  $\text{cm}^{-1}$  se identificaron dos bandas, atribuidas principalmente a estiramientos correspondientes a carbonos alfa a los grupos hidroxilos  $\text{C}\alpha\text{-O-H}$  los cuales suelen ser ocasionados debido a la presencia de carbohidratos (componentes muy comunes en la MOD) (5). Además, se observa con mayor intensidad las bandas debajo de la región de los 1000  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales se atribuyen a la flexión C-H de aromáticos y se asemejan a un patrón de trisustitución aromática (1,3,5) (6). Sin embargo, en este espectro no se observan las bandas correspondientes a los sobretonos aromáticos C=C, dentro de la región de 1450 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabla 5. Resumen cualitativo de grupos funcionales identificados en los espectros de IR de las MOEA's evaluadas.

Grupo funcional	Suelo Control	Suelo regado con AR	Compost	Biocarbón
Alcanos (metilos, metilenos)	<b>x</b>	<b>x</b>	<b>xx</b>	<b>xx</b>
Enlace O-H (del tipo polimérico)	<b>xx</b>	<b>xx</b>	<b>xxx</b>	<b>x</b>
Aromáticos	<b>xx</b>	<b>x</b>	<b>x</b>	<b>xx</b>

Donde, x hace referencia a la presencia e intensidad de las bandas de los grupos funcionales donde xxx es alta, xx media y x baja.

Con base en la espectroscopía infrarroja se lograron identificar los grupos funcionales presentados en la Tabla 5 y se observaron las siguientes diferencias en la composición química de la materia orgánica extraída con agua: 1) en la MOEA del suelo de temporal se observó la presencia de bandas entre 1450 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  que son atribuidas a vibraciones C=C típicas de los anillos aromáticos, 2) en el espectro de la MOEA del biocarbón se observó mayor intensidad en las bandas por debajo de 1000  $\text{cm}^{-1}$  que también suelen ser relacionadas con flexiones C-H de aromáticos, por lo cual se puede inferir que estas dos muestras (suelo control y biocarbón) serían las que exhiben un mayor carácter aromático de las cuatro muestras analizadas. Sin embargo, para el caso de la MOEA del compost y del suelo regado con agua residual no se pudo discriminar cuál de ellas presenta un mayor carácter aromático, debido a que la espectroscopia en infrarrojo desarrollada en este trabajo es de carácter cualitativo y no cuantitativo, ya que un análisis cuantitativo vía IR requiere de muestras preferentemente puras y

homogéneas, así como, un gran número de análisis y tratamiento de datos.

Con base en esto y considerando la heterogeneidad y complejidad de las muestras analizadas en el presente trabajo, se decidió dejar un análisis detallado para investigaciones posteriores. Donde se empleen otras técnicas de caracterización, tales como: Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono ( $^1\text{H-RMN}$  y  $^{13}\text{C-RMN}$ ) la cual permitiría identificar patrones asociados a diferentes grupos funcionales que componen la MOEA y Análisis Elemental por mencionar algunos.

### 6.3 Grado de aromaticidad de la MOEA

La relación de absorbancia a 465 y 665 nm (relación E4/E6) indica el índice de humificación de las muestras. De forma general podemos decir que entre más alta sea esta relación, existe una mayor presencia de compuestos orgánicos de bajo peso molecular o compuestos en los que predominan las cadenas alifáticas (Stevenson, 1994, Chen *et al.*, 1977), mientras que los valores más bajos de la relación están asociados a la presencia de compuestos aromáticos.

Tabla 6. Valores de absorbancia UV a 465 y 665 nm medidos en la MOEA.

<b>Muestra</b>	<b>465nm</b>	<b>665 nm</b>	<b>Relación E4/E6</b>
Suelo control	0.018	0.002	8.910
Suelo regado con AR	0.086	0.007	13.020
Compost	0.323	0.016	20.190
Biocarbón	0.051	0.015	3.400

Los resultados del análisis de E4/E6 muestran que los valores más altos son los de la MOEA del compost y MOEA del suelo regado con agua



residual y los más bajos son de la MOEA del biocarbón y MOEA del suelo control (Tabla 6), con ello es posible afirmar que la secuencia de aromaticidad de las MOEA analizadas es:  $MOEA_{\text{biocarbón}} > MOEA_{\text{suelo control}} > MOEA_{\text{suelo regado con AR}} > MOEA_{\text{compost}}$ , teniendo en cuenta que la aromaticidad es inversa a la relación E4/E6. Este resultado respalda el análisis de infrarrojo en el cual es la MOEA del biocarbón es la enmienda más aromática y, además, coincide con lo reportado por Sánchez (2008), quien en su trabajo de maestría afirma que el riego con agua residual le quita el carácter aromático al carbono orgánico disuelto en comparación con un suelo bajo riego de temporal; esto basado en los análisis que realizó de los cambios en la calidad de la MOD en suelos regados con agua residual.

#### 6.4 Isotermas de adsorción de atrazina en los diferentes sistemas evaluados

Para evaluar la influencia de la MOEA de algunas enmiendas orgánicas en la adsorción-desorción de atrazina de un suelo tipo Feozem, se evaluaron diferentes escenarios en los cuales el suelo control fue puesto a interactuar con diferentes electrolitos y/o sólidos (Tabla 3), los sistemas evaluados fueron los siguientes:

- 1) Suelo control +  $CaCl_2$  10 mM (sistema "control").
- 2) Suelo control + MOEA del suelo regado con agua residual por aproximadamente 90 años.
- 3) Suelo control + MOEA de compost.
- 4) Suelo control + MOEA de biocarbón.
- 5) Suelo control + compost (20 %).
- 6) Suelo control + biocarbón (5 %).

Los datos experimentales obtenidos en los experimentos de adsorción-desorción en lote, fueron ajustados al modelo lineal y al modelo empírico de Freundlich. Ambos modelos presentaron coeficientes de correlación satisfactorios ( $> 0.92$ ) para las isothermas de adsorción, sin embargo, en el caso de las isothermas de desorción, el ajuste del modelo de Freundlich tuvo coeficientes de correlación variantes y en algunos casos inferiores a 0.5. Por lo tanto, los datos obtenidos a partir de los experimentos de adsorción-desorción de atrazina fueron descritos adecuadamente con el modelo lineal, mostrando una relación lineal entre la cantidad de atrazina adsorbida y la que está en equilibrio.

#### 6.4.1 Isothermas de adsorción – desorción en suelo control y en suelo con MOEA.

La Figura 11 muestra la isoterma de adsorción de atrazina en el suelo control con cloruro de calcio como electrolito, además de las isothermas de adsorción en los sistemas con MOEA de enmiendas orgánicas. Los coeficientes de distribución ( $K_d$ ) para las isothermas de adsorción oscilan entre 1.1 y 1.65 L/kg y se observó el siguiente comportamiento: MOEA compost  $>$  MOEA regado con AR  $>$  MOEA Biocarbón  $>$  CaCl<sub>2</sub> (*Tabla 7*).

