

Universidad Nacional Autónoma de México

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CAMPUS MORELOS

INFLUENCIA DE LA BIODEGRADACIÓN EN LA MIGRACIÓN DE HERBICIDAS (2,4-D Y ATRAZINA) EN SUELOS TROPICALES

TESIS

QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRIA EN INGENIERIA (AMBIENTAL)

PREȘENTA: ROSA ANGÉLICA GUILLÉN GARCÉS

DIRIGIDA POR:

DRA. ANNE M. HANSEN DR. MANFRED VAN AFFERDEN



300196

JIUTEPEC MORELOS

DICIEMBRE DEL 2001





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.

AGRADECIMIENTO

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).

A mis directores de tesis Dra. Anne M. Hansen y Dr. Manfred van Afferden, por su apoyo en el desarrollo de este trabajo.

A mis sinodales Dra. Blanca Elena Jiménez Cisneros, M en C. Evaristo Martínez Romero y M en C. Juan Leodegario García Rojas por haber aceptado revisar este trabajo.

A Isaac Bonola Alonso y René Guadalupe Domínguez Mier por su apoyo y colaboración.

Al personal de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, Campus Morelos.

A todos mis compañeros de la maestría y a los que de alguna forma contribuyeron en el desarrollo de este trabajo.

DEDICATORIA

A Dios

Gracias por las promesas tan maravillosas que tienes para todos tus hijos, ya que sin ti no hubiera logrado nada.

Hebreos 13:5

A ti Luis Angel

Por tu amor y apoyo en todo momento.

TE AMO

A mis padres

Hilario Guillén Flores (+) María del Pilar Garcés González (+)

A mi hermano

David

A mi tia Elisa con mucho cariño

A toda mi familia Gracias por su apoyo

INDICE GENERAL

Tema	Pág.
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Aspectos Generales	1
1.2 Justificación	2
1.3 Hipótesis	2
1.4 Objetivos	2
1.4.1 Objetivo general	2
1.4.2 Objetivos específicos	2
Capitulo 2. Antecedentes	3
2.1 Uso de plaguicidas en México	3
2.2 Contaminación del suelo y agua	3
2.3 Factores que afectan el transporte de contaminantes	4
2.3.1 Adsorción	5
2.3.2 Biodegradación	6
2.3.3 Transporte de plaguicidas en suelo	9
2.3.3.1 Transporte por Advección	9
2.3.3.2 Transporte por Difusión molecular	10
2.3.3.3. Transporte por Dispersión	11
2.4 Herbicidas	11
2.4.1 2,4-diclorofenoxi-acético	12
2.4.1.1 Propiedades fisicoquímicas del 2,4-D	13
2.4.1.2 Degradación de 2,4-D	13
2.4.1.3Toxicología	13

 	
2.4.1.4 Efectos sobre la salud	16
2.4.1.5 Efectos Ambientales	16
2.4.2 Atrazina	17
2.4.2.1 Propiedades fisicas de la atrazina	17
2.4.2.2 Degradación de atrazina	17
2.4.2.3 Toxicologia	20
2.4.2.4 Efectos sobre la salud	20
2.4.2.5 Efectos Ambientales	21
2.5 Normatividad	21
Capítulo 3. Zona de estudio	23
3.1 Localización geográfica	23
3.2 Clima	
3.3 Tipos de suelo	24
5.5 Tipos de sueto	24
Capitulo 4. Adsorción de herbicidas	25
4.1 Metodología para determinar el coeficiente de adsorción de herbicidas (descripción general)	25
4.1.1 Diseño experimental para 2,4-D	26
4.1.2 Diseño experimental para Gesaprim (atrazina)	26
4.2 Coeficientes de adsorción	28
4.2.1 Coeficiente de adsorción para 2,4-D	28
4.2.2 Coeficiente de adsorción para atrazina	28
Capitulo 5. Biodegradación de herbicidas	31
5.1 Caracterización microbiología del suelo serie limón	31
5.1.1 Metodología para la caracterización microbiológica del suelo serie limón	31

5.1.2 Resultado de la caracterización microbiológica del suelo serie limón	32
5.2 Degradación de herbicidas en suelo suspendido	33
5.2.1 Metodología para la degradación de herbicidas en suelo suspendido	33
5.2.1.1 Degradación de 2,4-D en suelo suspendido (diseño experimental)	34
5.2.1.2 Degradación de atrazina en suelo suspendido (diseño experimental)	34
5.2.2 Resultados de los experimentos de degradación en suelo suspendido	35
5.2.2.1 Cinéticas de degradación para 2,4-D	35
5.2.2.2 Velocidades de degradación para atrazina	36
5.3 Cinética de degradación en suelo húmedo	38
5.3.1 Metodología para la degradación de herbicidas en suelo húmedo	38
5.3.2 Velocidades de degradación en suelo húmedo	39
5.3.2.1 Cinética de degradación para 2,4-D	39
5.3.2.2 Cinética de degradación para atrazina en suelo húmedo	41
Capitulo 6. Migración de herbicidas en columnas de suelo	43
6.1 Parámetros para el estudio del transporte de agroquímicos en suelo	43
6.2 Muestreo del suelo	46
6.3 Diseño de columnas de suelo para el transporte de contaminantes	47
6.3.1 Compactación	47
6.3.2 Coeficiente de permeabilidad	49
6.4 Migración de agroquímicos en columnas de suelo	52
6.4.1 Metodología para la migración de agroquímicos en columnas de suelo (descripción general)	53
6.4.1.1 Migración de nitratos en columna de suelo	54
6.4.1.2 Migración de 2,4-D en columna de suelo	54
a) Sin microorganismos	55