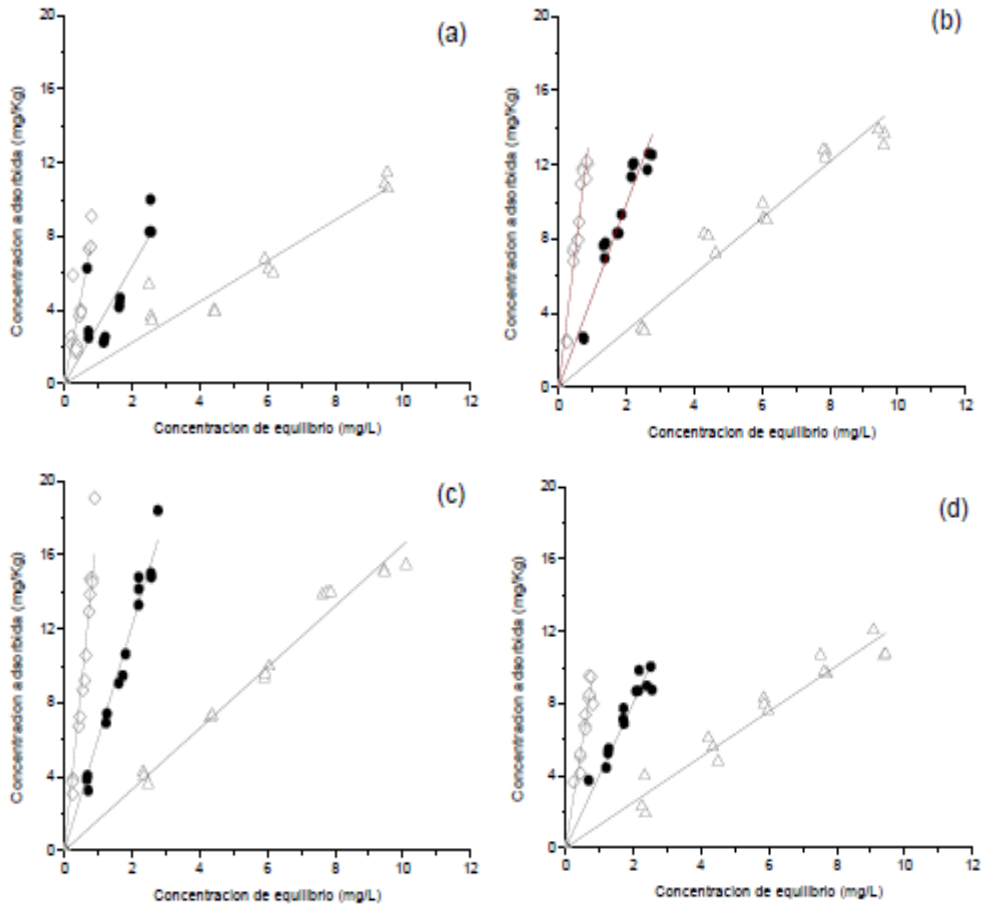


Figura 11. Isotermas lineales de adsorción (triángulo vacío), desorción 1 (círculo lleno) y desorción 2 (rombo vacío) de atrazina en suelo control con diferentes electrolitos (a)  $\text{CaCl}_2$ , (b) MOEA de suelo regado con AR, (c) MOEA de compost, (d) MOEA de biocarbón. Se indica la línea de ajuste lineal.

En los experimentos con diferentes MOEA como electrolito se observó que al adicionar MOEA de cualquier tipo se mejoró la capacidad de adsorción del suelo, lo cual se evidencia con un incremento en el valor del coeficiente de distribución (Tabla 7). Sin embargo, en el análisis de varianza entre los valores de  $K_d$  no se encontraron diferencias significativas entre tratamientos (Anexo 3).

Tabla 7. Coeficientes de distribución ( $K_d$ ) de adsorción y ( $K_{dd}$ ) desorción de atrazina en suelo control y con MOEA extraída de un suelo regado con agua residual y de dos enmiendas orgánicas.

Sistema	Adsorción		Primera desorción		Segunda desorción	
	$K_d^+$ (L/kg)	$R^2$	$K_{dd1}^+$ (L/kg)	$R^2$	$K_{dd2}^+$ (L/kg)	$R^2$
Suelo control+ $CaCl_2$	1.11	0.93	3.18	0.79	9.56	0.80
Suelo control+ MOEA suelo regado con AR	1.52	0.97	4.93	0.96	14.98	0.97
Suelo control+ MOEA compost	1.65	0.99	6.08	0.98	17.94	0.97
Suelo control+ MOEA biocarbón	1.26	0.97	4.03	0.97	11.83	0.96

\* $R^2$ : coeficiente de correlación.

+: en cada sistema se evaluaron seis concentraciones iniciales de atrazina y cada una de estas concentraciones fue replicada tres veces.

El aumento en el mejoramiento de adsorción ( $K_d$ ) no ocurre en la misma magnitud para todos los casos y tampoco presenta una relación clara con el contenido de carbono orgánico presente en las diferentes MOEA. El efecto cuantitativo de la MOEA sobre la capacidad de adsorción de atrazina se estimó a partir de la relación  $R_d$ , planteada por Ben Hur *et al.* (2003), en la Tabla 8 se observó que todos los valores de  $R_d < 1$  por lo tanto, en todos los casos la MOEA aplicada incrementa la adsorción del herbicida. El menor valor de  $R_d$  se observa en MOEA Composta, después en MOEA de suelo regado con AR y por último en MOEA Biocarbón, de este modo, es en ese orden en que se observó el efecto en el aumento de la adsorción de atrazina. En contraste, las concentraciones de CO de las diferentes MOEA aumentan en el orden: Biocarbón > Composta > suelo regado con agua residual (Tabla 4). Por lo tanto, se puede concluir que el efecto de la concentración de MOEA sobre el aumento de la adsorción de atrazina, no aumenta necesariamente con el incremento de la concentración de carbono orgánico.

Tabla 8. Valores de la relación Rd

Sistema	Kd Adsorción	Rd
MOEA Composta	1.65	0.673
MOEA suelo regado con AR	1.52	0.730
MOEA Biocarbón	1.26	0.881
Suelo control	1.11	1.000

En el caso de la MOEA del biocarbón con la mayor concentración de COD (576.4 mg/L) respecto a los otros sistemas, se presentó el menor incremento en la capacidad de adsorción de atrazina del suelo, con ello se podría considerar que el contenido de carbono orgánico disuelto se encuentra ligado a la formación de complejos COD- atrazina favoreciendo que el herbicida permanezca en solución más que adsorbido en la fracción sólida del suelo o que la gran cantidad de COD compite con el herbicida por los sitios de adsorción disponibles en el suelo.

Para los casos de la MOEA del compost con un contenido de COD de 161.9 mg/L y de la MOEA del suelo regado con agua residual con un contenido de COD de 75.12 mg/L, se identificó el mayor valor y el valor intermedio, respectivamente, en el incremento de la capacidad de adsorción de atrazina en el suelo. Para ambos escenarios, no se identificó una relación directa o inversa entre los valores de Kd y COD, por lo cual es necesario considerar las características químicas específicas de cada COD, ya que esto podría explicar la formación de un dominio de sorción acumulativa en comparación del sistema control aun habiendo mayor cantidad de carbono orgánico disuelto que en el sistema control.

Para poder explicar lo antes mencionado es importante tener presente que la atrazina en sistemas con pH 4-8 se presenta de forma neutra y esto a su vez favorece la interacción del herbicida con la fracción húmica presente en la MOD mediante algunos mecanismos, principalmente por las transferencias de carga donador-aceptor y la posible participación de puentes de hidrógeno (LeBaron *et al.*, 2009), los cuales pueden actuar de forma simultánea. En el caso de las interacciones por puentes de hidrógeno, esta podría ser promovida por la interacción entre los átomos de nitrógeno (N) correspondientes a las aminas secundarias alifáticas en las posiciones 3 y 5 del anillo piridínico. Así como a los átomos de nitrógeno que conforman el anillo heterocíclico y los diversos grupos funcionales contenidos en la materia orgánica, por ejemplo, R-NH<sub>2</sub>, R-C=O, R-COO<sup>-</sup>, entre otros. No obstante, Akpınar *et al.* (2019) señalan que esta interacción es poco susceptible debido a que la atrazina no tiene la capacidad de desplazar a las moléculas de agua que forman interacciones vía puentes de hidrógeno con los grupos funcionales de la materia orgánica.

En el caso de la transferencia de carga donador-aceptor, las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  podrían favorecer la adsorción de atrazina en la MOD. En este tipo de interacciones, los enlaces  $\pi$ - $\pi$  conjugados pueden propiciar una mayor adsorción; debido a la deslocalización de los electrones en los orbitales tipo p de los átomos que conforman el anillo piridínico. En este sentido se ha observado que existe una correlación positiva entre la adsorción de atrazina y el incremento en la aromaticidad de los sistemas que conforman a los grupos interaccionantes, debido a la generación de una mayor cantidad de poros (Mudhoo y Garg, 2011; Akpınar *et al.*, 2019).

Teniendo en cuenta lo anterior y al no haber logrado identificar una relación clara entre  $K_d$  y COD, se propone que el carácter aromático de la MOEA del biocarbón facilite que se formen interacciones entre la MOD con la atrazina, favoreciendo así la presencia del herbicida en solución, lo que resulta en la disminución de la capacidad de adsorción al suelo respecto a las otras dos enmiendas. Dicha preferencia de formar interacciones con esta MOEA se da a partir de la abundancia de compuestos aromáticos que pueden promover interacciones tipo  $\pi$ - $\pi$ .

Para entender mejor los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción en estos sistemas, se buscó identificar alguna relación entre la cantidad de COEA presente en los blancos de las isotermas de adsorción (antes de agregar atrazina) y la capacidad de adsorción que presenta cada uno de los escenarios, pero tampoco se logró determinar algún patrón que concordara con el comportamiento de adsorción. El orden en el que hay mayor cantidad de COD corresponde a: MOEA Biocarbón > MOEA compost > MOEA suelo regado con AR > CaCl<sub>2</sub> (Figura 12), mientras que el orden de la capacidad de adsorción es: K<sub>d</sub> MOEA compost > K<sub>d</sub> MOEA suelo regado con AR > K<sub>d</sub> MOEA Biocarbón > K<sub>d</sub> CaCl<sub>2</sub>.