	Indice General
b) Con microorganismos	55
6.4.1.3 Migración de atrazina en columna de suelo	55
a) Sin microorganismos	55
b) Con microorganismos	55
6.4.2 Resultados de la migración de agroquímicos en columnas de suelo	56
6.4.2.1 Migración de nitratos en columna de suelo	56
6.4.2.2 Migración de 2,4-D en columna de suelo	58
6.4.2.3 Migración de atrazina en columna de suelo	59
Capítulo 7. Modelación de la migración de herbicidas en columnas de suelo	61
7.1 Coeficiente de dispersión	61
7.2 Modelación del transporte de herbicidas bajo diferentes escenarios	64
7.2.1 Resultados de la modelación de 2,4-D	66
7.2.2 Resultados de modelación de la atrazina.	70
Capítulo 8. Conclusiones y recomendaciones	74
Bibliografia	78
Anexo 1. Evaluación estadística de los datos experimentales y modelados	86
Anexo 2. Normalización de las curvas de infiltración obtenidas en el capítulo	6 97
Anexo 3. Hojas de entrada para las simulaciones matemáticas realizadas en l nodelos Victor 0.1 y PESTAN	os 107
Anexo 4. Recopilación de datos experimentales	121

INDICE FIGURAS

Figura	Pag
Figura 2.1 Factores que afectan el transporte de contaminantes	4
Figura 2.2 Vía de degradación del 2,4-D (primera)	14
Figura 2.3 Vía de degradación del 2,4-D (segunda)	15
Figura 2.4 Vía de degradación de atrazina (primera)	18
Figura 2.5 Vía de degradación de atrazina (segunda)	19
Figura 3.1 Localización geográfica del área de estudio	23
Figura 4.1 Diagrama de flujo para evaluar la adsorción de herbicidas en el suelo	28
Figura 4.2 Isoterma de Freundlich para 2,4-D en suelo tipo Vertisol; [suelo]=100 g/L	29
Figura 4.3 Isoterma de Freundlich para atrazina en suelo tipo Vertisol; [suelo]=100 g/L	29
Figura 5.1 Procedimiento para la técnica de cuenta en placa	32
Figura 5.2 Diagrama de flujo para la degradación de herbicidas en suelo suspendido	35
Figura 5.3 Cinética de degradación de 2,4-D en suelo tipo Vertisol; [suelo]=100 g/L;	
[2,4-D] = 0.1 mg/L = 1.0 mg/kg	36
Figura 5.4 Cinética de degradación de atrazina en suelo tipo Vertisol; [suelo]=100 g/L;	
[atrazina] = 0.1 mg/L = 1.0 mg/kg	37
Figura 5.5 Cinética de degradación de atrazina en suelo tipo Vertisol; [suelo]=100 g/L;	
[atrazina] = 1 mg/L = 10.0 mg/kg	37
Figura 5.6 Diagrama de flujo para la degradación de herbicidas en suelo húmedo	39
Figura 5.7 Cinética de degradación de 2,4-D en suelo húmedo, [2,4-D] = 1.0 mg/kg,	
24 % de humedad	40
Figura 5.8 Cinética de degradación de atrazina en suelo húmedo, [atrazina]	
= 1.0 mg/kg, 24 % de humedad	41
Figura 5.9 Degradación de atrazina en suelo húmedo, [atrazina] = 10.0 mg/kg, 24 % de	
humedad	42
Figura 6.1 Dimensiones de las columnas utilizadas en los experimentos de migración	
de agroquímicos en suelos	44
Figura 6.2 Metodología para la compactación del suelo	48

Figura 6.3 Permeámetro de carga constante	50
Figura 6.4 Relación entre la energía de compactación y la conductividad hidráulica	52
Figura 6.5 Metodología para evaluar la migración de contaminantes en columnas de	
suelo	53
Figura 6.6 Transporte de nitratos en el suelo Vertisol [NO ₃]= 21 mg ≈33.94 kg/ha;	
$K = 5 \times 10^6 \text{ m/s}$	57
Figura 6.7 Transporte de 2,4-D en el suelo Vertisol [2,4-D]= 1.27 mg ≈ 2 kg/ha;	
$K = 5 \times 10^{-6} \text{ m/s}$	58
Figura 6.8 Migración de atrazina en suelo Vertisol; [atrazina]= 0.20 mg/columna	
= 0.314 kg/ha, con microorganismos; $K = 5 \times 10^{-6}$ m/s	59
Figura 7.1 Calibración del modelo de transporte de 2,4-D en columnas de suelo;	
D=0.77 cm ² /min	62
Figura 7.2 Calibración del modelo de transporte de atrazina en columnas de suelo;	
D=2.5 cm ² /min	63
Figura 7.3 Modelación de la migración de 2,4-D hacia el manto freático, con influencia	
de poca lluvia (0.5 mm/día)	67
Figura 7.4 Modelación de la migración de 2,4-D hacia el manto freático, con influencia	
de lluvia promedio (6 mm/día)	68
Figura 7.5 Modelación de la migración de 2,4-D hacia el manto freático, con influencia	
de lluvias fuertes (125 mm/dia)	69
Figura 7.6 Modelación de la migración de atrazina hacia el manto freático, con	
influencia de poca lluvia (0.5 mm/dia)	70
Figura 7.7 Modelación de la migración de atrazina hacia el manto freático, con	
influencia de lluvia promedio (6 mm/dia)	71
Figura 7.8 Modelación de la migración de atrazina hacia el manto freático, con	
influencia de lluvias fuertes (125 mm/día)	72