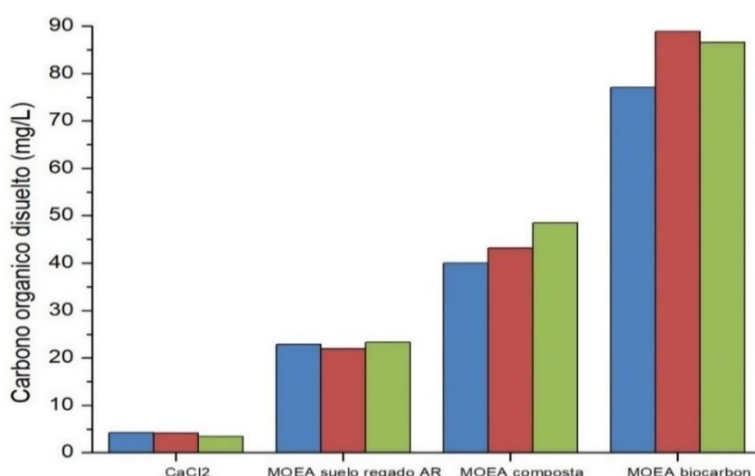


Figura 12. Blancos de carbono orgánico extraído en agua (COEA) en isotermas de adsorción (azul) ,1° desorción (rojo), 2° desorción (verde).

En cuanto a las isotermas de desorción de los diferentes sistemas evaluados, los sistemas con MOEA de enmiendas muestran mayores tendencias lineales ( $0.95 \leq R^2 \leq 0.98$ ) que el suelo sin enmendar ( $R^2 = 0.80$ ). Al comparar las isotermas de adsorción y desorción se observó en todos los casos que los coeficientes de distribución en las desorciones fueron mayores que los  $K_d$  obtenidos en la adsorción (Figura 13), es decir, se identificó el fenómeno de histéresis, lo que sugiere que la atrazina que fue adsorbida en el suelo es fuertemente retenida en el mismo. Por otra parte, al realizar un análisis estadístico de varianza entre los coeficientes de correlación ( $K_{dd1}$ ,  $K_{dd2}$ ) se logró identificar diferencias significativas entre los tratamientos, es decir, que las diferencias en el comportamiento de desorción son relevantes (Anexo 3).

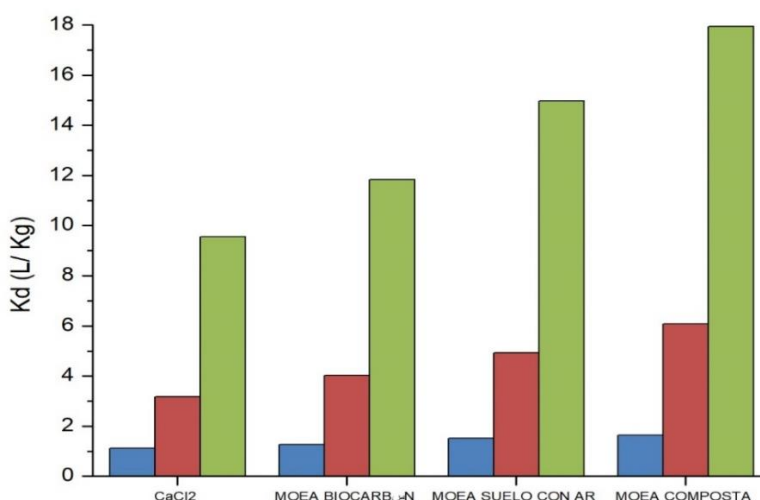


Figura 13. Coeficientes de distribución de las isotermas de adsorción (azul), 1° desorción (rojo) y 2° desorción (verde).

Para ambas etapas de desorción se identificó el mismo comportamiento de los  $K_d$  en la etapa de adsorción:  $MOEA_{compost} > MOEA_{suelo\ regado\ con\ AR} > MOEA_{Biocarbón} > CaCl_2$ . De igual manera el  $K_d$  no mantiene una



relación directa o inversa con las cantidades de COD medido en los extractos acuosos o en los blancos de las isotermas de desorción, en otras palabras, no parece tener relación directa con la cantidad de carbono presente en la solución antes de agregar la atrazina.

Con los resultados anteriormente analizados, se puede identificar que los extractos acuosos utilizados en este trabajo tienen diferente grado de aromaticidad y que la MOEA con un mayor carácter aromático demostró mayor capacidad de unión con la atrazina, siendo la que presenta el menor aumento en la capacidad de adsorción del suelo. Teniendo en cuenta lo anterior, se reafirma que el comportamiento de adsorción-desorción de la atrazina en un suelo que fue sometido a extractos acuosos con diferente cantidad y calidad de materia orgánica disuelta no parece estar relacionado con la cantidad de COD en el sistema, pero si está positivamente relacionado con el carácter alifático de la MOEA y negativamente relacionado con el contenido aromático de la misma. Cox *et al.*, (2000) observaron un comportamiento similar al agregar MOD de varias enmiendas orgánicas a un suelo e identificar que la variación en el comportamiento de sorción de dos herbicidas no tenía una correlación clara con el contenido de carbono orgánico, lo cual indica que la naturaleza de las enmiendas orgánicas y del pesticida juega un papel importante en los procesos de sorción; además estos autores sugieren que la caracterización exhaustiva de la MOD y los componentes minerales del suelo permiten interpretar la interacción pesticida-suelo sobre la base del carácter químico del pesticida y la inter asociación de materia orgánica exógena y componentes originales del suelo.

#### 6.4.2 Isotermas adsorción – desorción en suelo control y en suelo con enmiendas orgánicas sólidas.

En esta fase de los experimentos se agregaron dos enmiendas sólidas (compost y biocarbón) al suelo control para evaluar el comportamiento de adsorción de atrazina. En la Figura 14 (a) se muestra la isoterma de adsorción de atrazina en el suelo control, los coeficientes de distribución ( $K_d$ ) fueron de 1.1 L/kg para la isoterma de adsorción, 3.18 L/kg para la isoterma de la 1° desorción y 9.56 L/kg para la isoterma de la 2° desorción. En la Figura 14 (b) se muestra la isoterma de adsorción-desorción para el sistema en el cual se agregó 20% de compost. En el caso del suelo con compost, los coeficientes de adsorción-desorción 1 y desorción 2 fueron, 1.75 L/kg, 3.36 L/kg, 6.41 L/kg, respectivamente (Tabla 9).

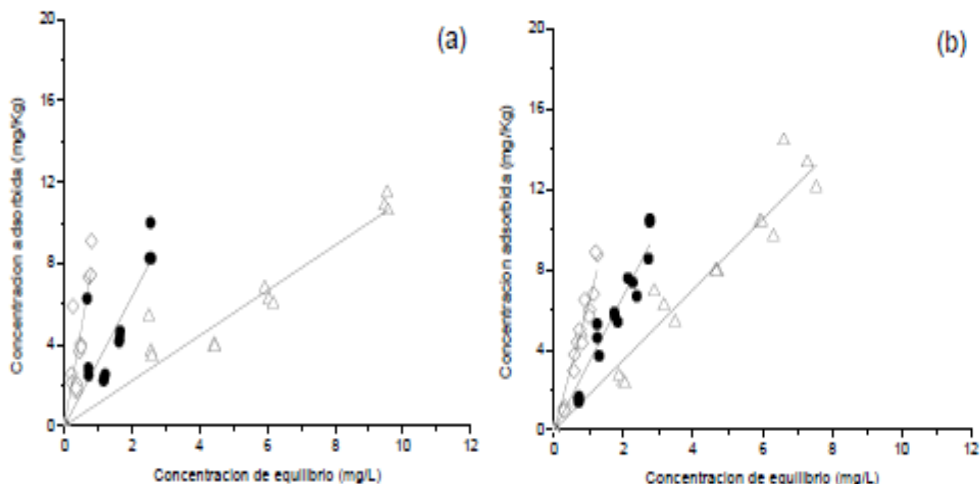


Figura 14. Isotermas de adsorción (triángulo vacío), desorción 1 (círculo lleno) y desorción 2 (rombo vacío) de atrazina en suelo control : (a) con CaCl<sub>2</sub> como electrolito, (b) mezclado con 20% de compost y con CaCl<sub>2</sub> como electrolito. Se indica la línea de ajuste lineal.

Tabla 9. Coeficientes de distribución (Kd) de adsorción y (K<sub>d</sub>) desorción de atrazina en suelo control y con enmiendas orgánicas sólidas.

Sistema	Adsorción		1 Desorción		2 Desorción	
	K <sub>d</sub> (L/kg)	R <sup>2</sup>	K <sub>dd1</sub> (L/kg)	R <sup>2</sup>	K <sub>dd2</sub> (L/kg)	R <sup>2</sup>
Suelo en CaCl <sub>2</sub>	1.11	0.93	3.18	0.79	9.56	0.80
SUELO +Compost en CaCl <sub>2</sub>	1.75	0.95	3.36	0.95	6.41	0.95
SUELO + Biocarbón en CaCl <sub>2</sub>	Las concentraciones en el sobrenadante fueron menores que el límite de detección del equipo (0.07 mg/L)					

\*R<sup>2</sup>: coeficiente de correlación.

Al agregar biocarbón sólido (5% peso), se generó una mayor capacidad de adsorción de la atrazina en el suelo, a tal nivel que la atrazina no fue detectable en el sobrenadante y, por consiguiente, no fue posible trazar las isotermas de adsorción-desorción. Los resultados obtenidos para el biocarbón son similares a lo reportado por Li *et al.*, (2018), quienes estudiaron la adsorción de atrazina en suelos enmendados con diferentes porcentajes de biocarbón y observaron que al agregar 5% de biocarbón la capacidad de adsorción de atrazina aumenta hasta 40 veces en comparación a un suelo sin enmendar. La superficie específica alta y la estructura microporosa son algunas de las características del biocarbón que favorecen la afinidad con los contaminantes orgánicos (Guo *et al.*, 2014).

Según las propiedades químicas de la atrazina en sistemas donde dominan las condiciones alcalinas (como el caso del suelo enmendado con biocarbón sólido), se esperaría interacciones débiles entre el herbicida y las superficies del biocarbón y con ello reducción en la afinidad de sorción (Li *et al.*, 2018). Sin embargo, en este estudio se identificó que, a pesar de las condiciones de pH del sistema, la adición de biocarbón favoreció los procesos de adsorción al suelo, este comportamiento se atribuye a la cantidad (55%) y la naturaleza del CO

con altos contenidos de compuestos aromáticos, hidrofóbicos y reactivos que el biocarbón incorpora al suelo, además de la alta superficie específica que suele presentar este material (Huang *et al.*, 2019).

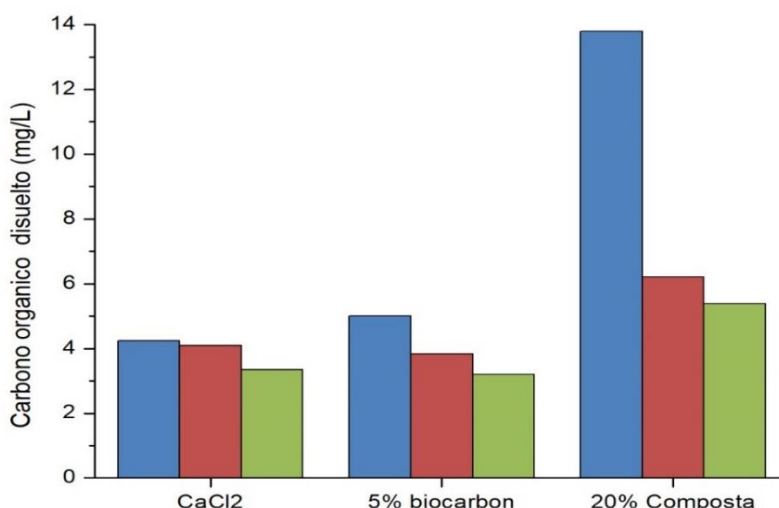


Figura 15. Blancos de COD en isotermas de adsorción(azul), 1° desorción (rojo) y 2° desorción(verde).

Para el caso de los dos sistemas en los que se adicionaron las enmiendas sólidas, se encontró que la capacidad de adsorción-desorción del herbicida se incrementa de manera inversamente proporcional con el contenido de carbono orgánico disuelto presente en el sistema antes de la aplicación de la atrazina (Figura 15). El sistema que tuvo 5 mg/L de COD en los blancos y al cual se le agregó 5% de biocarbón es el que presentó la mayor capacidad de adsorción, mientras que el sistema que contó con 13.8 mg/L de COD y al cual se le agregó 20% de compost sólida, presentó menor capacidad de adsorción que la primera enmienda. Aunque es cierto que altas concentraciones de COD en solución pueden competir con la atrazina por los sitios de adsorción disponibles en la fracción sólida

(disminuyendo la capacidad de sorción), en los escenarios analizados no parece guardar una relación estrecha, ya que los dos sistemas enmendados aun aumentando las cantidades de carbono orgánico disuelto mejoraron las capacidades de adsorción.

Otro punto a considerar fue que al comparar las isothermas de adsorción y desorción se observó el fenómeno de histéresis, verificándose con la obtención de coeficientes de distribución mayores para las isothermas de desorción (Tabla 9), lo que en las gráficas se manifiesta con el aumento de pendiente en la isoterma de desorción comparada con la pendiente de la isoterma de adsorción. De acuerdo con lo reportado por Mudhoo y Garg (2011), la histéresis puede ser resultado de una unión química irreversible o secuestro del soluto, atrapamiento en los mesoporos o microporos de las estructuras inorgánicas o matrices orgánicas y cambios estructurales debido a la deformación de sorbente, lo que termina indicando que una vez la atrazina es adsorbida en el suelo es fuertemente retenida en él.

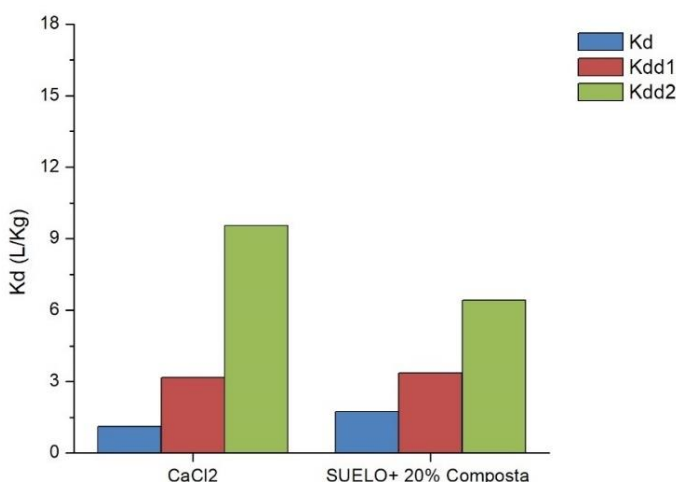


Figura 16. Coeficientes de distribución de las isothermas de adsorción (azul), 1° desorción (rojo) y 2° desorción (verde).

Para terminar el análisis de adsorción-desorción es importante señalar que la cuantificación de la desorción del herbicida no fue posible en el suelo que fue enmendado con 5% de biocarbón sólido, ya que la fracción sólida presentó gran afinidad con la atrazina reteniéndola, lo cual concuerda con resultados reportados por Li *et al.*, (2018) quien menciona que al adicionar 5% de biocarbón la desorción de atrazina es mínima o casi nula ya que el herbicida queda fuertemente retenido al suelo incluso después de que el biocarbón “envejece”. El proceso de envejecimiento del biocarbón puede llegar a introducir grupos funcionales carboxílicos en la superficie del biocarbón, lo que puede terminar influenciando sus habilidades de sorción (Li *et al.*, 2018).

Respecto a la desorción en los sistemas en qué si fue posible cuantificarla, el coeficiente en la primera desorción del sistema enmendado con 20% de compost fue más alto que el obtenido para el sistema sin enmendar ( $K_{dd1_{compost}} > K_{dd1_{CaCl_2}}$ ), lo que sugiere que el suelo enmendado tendería a retener con mayor fuerza la atrazina que se encuentra adsorbida a él. Considerando que la capacidad de adsorción de atrazina está fuertemente controlada por la cantidad de materia orgánica en la fase sólida, se podría considerar que el suelo con menor cantidad de CO, en este caso el suelo sin enmendar, presentaría la mayor desorción del herbicida.