INDICE TABLAS

Tabla	Pag.
Tabla 2.1 Velocidades de degradación y constantes de adsorción de plaguicidas en	8
suelo	
Tabla 2.2 Dosis letales de la atrazina y sus metabolitos	20
Tabla 2.3 Prohibición/restricción del uso de 2,4-D y atrazina en la agricultura en	
varios países	22
Tabla 4.1 Diseño experimental para evaluación de la adsorción de 2,4-D	27
Tabla 4.2 Diseño experimental para evaluación de la adsorción de atrazina	27
Tabla 5.1 Resultados del conteo en placa	32
Tabla 6.1 Concentración de agroquímicos agregados a las columnas de suelo	46
Tabla 6.2 Caracterización de muestras de suelo del módulo experimental del Colegio	
de Postgraduados en Cárdenas, Tab.	47
Tabla 6.3 Cálculo de energías de compactación	49
Tabla 6.4 Descripción de las condiciones analítica utilizadas en los experimentos en	
columnas	54
Tabla 7.1 Coeficientes de dispersión calculados para 2,4-D con diferentes	
precipitaciones pluviales	64
Tabla 7.2 Coeficientes de dispersión calculados para atrazina con diferentes	
precipitaciones pluviales	64
Tabla 7.3 Límites de concentración de 2,4-D y atrazina establecidos por la	
Organización Mundial de la Salud (OMS) para agua de consumo humano	65
Tabla 7.4 Parámetros utilizados en la modelación para 2,4-D y atrazina	66

NOTACIÓN

0.001020: Factor de conversión [kpa/(kg/cm²)]

2,4-D: ácido 2,4-diclorofenoxi-acético

A_c: Área de la columna (cm²)

A: Área transversal de la muestra (cm² o m² según se indica)

C: Contaminante

C: Concentración, (g/ml)

CAe: Concentración de A en la fase líquida, g/L

C_c: Concentración del contaminante en la fase líquida (mg/L)

D_d: Coeficiente de difusión, (cm²/seg)

D: Coeficiente de dispersión (cm²/min)

D_m: Difusión molecular, m²/s

Ec: Energía de compactación (kg • cm/cm³)

F_m: Flujo de masa del soluto, (g/ cm² •seg)

h_p: Altura del pistón (cm)

h: Profundidad del suelo (cm)

i: Gradiente hidráulico (cm/cm o m/m según se indica)

K: Conductividad hidráulica (cm/s o m/s según se indica)

K₁: Velocidad de biodegradación (1/min)

k_d: Coeficiente de adsorción, L/g

k₀w: Contante de adsorción Octanol-agua

m: Masa de la fase sólida, g

n : No. de capas

N : No. de golpes

n: Coeficiente empírico o parámetro de ajuste, adimensional

n_p: Porosidad del medio (cm³/cm³)

Pka: Constante de disociación de un ácido

pH: Potencial de hidrógeno

Q_s: Flujo de entrada a la columna (cm³/min)

- Q: Gasto que pasa a través de la muestra (cm³/s o m³/s según el caso)
- S: Concentración en la fase sólida (mg/mg)
- S: es la concentración del compuesto orgánico, que va desde la concentración inicial (Ao)

hasta la concentración en un tiempo determinado (A), g/l

t: tiempo, d

t_{1/2}: Vida media

v : Velocidad de poro (cm/min)

V: Volumen de la muestra (cm3)

V: Velocidad de poro (cm/min)

V: velocidad de poro (cm/min)

v: velocidad de poro (m/min)

v: Velocidad de poro en dirección z, m/s

w: Peso del pistón (kg)

x: Distancia que recorre el contaminante (cm)

x: Distancia que recorre el contaminante (m)

x: Longitud en la dirección del movimiento, (cm)

X_A: Masa de A adsorbida por la fase sólida, g

a: constante de dispersividad (cm)

a: Dispersividad, m

δ_m: Densidad del suelo (kg/cm³)

 θ : Porosidad (m³/m³)

ρ_b: Densidad del suelo (mg/L)

σ_{co}: Presión de confinamiento (kpa)

RESUMEN

El 2,4-D y la atrazina son herbicidas comunmente empleados en cultivos de maíz, sorgo, frijol, soya, caña de azúcar, piña, plátano, etc., estos compuestos son altamente tóxicos y pueden representar un riesgo de contaminación para el medio ambiente.

Considerando lo anterior, el objetivo principal de la presente investigación es determinar la influencia de la biodegradación en el transporte de los herbicidas 2,4-D y atrazina en un suelo tropical. El trabajo consta de dos etapas una experimental y otra de modelación matemática.

En la primera etapa se determinaron coeficientes de adsorción, cinéticas de biodegradación y coeficientes de disperción para los herbicidas en suelo. Los datos obtenidos experimentalmente se utilizaron en un modelo matemático de transporte de plaguicidas en suelos (PESTAN), con el fin de evaluar la influencia que tiene la biodegradación en la migración de 2,4-D y atrazina en suelo tropical, bajo diferentes condiciones de precipitación pluvial (poca lluvia, lluvia promedio y lluvia fuerte).

Los resultados obtenidos reflejaron que el 2,4-D fue menos resistente a la biodegradación microbiológica que la atrazina. Por tanto, considerando los experimentos en el laboratorio y la modelación realizada, se establece que la biodegradación influye fuertemente en la migración de los herbicidas (2,4-D y atrazina) en suelo y es un factor que puede evitar la contaminación de las aguas subterránea.