## 7. CONCLUSIONES

El uso de enmiendas orgánicas mejora las propiedades del suelo, principalmente el contenido de nutrientes, sin embargo, se ha reportado ampliamente que el COD puede ser afín a los contaminantes orgánicos, de tal forma que puede favorecer su movilidad. En ésta investigación se evaluó el efecto del comportamiento de los procesos de adsorción y desorción de atrazina en un suelo al cual se le adicionaron: a) extractos acuosos que contenían MOD de un suelo regado por más de 90 años con agua residual y MOD de dos diferentes enmiendas orgánicas (compost y biocarbón) y b) dos enmiendas orgánicas sólidas (compost y biocarbón).

De acuerdo con la primera hipótesis planteada en este trabajo, se descartó la idea que al aplicar la MOEA del biocarbón y del compost se favoreciera la movilidad de atrazina, ya que al contrario de lo esperado en ambos casos se aumentó la capacidad de adsorción del suelo. Lo anterior puede ser el resultado de procesos de coadsorción de complejos de atrazina-MOEA en la matriz del suelo, lo cual explica que a pesar de que la atrazina se unió a la MOEA agregada, los procesos de adsorción de este complejo a la superficie del suelo sucedieron en mayor magnitud provocando que el herbicida fuera retenido en la fracción sólida más que estar en solución

La segunda hipótesis que se refiere al efecto de la MOEA de un suelo regado con agua residual durante 90 años en la capacidad de adsorción de atrazina, ratifica que a pesar del aumento de la cantidad de MOD con el tiempo bajo riego con agua residual, las características químicas de dicha MOD no generan afinidad con la atrazina y por tanto se

favoreció la retención del herbicida en la fracción sólida, sin dejar de lado la posibilidad de que los procesos de coadsorción mencionados en este trabajo puedan estar influyendo en el aumento de la capacidad de adsorción.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos *batch* para los sistemas a los cuales se les agregaron enmiendas sólidas, la aplicación de éstas favorecen totalmente la adsorción de atrazina a la fracción sólida del suelo y según los resultados de desorción el herbicida es fuertemente retenido en la matriz de suelo, ya que ni siquiera fue detectable en la solución de equilibrio resultante de los experimentos de *batch*.

Para finalizar es importante mencionar que el uso de enmiendas orgánicas puede tener un efecto en la movilidad de los contaminantes que llegan al suelo; la cantidad y características de la MOEA y del contaminante en cuestión, definen el riesgo de lixiviación en cada caso.



## REFERENCIAS

- Ahmad, R., Nelson, P.N., y Kookana, R.S. 2006. The molecular composition of soil organic matter as determined by  $^{13}\text{C}$  NMR and elemental analyses and correlation with pesticide sorption. *European Journal of Soil Science*, 57(6), 883-893.
- Akpınar, I., Drout, R. J., Islamoglu, T., Kato, S., Lyu, J., y Farha, O. K. 2019. Exploiting  $\pi$ - $\pi$  interactions to design an efficient sorbent for atrazine removal from water. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(6), 6097-6103.
- Ben-Hur, M., Letey, J., Farmer, W.J., Williams, C.F., y Nelson, S.D. 2003. Soluble and solid organic matter effects on atrazine adsorption in cultivated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 67(4), 1140-1146.
- Bolan, N. S., Adriano, D. C., Kunhikrishnan, A., James, T., McDowell, R., y Senesi, N. 2011. Dissolved organic matter: biogeochemistry, dynamics, and environmental significance in soils. *Advances in Agronomy*, 110, 1-75.
- Brady, N. C., y Weil, R. R. 2008. *The nature and properties of soils*. Prentice Hall, Upper Saddle River Nueva Jersey, 13, 662-710.
- Brent, R.N., Schofield, J., y Miller, K. 2001. Results of the Lake Michigan mass balance study: Atrazine data report. United States Environmental Protection Agency, Great Lakes National Program Office, EPA 905R-01-010, 1-93.
- Boddy, E., Hill, P.W., Farrar, J., Jones, D.L. 2007. Fast turnover of low molecular weight components of the dissolved organic carbon pool of temperate grassland field soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 39, 827-835.
- Bot, A., y Benites, J. 2005. The importance of soil organic matter: Key to drought-resistant soil and sustained food production. *Food and Agriculture Organization*, 80.
- Bu, X., Wang, L., Ma, W., Yu, X., McDowell, W.H., y Ruan, H. 2010. Spectroscopic characterization of hot-water extractable organic matter from soils under four different vegetation types along an elevation gradient in the Wuyi Mountains. *Geoderma*, 159(1-2), 139-146.
- Callejas, F. R. (2000). *Tablas de Espectroscopía Infrarroja*. Universidad Nacional autónoma de México, Departamento de Física y Química. Ciudad de México, 1-14.
- Caricasole, P., Provenzano, M. R., Hatcher, P. G., y Senesi, N. 2010. Chemical characteristics of dissolved organic matter during composting of different organic wastes assessed by  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectroscopy. *Bioresource Technology*, 101(21), 8232-8236.

Chantigny, M.H. 2003. Dissolved and water-extractable organic matter in soils: a review on the influence of land use and management practices. *Geoderma*, 113(3-4), 357-380.

Chapela, M., 2011. Variación temporal en el contenido de metales pesados en suelos regados con aguas residuales. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología. Tesis de Maestría.

Chefetz, B., Ilani, T., Schulz, E., y Chorover, J. 2006. Wastewater dissolved organic matter: characteristics and sorptive capabilities. *Water Science and Technology*, 53(7), 51-57.

Chen, Y., Senesi, N. y Schnitze, M. 1977. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 352-358.

Crespo, M., González D., Rodríguez, R., Ruiz, J., y Durán, N. 2018. Caracterización química y física del bagazo de agave tequilero compostado con biosólidos de vinaza como componente de sustratos para cultivos en contenedor. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34(3), 373-382.

Clay, S.A. y Koskinen, W.C., 1990. Adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine and S-glutathione atrazine on two soils. *Weed Science*, 38, 262-266.

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. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Tesis de Licenciatura.

Cox, L., Celis, R., Hermosin, M.C., Cornejo, J., Zsolnay, A., y Zeller, K. 2000. Effect of organic amendments on herbicide sorption as related to the nature of the dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology*, 34(21), 4600-4605.

De Gerónimo, E., Aparicio, V.C., Bárbaro, S., Portocarrero, R., Jaime, S., y Costa, J.L. 2014. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. *Chemosphere*, 107, 423-431.

Demirbaş, A., y Arin, G. 2002. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*, 24(5), 471-482.

Dragun, J., 1998. Adsorption and mobility of organic chemicals, in: Dragun, J. (Ed.), *The soil chemistry of hazardous materials*. Amherst Scientific Publishers, Massachusetts, 830.

Dutta, A., Mandal, A., Manna, S., Singh, S.B., Berns, A.E., y Singh, N. 2015. Effect of organic carbón chemistry on sorption of atrazine and metsulfuron-methyl as determined by <sup>13</sup> C-NMR and IR spectroscopy. *Environmental Monitoring and Assessment* 187(10), 620.

Essington, M. E. (2015). *Soil and water chemistry: an integrative approach*. CRC Press, 550.

Friedel, J. K., Langer, T., Siebe, C., y Stahr, K. 2000. Effects of long-term waste water irrigation on soil organic matter, soil microbial biomass and its activities in central Mexico. *Biology and Fertility of Soils*, 31(5), 414-421.

Gamble, D.S., Haniff, M.I., Zienius, R.H.1986. Solution phase complexing of atrazine by fulvic acid: A batch ultrafiltration technique. *Analytical Chemistry*, 58, 727–731.

Gimbert, L.J., Haygarth, P.M., Beckett, R., y Worsfold, P.J. 2005. Comparison of centrifugation and filtration techniques for the size fractionation of colloidal material in soil suspensions using sedimentation field-flow fractionation. *Environmental Science y Technology*, 39(6), 1731-1735.

González-Márquez, L.C. y Hansen, A.M. 2009. Adsorción y mineralización de atrazina y relación con parámetros de suelos del DR 063 Guasave, Sinaloa. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26, 587–599.

Guo, Y., Tang, W., Wu, J., Huang, Z., y Dai, J. 2014. Mechanism of Cu (II) adsorption inhibition on biochar by its aging process, *Journal of Environmental Sciences*, 26, 2123–2130.

Hagemann, N., Subdiaga, E., Orsetti, S., De la Rosa, J.M., Knicker, H., Schmidt, H. P., y Behrens, S. 2018. Effect of biochar amendment on compost organic matter composition following aerobic compositing of manure. *Science of the Total Environment*, 613, 20-29.

Hansen, A.M., Treviño-Quintanilla, L.G., Márquez-Pacheco, H., Villada-Canela, M., González-Márquez, L.C., Guillén-Garcés, R.A. y Hernández-Antonio, A., 2013. Atrazina: un herbicida polémico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29, 65-84.

Huang, M., Li, Z., Luo, N., Yang, R., Wen, J., Huang, B. y Zeng, G. 2019. Application potential of biochar in environment: insight from degradation of biochar-derived DOM and complexation of DOM with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 646, 220-228.

Kalbitz, K., Schmerwitz, J., Schwesig, D. y Matzner, E. 2003. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma*, 113(3-4), 273-291.

Kalouskova N., 1989. Adsorption of atrazine on humic acids. *Journal Environment Science Health, Part B*, 24, 599-617.

Kleber, M., y Johnson, M.G. 2010. Advances in understanding the molecular structure of soil organic matter: implications for interactions in the environment. *Advances in Agronomy*, 106, 77-142.

Koch, M. 2012. Implementación del Manejo Integrado de Malezas para los Cultivos Tolerantes a Herbicidas. *Crop Life International*. En línea [www.croplife.org]. Consultado 6- 10-19.

Laatsch, W., y Schlichting, E. 1959. Bodentypus und Bodensystematik, *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung. Bodenkunde*, 87(2), 97-108.

Laird, D. A., Yen, P. Y., Koskinen, W. C., Steinheimer, T. R., y Dowdy, R. H. 1994. Sorption of atrazine on soil clay components. *Environmental Science and Technology*, 28(6), 1054-1061.

Laird, D.A., Fleming, P., Davis, D.D., Horton, R., Wang, B., y Karlen, D.L. 2010. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Geoderma*, 158(3-4), 443–449.

LeBaron, H.M. 2009. *The triazine herbicides. 50 Years Revolutionizing Agriculture*, Elsevier. 600p  
Michel, E., Majdalani, S. y Di Pietro, L. 2010. How differential capillary stresses promote particle mobilization in macroporous soils: a novel conceptual model. *Vadose Zone Journal*, 9(2), 307-316.

Lehmann, J., Gaunt, J. y Rondon, M. 2006. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems—a review. *Mitigation and adaptation strategies for global change*, 11(2), 403-427.

Li, F., Pan, B., Liang, N., Chang, Z., Zhou, Y., Wang, L., y Xing, B. 2017. Reactive mineral removal relative to soil organic matter heterogeneity and implications for organic contaminant sorption. *Environmental pollution*, 227, 49-56.

Li, X., Luo, J., Deng, H., Huang, P., Ge, C., Yu, H., y Xu, W. 2018. Effect of cassava waste biochar on sorption and release behavior of atrazine in soil. *Science of The Total Environment*, 644, 1617-1624.

Liu, Z., Clay, S.A., Clay, D.E. y Harper, S.S., 1995. Ammonia fertilizer influences atrazine adsorption-desorption characteristics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43, 815-819.

Liu, Y., Lonappan, L., Brar, S. K. y Yang, S. 2018. Impact of biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, and degradation of pesticides: a review. *Science of the Total Environment*, 645, 60-70.

Ma, L., Southwick, L. M., Willis, G. H., y Selim, H. M. 1993. Hysteretic characteristics of atrazine adsorption-desorption by a Sharkey soil. *Weed Science*, 41(4), 627-633.

Mandal, A., Singh, N., y Purakayastha, T.J. 2017. Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal. *Science of the Total Environment*, 577, 376-385.

Manlay, R. J., Feller, C., y Swift, M. J. 2007. Historical evolution of soil organic matter concepts and their relationships with the fertility and sustainability of cropping systems. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 119(3-4), 217-233.

Marschner, B. y Kalbitz, K. 2003. Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. *Geoderma* 113, 211–236

Miller, J. N., y Miller, J. C. 2002. *Estadística y quimiometría para química analítica*. Pearson Educación, 286.

Mudhoo, A. y Garg, V.K., 2011. Sorption, transport and transformation of atrazine in soils, minerals and composts: A review. *Pedosphere*, 21 (1), 11-25.

Müller, K., Magesan, G.N., Bolan N.S., 2007. A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. *Agriculture Ecosystem Environment*, 120, 93-116.

Müller-Stöver, D., Ahrenfeldt, J., Holm, J. K., Shalatek, S. G. S., Henriksen, U. y Hauggaard-Nielsen, H. 2012. Soil application of ash produced by low-temperature fluidized bed gasification: effects on soil nutrient dynamics and crop response. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 94(2-3), 193-207.

Ohno, T., Fernández, I.J., Hiradate, S., y Sherman, J.F. 2007. Effects of soil acidification and forest type on water soluble soil organic matter properties. *Geoderma* 140 (1-2), 176-187.

Oviedo, F.M.C., Herrera, M.L., Hernández, R.B., Sandoval, O.A.A., Lucho-Constantino, C.A., y Santamaría, M.I.R. 2012. Degradación del suelo en el Distrito de riego 003 Tula, Valle del Mezquital, Hidalgo. México. *Revista Científica UDO Agrícola*, 12(4), 873-880.

Parolo, M. E., Savini, M. C. y Loewy, R. M. 2017. Characterization of soil organic matter by FT-IR spectroscopy and its relationship with chlorpyrifos sorption. *Journal of Environmental Management*, 196, 316-322.

Rivas, R.M.F., De León, G.S., Leal, J.A.R., Ramírez, J.M. y Romero, F.M. 2017. Characterization of dissolved organic matter in an agricultural wastewater-irrigated soil, in semi-arid México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33(4), 575-590.

Román, P., Martínez, M.M., y Pantoja, A. 2013. Manual de compostaje del agricultor, Experiencias en América Latina. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, Santiago de Chile, 113.

Salazar-Ledesma, M., Prado, B., Zamora, O. y Siebe, C., 2018. Mobility of atrazine in soils of a wastewater irrigated maize field. *Agriculture Ecosystem Environment*, 255, 73-83.

Sánchez, A. 2008. Cambios en la calidad de la materia orgánica disuelta en suelos regados con agua residual. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología. Tesis de Maestría.

Sánchez-González, A., Chapela-Lara, M., Germán-Venegas, E., Fuentes-García, R., del Río-Portilla, F., y Siebe, C. 2017. Changes in quality and quantity of soil organic matter stocks resulting from wastewater irrigation in formerly forested land. *Geoderma*, 306, 99-107.

Senesi, N., D'orazio, V. y Miano, T. M. 1995. Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylum herbicides on humic acids from hop field soils. *Geoderma*, 66(3-4), 273-283.

SIEBE, C. 1994. Acumulación y disponibilidad de metales pesados en suelos regados con aguas residuales en el distrito de riego 03, Tula, Hidalgo, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 10(1), 15-21.

Siebe, C., Chapela-Lara, M., Cayetano-Salazar, M., Prado, B., y Siemens, J. 2016. Effects of 100 years of Soil-Aquifer-Treatment of Mexico City's wastewater in the Mezquital valley. In *Safe Use of Wastewater in Agriculture: Good Practice Examples*, 121-138.

Siebe, C. y Cram S. 2017. Degradación y contaminación del suelo [Diapositivas de curso]. Recuperado agosto de 2019.

Smith, D.T., Richard Jr, E.P., y Santo, L.T. 2008. Weed Control in Sugarcane and the Role of Triazine Herbicides. In *The Triazine Herbicides, 50 years Revolutionizing Agriculture*, 185. San Diego: Elsevier.

Sposito, G. 2008. *The chemistry of soils*. Oxford Reino Unido: Oxford university press.

Sun, K., Gao, B., Zhang, Z., Zhang, G., Zhao, Y., y Xing, B. 2010. Sorption of atrazine and phenanthrene by organic matter fractions in soil and sediment. *Environmental Pollution*, 158(12), 3520-3526.