La modelación matemática realizada demostró que la biodegradación es un factor importante para la reducción de la concentración de herbicidas en el suelo y, por lo tanto, de la disminución de riesgos de infiltración al agua subterránea.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Aspectos Generales

El aumento constante de la población en México ha generado la necesidad de una mayor producción de alimentos, la cual debe ser intensiva y eficiente. En muchas ocasiones los cultivos son afectados por diversas plagas, que son erradicadas con plaguicidas también llamados plaguicidas (Colegio de posgraduados, 1997). Asimismo, los plaguicidas han tenido una función muy importante en el control de enfermedades transmisibles como el paludismo, dengue, etc., y han influido en el desarrollo agrícola, ya que los insectos, las malas hierbas y otras plagas compiten con los cultivos por factores limitantes como espacio, luz, humedad y nutrientes.

Entre los plaguicidas se tienen los herbicidas, compuestos que sirven para eliminar las malas hierbas en los cultivos. De estos, los grupos más importantes por su amplio uso en la agricultura y elevado riesgo para la salud pública, son los derivados fenoxiacéticos, triazínicos y bipiridílicos (Albert, 1990). Plaguicidas como la atrazina (tríazinico) y 2,4-D (fenoxiacéticos) son herbicidas ampliamente usados en la agricultura para el control de hierbas en cultivos de cereales, pastos y frutas entre los cuales están: maiz, sorgo, frijol, soya, caña de azúcar, piña, plátano, etc. (Worthing y Hance, 1991).

En México una de las regiones con mayor potencial agrícola está localizada en el sureste del país, donde se cuenta con: plátano, piña, cacao, caña de azúcar, maíz y sorgo entre otros (SAGAR, 1999). El presente estudio se llevó a cabo en esta región, específicamente en el campo experimental perteneciente al Colegio de Posgraduados (CP), en "El Trapecio" Cárdenas, Tab. La zona de estudio cuenta con un clima cálido húmedo tropical y suelos catalogados como Vertisoles y Fluvioles (Colegio de posgraduados, 1999).

Al considerar que el 2,4-D y la atrazina son compuestos tóxicos que pueden contaminar el manto freático y por tanto estar presentes en aguas para consumo humano, se decidió estudiar la resistencia de estos herbicidas a la biodegradación, así como su movilidad en el suelo de Tabasco; para así definir su persistencia.

En el laboratorio, se determinaron los coeficientes de adsorción, biodegradación, dispersión de los herbicidas en el suelo, así como su infiltración en columnas de suelo. Los

coeficientes obtenidos se alimentaron a un modelo matemático, en el cual, se simularon diferentes escenarios ambientales y determinando así la influencia de la biodegradación en el transporte de estos herbicidas. Con estos resultados se evaluó el riesgo que representa el uso de 2,4-D y atrazina en suelos tropicales.

1.2 Justificación

El vertido de plaguicidas a los suelos puede ocasionar la contaminación del agua, tanto superficial como subterránea, que muchas veces se utiliza como fuente de abastecimiento para la población, originando problemas no sólo de tipo ambiental sino también de salud pública. Es necesario que en México se desarrollen metodologías y técnicas que permitan evaluar el riesgo de contaminación que representa los contaminantes vertidos en los suelos a los cuerpos de agua. El presente trabajo permitirá conocer la influencia de la biodegradación sobre la persistencia y migración de 2,4-D y atrazina en suelo tropical y así contribuir a la evaluación de riesgos de contaminación del agua subterránea por el uso de estos herbicidas en suelos agrícolas.

1.3 Hipótesis

La atrazina y el 2,4-D por su persistencia y resistencia a la biodegradación y su movilidad en el suelo representan un riesgo de contaminación para los mantos freáticos.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Determinar la influencia de la biodegradación en el transporte de los herbicidas 2,4-D y atrazina en un suelo tropical.

1.4.2 Objetivos específicos

- Determinar el coeficiente de adsorción de los herbicidas en el suelo.
- Determinar la cinética de degradación de los herbicidas en el suelo.
- Determinar la atenuación natural (transporte y biodegradación) de herbicidas en columnas de suelo.
- A través de la modelación comparar el transporte del 2,4-D y atrazina con y sin la influencia de la biodegradación para diferentes escenarios ambientales.

CAPITULO 2. ANTECEDENTES

2.1 Uso de plaguicidas en México

En la actualidad algunas áreas agrícolas son improductivas debido a la erosión y salinidad de los suelos (Borlaug y Dowswell, 1994), por lo cual es necesario que la producción de alimentos se incremente en las zonas productivas. Esto implica el uso de agroquímicos para favorecer el crecimiento de las plantas, el control de plagas y malas hierbas que afectan y compiten con los cultivos por factores limitantes, lo anterior tiene como consecuencia el incremento de estos productos agricolas en el país.

En 1997 se vendieron 19 mil toneladas de plaguicidas en México incrementándose a 23 mil toneladas en 1999 con un aumento del 21 %, con una producción agrícola del 28' 828, 310 y 29'294,600 toneladas en estos años respectivamente (INEGI, 2001) Se calcula que alrededor del 65 % del consumo de plaguicidas en México se aplica a cultivos de maíz, sorgo, caña de azúcar, arroz, hortalizas y pastos (CICOPLAFEST, 1998). El aumento del uso de herbicidas ha tenido como consecuencia la perdida de zonas agrícolas productivas por factores como la erosión y salinidad, y aunque estos dos factores siempre han existido, en la actualidad la agricultura intensiva y eficiente los han acelerado y ha originado que algunas zonas agrícolas sean improductivas (Szabolcs, 1994).