- Tan, K.H. 1994. Principles of Soil Chemistry. Marcel Dekker, New York, 362.
- Tappe, W., Groeneweg, J., y Jantsch, B. 2002. Diffuse atrazine pollution in German aquifers. *Biodegradation*, 13, 3–10.
- Thomsen, M., Lassen, P., Dobel, S., Hansen, P.E., Carlsen, L., y Mogensen, B.B. 2002. Characterisation of humic materials of different origin: a multivariate approach for quantifying the latent properties of dissolved organic matter. *Chemosphere*, 49(10), 1327-1337.
- TMECC. 2001. Test method for the examination of composting and compost. US Composting Council Research and Education Foundation and the U.S.D.A.
- Trumbore, S. E. 1997. Potential responses of soil organic carbon to global environmental change. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 94(16), 8284-8291.
- Wan-ting, L., Hai-zhen, W., Jian-ming, X., y Yan-zheng, G. 2005. Sorption of dissolved organic matter and its effects on the atrazine sorption on soils. *Journal of Environmental Sciences*, 17(3), 478-482.
- Wang, Y., Zhang, X., Zhang, X., Meng, Q., Gao, F., y Zhang, Y. 2017. Characterization of spectral responses of dissolved organic matter (DOM) for atrazine binding during the sorption process onto black soil. *Chemosphere*, 180, 531-539.
- Wei, Z., Zhang, X., Wei, Y., Wen, X., Shi, J., Wu, J., y Xi, B. 2014. Fractions and biodegradability of dissolved organic matter derived from different composts. *Bioresource Technology*, 161, 179-185.
- Welhouse, G.J., Bleam, W.F. 1993. Cooperative hydrogen bonding of atrazine, *Environmental Science y Technology*, 27, 594-500.
- Wu, M., Pan, B., Zhang, D., Xiao, D., Li, H., Wang, C., y Ning, P. 2013. The sorption of organic contaminants on biochars derived from sediments with high organic carbon content. *Chemosphere*, 90(2), 782-788.
- Xia, X., Rabearisoa, A.H., Jiang, X., y Dai, Z. 2013. Bioaccumulation of perfluoroalkyl substances by *Daphnia magna* in water with different types and concentrations of protein. *Environment Science and Technology*, 47, 10955–10963
- Yang, Y.N. y Sheng, G.Y., 2003. Pesticide adsorptivity of aged particulate matter arising from crop residue burns. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 51, 5047-5051.

Zhu, L.J., Yue, Z., Yan-Ni, C., Hong-Yang, C., Yu-Quan, W., Hai-Long, L., Xiao-Meng, C. y Zi-Min, W. 2018. Characterization of atrazine binding to dissolved organic matter of soil under different types of land use. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 1065-1072.

Zsolnay, A. 1996. Dissolved humus in soil waters. Piccolo, A. (Ed), *Humic substances in terrestrial ecosystems*. Elsevier, 171-223.



## ANEXOS

### Anexo 1. Caracterización de suelo control

El suelo que se usó como base de todos los experimentos de esta tesis es un suelo que fue muestreado en el Valle del Mezquital, en la localidad de Santiago Tezontlale, Hidalgo (Tabla A 1- 1).

Para considerar la muestra de suelo representativa de suelos bajo riego temporal, se seleccionaron tres parcelas y en cada una de estas se trazaron cuatro transectos, se tomaron ocho puntos de muestreo en cada transecto y posteriormente se hicieron muestras compuestas del transecto 1 -2 y del transecto 3-4.

Tabla A 1- 1. Localización y tipo de suelo del sitio muestreado en el Valle del Mezquital, Hidalgo.

Lugar	Años bajo riego	Coordenadas			Tipo de suelo
		X	Y	Z	
Santiago Tezontlale	0	488833	2229545	2117	Feozem
		488834	2229503	2120	
		488823	2229228	2121	

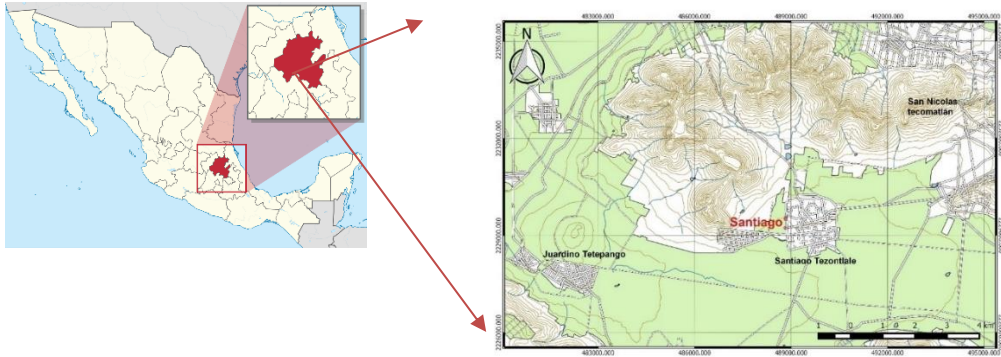


Figura A1- 1 Mapa de localización de sitios de muestreo dentro del Valle del Mezquital. Las coordenadas estan en el sistema geográfico x,y. Elaborado en Qgis, version 2.10.

Después de realizar la caracterización de las seis muestras recolectadas se decidió que debido a la similitud de características y a la poca variabilidad entre los parámetros estadísticos (Tabla A 1-2), la muestra control se constituyera como una muestra compuesta de seis fracciones de igual peso de las seis parcelas muestreadas.

Tabla A 1- 2. Caracterización general del suelo control.

Muestra	pH	CE (dS/m)	Carbono total (%)	Carbono orgánico total (%)
Suelo/T1-2/ P1	7.99	0.21	1.67	0.78
Suelo/T3-4/ P1	8.03	0.23	1.61	0.80
Suelo/T1-2/ P2	8.12	0.22	2.09	1.26
Suelo/T3-4/ P2	8.05	0.23	1.92	1.14
Suelo/T1-2/ P3	7.94	0.21	1.88	1.06
Suelo/T3-4/ P3	8.10	0.19	1.66	0.78
<b>Promedio Suelo</b>	<b>8.04</b>	<b>0.21</b>	<b>1.81</b>	<b>0.97</b>
<b>DV Suelo</b>	<b>0.07</b>	<b>0.02</b>	<b>0.19</b>	<b>0.21</b>

En la Figura A1- 2 se observa la poca variabilidad de las mediciones de pH y conductividad eléctrica, respecto a los valores promedio en cada caso.

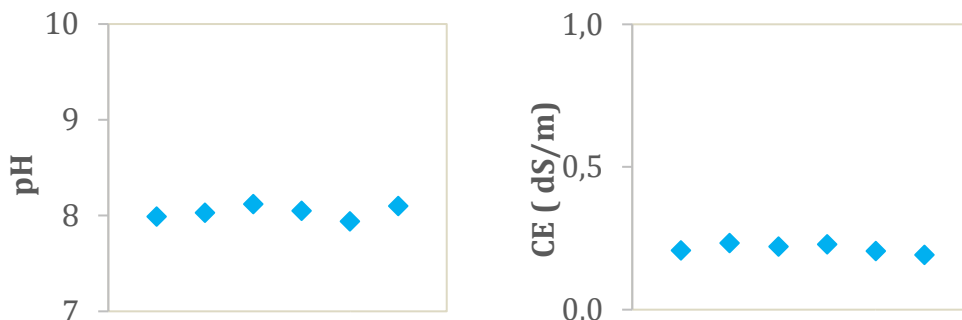


Figura A1- 2. Valores de pH y conductividad eléctrica en las seis muestras del suelo control.

Según un análisis estadístico básico la variación de características entre las seis muestras de suelo es poca, esto se deduce basados principalmente en los valores de desviación estándar (Tabla A 1- 3), ya que cuando la media aritmética es próxima a 0, el coeficiente de variación pierde significado puesto que puede dar valores muy grandes que no necesariamente implican una gran dispersión de datos.

Tabla A 1- 3. Descriptores estadísticos para la caracterización del suelo control

	Suelo control		
	pH	CE (dS/m)	%CO
Media aritmetica	8.04	0.22	0.97
D. estandar	0.07	0.02	0.21
CV %	0.84	7.43	21.70

## Anexo 2. Caracterización del suelo regado con agua residual por 90 años

Por lo que se refiere a la caracterización del suelo completo, en muestras de suelo que han sido regadas con agua residual (AR) por aproximadamente 90 años, se identifican contenidos de carbono orgánico de 2 % (Tabla A 2- 1), lo cual concuerda con datos reportados por varios autores que han estudiado la zona.

Tabla A 2- 1. Contenido de carbono de las seis muestras de suelo regado con AR

<b>Muestra</b>	<b>Carbono total (%)</b>	<b>carbono inorgánico (%)</b>	<b>Carbono orgánico (%)</b>
S regado con AR/T1-2/ P1	4.66	1.12	3.54
S regado con AR/T3-4/ P1	3.29	1.22	2.07
S regado con AR/T1-2/ P2	3.22	1.14	2.08
S regado con AR/T3-4/ P2	3.17	1.08	2.09
S regado con AR/T1-2/ P3	3.14	1.15	1.99
S regado con AR/T3-4/ P3	2.89	1.03	1.86
<b>Promedio de suelo regado con AR</b>	<b>3.40</b>	<b>1.12</b>	<b>2.27</b>
<b>DV Suelo regado con AR</b>	<b>0.63</b>	<b>0.06</b>	<b>0.63</b>

En cuanto a la caracterización de la materia orgánica que se extrajo del suelo regado con agua residual, se evaluó la dispersión de mediciones para características químicas como el pH, CE y cantidad de carbono orgánico presente.