En 1987 se creó la Comisión Intersecretarial para el COntrol del Proceso y uso de PLAguicidas, FErtilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST), con el fin de regular y controlar el uso de estos compuestos. Los únicos plaguicidas (plaguicidas) cuya importación, comercialización y uso están permitidos en México, son los que se han registrado por esta comisión.

2.2 Contaminación del suelo y agua

La contaminación se define como la presencia en el ambiente de uno o más contaminantes, los cuales al incorporarse al medio ambiente modifica su composición y condición natural (Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, 1997). Los contaminantes son aquellas sustancias que añadidas en cantidades suficientes, causan efectos adversos sobre el ser humano, la vegetación, los animales o los materiales. Tales sustancias pueden

ser sólidas, líquidas, gases, o mezclas de estas formas. La mayor parte del suelo contaminado se debe a la acción de distintos contaminantes y no a una sola sustancia.

Así, por ejemplo, el suelo puede ser contaminado por plaguicidas, fertilizantes, equivocadas prácticas de corrección de suelos, basuras, lluvias ácidas, residuos industriales, etc. Todas esas sustancias adicionadas al suelo, cambian sus propiedades físicas y químicas, desmejorándolo, degradándolo y haciéndolo improductivo.

La contaminación del suelo puede provocar la contaminación de cuerpos de agua superficiales y subterráneos, esto debido, a la escorrentía e infiltración de contaminantes a través del suelo.

2.3 Factores que afectan el transporte de contaminantes

El transporte de contaminantes en suelos es afectado por varios factores que ocurren en el medio. Entre otros, se pueden mencionar los siguientes procesos: advección, dispersión, adsorción, volatilización y biotransformación. En la figura 2.1 se muestra un esquema de los factores que afectan el transporte de contaminantes en suelo.

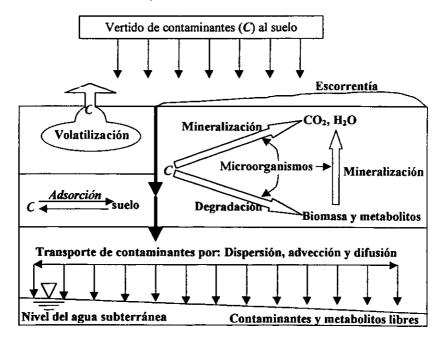


Figura 2.1 Factores que afectan el transporte de contaminantes

Información sobre la capacidad de lixiviación, adsorción/desorción, degradación y volatilidad de los herbicidas, la cual ayuda a identificar las formas de transporte y el destino de un herbicida en el ambiente, entre otros. Esta información, a su vez, es utilizada para evaluar los riesgos relacionados con la contaminación de alimentos, salud humana y la contaminación al medio ambiente que a veces resulta en la pérdida de suelos utilizables, de fuentes de agua para consumo humano y ecosistemas intactos.

2.3.1 Adsorción

La adsorción es un mecanismo de atenuación ampliamente reconocido, que se origina en las interacciones fisicoquímicas de los solutos hidrofóbicos e hidrofílicos con superficies mineralógicas o con la materia orgánica en los sedimentos y suelos.

La adsorción se ve afectada por varios factores, de los cuales, los más importantes son las propiedades del compuesto contaminante (por ejemplo, estructura molecular, carga, polaridad, Contante de adsorción Octanol-agua (k_{ow}) y solubilidad en agua) y las propiedades del suelo (por ejemplo, contenido de arcillas y materia orgánica, pH y humedad). Por lo general, un aumento de temperatura se traduce en una menor adsorción del contaminante por parte del suelo (Dupont et al., 1988).

Una fuerte adsorción de los compuestos orgánicos que se produzca en la matriz o una penetración de los mismos a los microporos donde los gradientes de difusión molecular son pequeños, provoca que los contaminantes estén menos disponibles para los microorganismos a cargo de la biodegradación (McCarty, 1991). Por tanto, la adsorción tiene influencia en los procesos de lixiviación y biodegradación de agroquímicos.

Cuando los compuestos se adsorben al suelo, los procesos de lixiviación y de biodegradación se vuelven más lentos y el compuesto se acumula en los estratos superiores del suelo, disminuyendo el riesgo de lixiviación al manto freático, pero aumentando los riesgos de contacto directo por personas y animales, transporte de partículas de contaminante en el aire y aumento de la vida media. Si por el contrario, la adsorción de los compuestos orgánicos es mínima, el riesgo de contaminar el manto freático puede incrementar, porque la lixiviación ocurre en forma más rápida. Sin embargo, bajo estas condiciones la vida media de los contaminantes en más corta.

El modelo más frecuentemente empleado para la adsorción en el equilibrio de un compuesto a partir de una solución, es la isoterma de Freundlich (Ecuación 2.1), obtenida empíricamente:

$$\frac{\mathbf{X}_{\mathbf{A}}}{\mathbf{m}} = \mathbf{K}_{\mathbf{p}} \mathbf{C}_{\mathbf{A}_{\mathbf{a}}}^{\mathbf{V}_{\mathbf{q}}}$$
 Ec. 2.1

Donde

XA: Masa de A adsorbida por la fase sólida, g

m: Masa de la fase sólida, g

k_d: Coeficiente de adsorción, L/g

CAe: Concentración de A en la fase liquida, g/L

n: Coeficiente empírico o parámetro de ajuste, adimensional

El coeficiente de adsorción (k_d) caracteriza el equilibrio de adsorción e indica la afinidad del contaminante por el adsorbente. El inverso del coeficiente empírico (n) esta relacionada con la cantidad de lugares de adsorción del sólido y se interpreta como la capacidad de adsorción del suelo (Swartjes *et al.*, 1991)

Existen otros modelos para representar la adsorción como son las de Langmuir y BET.

2.3.2 Biodegradación

La biodegradación es el proceso por el cual los microorganismos degradan compuestos orgánicos naturales o sintéticos. Los compuestos orgánicos son fuentes carbono, nitrógeno y energía para los microorganismos, por lo anterior convierten estos compuestos en otros más simples y por último en CO₂, CH₄ y H₂O. Debido a que los microorganismos se desarrollan en presencia y ausencia de oxígeno, la biodegradación puede ser aerobia o anaerobia respectivamente.

La degradación aerobia es un proceso de oxidación catalítica donde los microorganismos tienen como último aceptor de electrones el oxigeno, en estas condiciones pueden degradar los compuestos orgánicos a productos tales como: H₂O, NO₃, SO₄ y CO₂.

La degradación anaerobia es un proceso de reducción catalítica en el que los microorganismos utilizan como ultimo aceptor de electrones compuestos tales como: NO₃, SO₄, CO₂, etc. La degradación anaerobia produce compuestos tales como: CH₄, NH₃, H₂S.

La degradación en presencia de oxígeno (aerobia) es más rápida que la degradación en ausencia de oxígeno (anaerobia).

La biodegradación cambia la estructura molecular de los compuestos orgánicos y el grado de transformación determina si se lleva a cabo una degradación o mineralización.

La degradación se refiere a la descomposición de un compuesto orgánico a otras moléculas orgánicas más sencillas. Por otro lado, la mineralización es la descomposición de los compuestos orgánicos a inorgánicos, tales como: H₂O, CH₄, CO₂ etc.

Para que la biodegradación se efectué se deben reunir algunas condiciones (Alexander, 1994):

- Los microorganismos deben tener las enzimas necesarias para metabolizar los compuestos.
- La población de microorganismos debe estar presente donde se encuentre el compuesto químico.
- El compuesto debe estar disponible.
- Deben existir las condiciones adecuadas (pH, temperatura, etc.) para el crecimiento microbiano.

La cinética de degradación de los plaguicidas se ve afectada por los siguientes factores:

- Adaptación. La actividad microbiana es afectada por las condiciones químicas y físicas del medio ambiente, tales como: Temperatura, pH, disponibilidad de agua y oxígeno, la fase de adaptación de los microorganismos a las condiciones ambientales puede durar horas o varios meses, La fase de adaptación termina cuando inicia la biodegradación.
- La temperatura. Está afecta directamente la degradación de los contaminantes, ya que en climas templado la degradación generalmente es más lenta que en climas tropicales.
- 3) Disponibilidad de agua. La disponibilidad de agua en suelo se cuantifica como la "capacidad de campo" el cual es la máxima cantidad de agua, que puede contener el

suelo sin que haya escurrimientos, la disponibilidad de agua en suelo para que la actividad microbiana en condiciones aeróbicas sea optima esta entre 50 y 70 % de la capacidad de campo. Un alto contenido de agua que sobrepase los valores antes mencionados repercute en una baja transferencia y disponibilidad de oxígeno

- 4) Potencia redox. La degradación de compuestos orgánicos se lleva a cabo por reacciones de oxido-reducción. La capacidad de los microorganismos para llevar a cabo estas reacciones depende de las condiciones de oxido reducción en el ambiente. Un alto potencial redox favorece las reacciones de oxidación por el alto contenido de oxigeno (condiciones aerobias), en cambio valores pequeños del potencial favorece las reacciones de reducción (condiciones anaerobias).
- 5) La estructura molecular del plaguicidas. Tiene mucha importancia en cuanto a la cinética de degradación. Este efecto está relacionado por ejemplo, con la adsorción de los plaguicidas en el suelo. Fomsgaard (1995) hizo una recopilación de las constantes de adsorción y biodegradación de diferentes plaguicidas para ver el efecto de la adsorción sobre la biodegradación de estos compuestos (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Velocidades de degradación y constantes de adsorción de plaguicidas en suelo

Plaguicidas	Constante de adsorción ka (L/kg)	Vidas medias
Maleinhidrazida	0.4	2-4 meses
2,4-D	0.8	2-4 meses
Atrazina	1.7	0.5 - 1.5 años
Lindano	25	3 - 10 años
DDT	130000	4 –30 años

En los datos anteriores se puede observar que el DDT tiene una constante de adsorción muy alta y por consecuencia una vida media muy larga.

6) Profundidad en el suelo. A mayores profundidades en el suelo la degradación aerobia es más lenta, ya que disminuye la concentración de oxígeno, predominando la degradación de tipo anaerobio, estudios realizados. Por Kruger (1993) muestran diferencias significativas en velocidades de degradación de atrazina para diferentes profundidades en el suelo. Las velocidades encontradas fueron de 0.017 d^{-1} (Vida media = 41 d) para profundidades entre 0 y 30 cm y de 0.003 d^{-1} (Vida media = 231 d) para profundidades entre 90 y 120 cm.