Se identificó que la variabilidad de carbono orgánico extraído en agua (COEA) dentro de las diferentes parcelas regadas con agua residual no es mucha (Tabla A 2-2), por lo cual, se pudieron unificar las seis muestras del sitio, para obtener una sola muestra compuesta y trabajar con ella en los experimentos de la tesis.

Tabla A 2-2. Contenido de carbono en las muestras de MOEA de los suelos regados con agua residual.

<b>Muestra</b>	<b>Carbono total CT (mg/L)</b>	<b>Carbono inorgánico CI (mg/L)</b>	<b>Carbono orgánico CO (mg/L)</b>
S regado con AR/T1-2/ P1	70.23	2.75	67.48
S regado con AR/T3-4/ P1	95.51	4.35	91.16
S regado con AR/T1-2/ P2	75.57	2.73	72.84
S regado con AR/T3-4/ P2	83.05	3.28	79.77
S regado con AR/T1-2/ P3	69.63	2.55	67.08
S regado con AR/T3-4/ P3	75.85	3.45	72.4
<b>Promedio suelo regado con AR</b>	<b>78.31</b>	<b>3.19</b>	<b>75.12</b>
DV suelo regado con AR	9.72	0.66	9.10

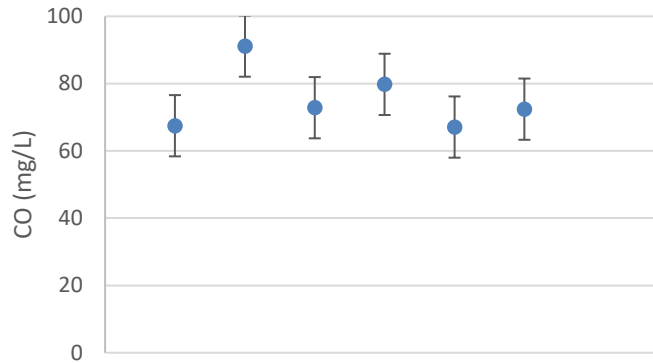


Figura A 2- 1. Variación de concentración de carbono orgánico de las soluciones de MOEA de suelos regados con AR. Se indican barras de desviación estándar.

Como resultado de un análisis estadístico básico se determinó que la dispersión de datos de características como pH, CE y contenido de carbono orgánico medidas en la MOEA del suelo regado con AR, no es mucha (Tabla A 2- 3). Esto se dedujo por un lado a partir de que los valores de desviación estándar en cada una de las mediciones son bajos, lo cual indica que la mayoría de los datos tienden a estar agrupados cerca de su media aritmética. Por otra parte, el coeficiente de varianza no supera el 13%, lo cual significa que el promedio es representativo del conjunto de datos y por ende el conjunto de datos es homogéneo.

Tabla A 2- 3.Descriptores estadísticos para la MOEA de suelo regado con AR

	<b>MOEA de suelo regado con AR</b>		
	pH	CE (dS/m)	CO (mg/L)
Promedio	7.89	0.36	75.12
D. estandar	0.43	0.05	9.11
CV %	5.49	12.71	12.12

Además, en los espectros de infrarrojo de la MOEA de todas las muestras de las tres parcelas de suelo que han sido regadas con agua residual por 90 años, se presentaron bandas de absorción de energía similares, por lo cual una vez más se consideró que una muestra compuesta o solo una de estas muestras es representativa de estos suelos.

### Anexo 3. Análisis de varianza en experimentos de adsorción.

Se usó un análisis de varianza (ANOVA) simple para identificar las diferencias entre los coeficientes de distribución ( $K_d$ ) obtenidos en las diferentes etapas de los experimentos de adsorción-desorción de atrazina.

En total se realizaron tres ANOVA, cada uno comparando los primeros 5 tratamientos (*Tabla 3*); el primero para contrastar los  $K_d$  de adsorción, el segundo para comparar los  $K_d$  en la primera etapa de desorción y el último, para comparar los  $K_d$  de la segunda etapa de desorción.

**1) Variable analizada:** Concentración de atrazina adsorbida (mg Atz/kg suelo) por tratamiento

Cuadro de análisis de varianza para los coeficientes de adsorción ( $K_d$ )

	<b>Df</b>	<b>Sum Sq</b>	<b>Mean Sq</b>	<b>F value</b>	<b>Pr(&gt;F)</b>
Tratamientos	4	110.85	27.712	1.2618	0.2918 (ns)
Residuos	81	1778.92	21.962		

**Diagnóstico:** Puesto que el valor Pr es mayor que el nivel de significancia de 0.05, se puede concluir que no hay diferencias significativas entre tratamientos.

Cuadro de comparación de valores promedio por tratamiento (Tukey's test)

<b>Tratamiento aplicado</b>	<b>Promedio</b>	<b>EE</b>	<b>Df</b>	<b>Inferior.IC</b>	<b>Superior.CL</b>	<b>Grupo*</b>
T1	5.07	1.21	81	2.66	7.48	<b>A</b>
T4	6.22	1.10	81	4.02	8.42	<b>A</b>
T5	6.66	1.10	81	4.46	8.86	<b>A</b>
T2	7.76	1.10	81	5.56	9.95	<b>A</b>
T3	8.4	1.14	81	6.14	10.66	<b>A</b>

\*Valores promedio seguidos por la misma letra mayúscula no difieren al nivel de 5% de probabilidad.



**2) Variable analizada:** Concentración de Atrazina adsorbida (mg Atz/kg suelo) para la 1° desorción por tratamiento.

Cuadro de análisis de varianza

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
Tratamientos	4	234.6	58.650	3.1814	<b>0.01783 *</b>
Residuos	78	1437.9	18.435		

Niveles de significancia: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

**Diagnóstico:** Puesto que el valor Pr es menor que el nivel de significancia de 0.05, se puede concluir que hay diferencias significativas entre tratamientos.

Cuadro de comparación de valores promedio por tratamiento (Tukey's test)

Tratamiento	promedio	EE	Df	Inferior.IC	Superior.CL	Grupo*
T1	3.89	1.11	78	1.68	6.1	<b>A</b>
T5	4.78	1.01	78	2.77	6.8	<b>AB</b>
T4	5.98	1.07	78	3.84	8.12	<b>AB</b>
T2	7.41	1.04	78	5.34	9.48	<b>AB</b>
T3	8.54	1.04	78	6.46	10.61	<b>B</b>

\* Tratamiento T3 presentó el mayor valor de la variable, mientras que el tratamiento T1 presentó el menor valor de la misma variable. Los tratamientos T5, T4 y T2 no difirieron estadísticamente de T1 ni de T3.

**3) Variable analizada:** Concentración de Atrazina adsorbida (mg Atz/Kg suelo) para la 2° desorción por tratamiento

Cuadro de análisis de varianza

	<b>Df</b>	<b>Sum Sq</b>	<b>Mean Sq</b>	<b>F value</b>	<b>Pr(&gt;F)</b>
Tratamientos	4	292.57	73.142	4.3127	0.003329 **
Residuos	78	1322.88	16.960		

Niveles de significancia: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

**Diagnóstico:** Puesto que el valor Pr es menor que el nivel de significancia de 0.05, se puede concluir que hay diferencias significativas entre tratamientos.

Cuadro de comparación de valores promedio por tratamiento (Tukey's test)

<b>Tratamiento</b>	<b>promedio</b>	<b>EE</b>	<b>Df</b>	<b>Inferior.IC</b>	<b>Superior.CL</b>	<b>Grupo*</b>
T1	3.44	1.063	78	1.33	5.56	<b>A</b>
T5	3.94	0.971	78	2.01	5.87	<b>A</b>
T4	5.68	1.03	78	3.63	7.73	<b>AB</b>
T2	7.15	0.999	78	5.16	9.14	<b>AB</b>
T3	8.41	0.999	78	6.42	10.4	<b>B</b>

\* Tratamiento T3 presentó el mayor valor de la variable, mientras que los tratamientos T1 Y T5 presentaron los menores valores de la misma variable. Los tratamientos T4 y T2 no difirieron estadísticamente de T1, T5 y T3.