La fase de biodegradación en la cinética se basa en una ecuación de primer orden, la cual se representa como:

$$\int_{S_a}^{S} \frac{dS}{S} = -k_1 \int_{0}^{t} dt$$
 Ec. 2.2

Donde

S: Es la concentración del compuesto orgánico, que va desde la concentración inicial (Ao) hasta la concentración en un tiempo determinado (A), g/l

K₁: Velocidad de biodegradación, d⁻¹

t: Tiempo, d

2.3.3 Transporte de plaguicidas en suelo

Los plaguicidas descargados al medio ambiente como resultado de los procesos industriales, agrícolas y eliminación de residuos, pocas veces permanecen en el punto de vertido sin sufrir transformación alguna. Existen mecanismos de transporte de solutos que influyen en su migración por el suelo hacia el agua subterránea, los cuales son:

- 1) Advección
- 2) Difusión molecular
- 3) Dispersión

A continuación se da una breve explicación de cada uno de los mecanismos que intervienen en el transporte de plaguicidas en suelo.

2.3.3.1 Transporte por Advección

Los plaguicidas disueltos que no interactúan con el medio poroso son transportados por el agua a una velocidad igual a la de infiltración; este proceso se llama transporte advectivo o convectivo. La cantidad de plaguicida transportado es función de su concentración en el

agua, así como de la cantidad de agua que fluye a través del medio poroso, la cual a su vez depende del suministro de agua al suelo ya sea por eventos de lluvia o riego.

Las velocidades en un medio poroso se pueden representar mediante la ley de Darcy:

$$Q = k \bullet i \bullet A \qquad Ec. 2.3$$

Donde

O: Gasto que pasa a través de la muestra, (m³/s)

K: Conductividad hidráulica, (m/s)

A: Area transversal de la muestra, (m²)

i: Gradiente hidráulico, (m/m)

Asimismo, la conductividad hidráulica depende de las propiedades de medio poroso, en particular de la granulometría, compactación y de las propiedades del fluido (densidad y viscosidad). Los valores de K oscilan entre 10⁻³m/s en arenas gruesas y 10⁻¹⁰ m/s para arcillas

2.3.3.2 Transporte por Difusión molecular

Los plaguicidas disueltos en agua se transportan sin flujo de mayor a menor concentración en un medio. Este proceso se denomina difusión molecular. La difusión se presenta mientras exista un gradiente de concentración, aún cuando el fluido no esté en movimiento.

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

$$\mathbf{F}_{\mathbf{m}} = -\mathbf{D} \left(\frac{\mathbf{dC}}{\mathbf{dx}} \right)$$
 Ec. 2.4

Donde

F_m: Flujo de masa del soluto, (g/ cm² •s)

D_d: Coeficiente de difusión, (cm²/s)

C: Concentración, (g/mL)

x: Longitud en la dirección del movimiento, (cm)

2.3.3.3. Transporte por Dispersión

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

- 1. La fricción del fluido en las paredes de los poros. El fluido se moverá más rápido en la parte central de los canales formados por los poros que en la pared de estos canales.
- Longitud en el recorrido: Algunas moléculas del contaminante se infiltrarán por trayectorias en el medio poroso más largas mientras que otras moléculas migrarán por trayectorias más cortas.
- 3. Tamaño de poro: Algunos poros son más grandes que otros, lo cual permite que los contaminantes migren más rápido en los macroporos que en los microporos.

El coeficiente de dispersión (D) se expresa con la siguiente ecuación (Bear y Bachmat, 1991).

$$D=\alpha v+D_m$$

Ec. 2.5

Donde

α: Dispersividad, m

v: Velocidad de poro en dirección z, m/s

D_m: Difusión molecular, m²/s

2.4 Herbicidas

Los herbicidas son sustancias que se usan con el fin de controlar el crecimiento de las malezas o hierbas en cultivos. Los herbicidas orgánicos se empezaron a utilizar con el fin de combatir selectivamente a las hierbas indeseables y lograr que las sustancias empleadas no afectaran a los cultivos. La síntesis de agentes químicos orgánicos para la destrucción de plantas indeseables comienza esencialmente en Francia en 1933, con la introducción del 2,4-dinitro-o-cresol. Este producto es un herbicida selectivo de contacto.

En los últimos años se ha incrementado notablemente la producción y el uso de los herbicidas orgánicos y cada vez son menos los agricultores que utilizan otros métodos de control de malezas. Entre los grupos de herbicidas más importantes por su amplio uso en la agricultura y por su elevado riesgo para la salud de la población, sobre todo la ocupacionalmente expuesta, destacan los derivados fenoxiacéticos, triazínicos y bipiridílicos (Albert, 1990). Otros grupos de compuestos con actividad herbicida son: los derivados de urea como el diurán y el linurón; del ácido benzoico, como el ciorambén; de los tiocarbámicos, como el EPTC; del uracilo, como el bromacyl; de la anilina, como el alaclor y el trifluralin; del ácido picolínico, como el picioram, y los derivados de la glicina, como el glifosato.

Este trabajo esta enfocado al estudio de factores que influyen en la migración de dos tipos de herbicidas el 2,4-diclorofenoxi-acético (2,4-D, herbicida fenoxiacetico) y atrazina (6-cloro- N^2 etil $-N^4$ isopropil-1,3,5 triazina -2,4- diamina, herbicida triazínico).

2.4.1 2,4-diclorofenoxi-acético

El descubrimiento de la actividad herbicida del 2,4-D en 1944 fue uno de los acontecimientos más significativos en la historia de los herbicidas orgánicos sintéticos. El 2,4-D al igual que el 2,4,5-tricloror-fenoxiacético (2,4,5-T) son los compuestos más representativos del grupo de herbicidas fenoxiacéticos (Albert, 1990).

El nombre común es 2,4-D (BSI, E-ISO, WSSA); 2,4-PA (JMAF) y el nombre químico (IUPAC) ácido 2,4-diclorofenoxi-acético. El potente efecto de las sales de este herbicida fenoxiacético sistémico sobre el crecimiento de las plantas fue descrito por primera vez por Zimmerman y Hitchcock (1942).

El 2,4-D se absorbe por los tejidos y se transporta por la sabia de la hierba a una velocidad de 10 a100 cm/h, de esta forma llega a los sitios en los que el consumo de nutrimentos por la planta es mayor y es ahí donde ejerce su acción sistemica. Su eficacia es óptima cuando la planta está en crecimiento. El 2,4-D aplicado a las plantas sensibles a este compuesto tiene los siguientes daños: curvatura, deformación, adelgazamiento y marchitez de la hoja y tallos; el crecimiento se detiene, la planta se pone amarilla y muere. Este compuesto es

ampliamente usado en el control de malezas en cereales con una dosis de aplicación entre 0.28-2.3 kg/ha (Worthing y Hance, 1991), La actividad residual del 2,4-D en suelo es limitada a aproximadamente seis semanas (Hartley y Kidd, 1987).

2.4.1.1 Propiedades fisicoquímicas del 2.4-D

- Polvo incoloro.
- Punto de fusión: 140.5 °C.
- > Presión de vapor: 4.7 mmHg a 20 °C.
- ➤ Solubilidad a 25°C: 620 mg/L en agua.
- Es un ácido fuerte, pK_a = 2.64 a 20°C.

2.4.1.2 Degradación de 2,4-D

Se han reportado diferentes velocidades de degradación para 2,4-D, por ejemplo Liu, et al. en 1987 reportaron vidas medias (t_{1/2}) para la degradación de 2,4-D en suelos bajos condiciones aerobias ($t_{1/2}$ = 1.8-3.1 días) y anaerobias ($t_{1/2}$ = 69-135). Asimismo, Jury et al. (1987) reportaron una vida media de 15 días, la diferencia entre los datos obtenidos por diferentes autores se debe a las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo los experimentos de degradación, por tanto la velocidad de degradación de 2,4-D puede variar dependiendo el tipo de suelo, la presencia de otras fuentes de carbono, actividad microbiana, capacidad de degradación de los microorganismos, temperatura experimental, etc. En las figuras 2.2 y 2.3 se presentan las diferentes vías de degradación de 2,4-D (Young et al., 2000).

2.4.1.3Toxicología

La toxicidad de un compuesto se puede representar por la DL₅₀, que es la dosis necesaria para que el 50 % de una población de especie animal sea envenenada y muera. En 1991, Worthing editó un manual sobre plaguicidas, en donde se presenta una revisión amplia de las propiedades tóxicas de algunos plaguicidas. En este libro se hace referencia a la dosis letal del 2,4-D, en el cual el 50 % de la población (DL50) en ratas, es de 375 mg 2,4-D/kg de tejido vivo, 666-805 mg 2,4-D-sodio/kg y 700 mg 2,4-D-isopropilo/kg.

Figura 2.2 Vía de degradación del 2,4-D (primera)

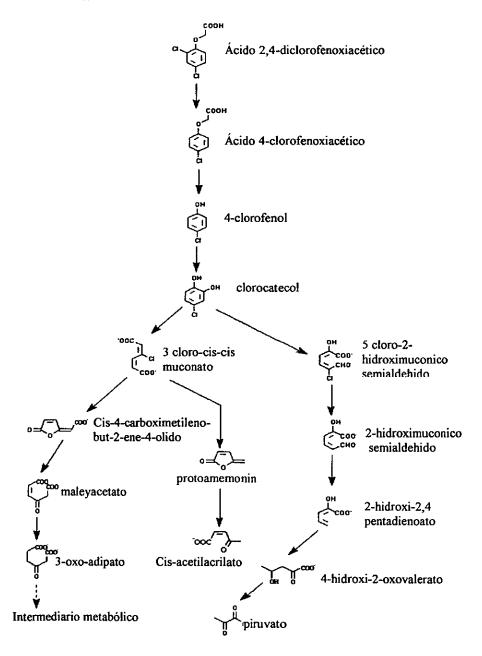


Figura 2.3 Vía de degradación del 2,4-D (segunda)

2.4.1.4 Efectos sobre la salud

El Observatorio Latinoamericano de Conflictos Ambientales en Chile en el 1998, investigó y realizó una recopilación de los efectos agudos y crónicos del 2,4-D sobre la salud, entre los cuales se encuentran:

Efectos agudos: vómito, diarrea, debilidad, sudoración, pérdida de la visión, de memoria y concentración y dermatitis. Causa neurotoxicidad e irritación gastrointestinal y es tóxico para higado y riñones, además de que en elevadas dosis el 2,4-D puede causar la muerte por fibrilación ventricular.

Efectos crónicos: acumulación en tejido adiposo e inhibición de la función inmunológica del timo. Es un depresor y provoca cambios conductuales en ratas. Estudios de laboratorio han descubierto efectos mutagénicos en microorganismos, plantas, células humanas y animales y en animales de experimentación. Es un posible teratogénico y fetotóxico y considerado como un alterador del sistema endocrino y reproductor; es asociado a problemas de fertilidad masculina; disminuye el número de esperma y su movilidad, aumenta la cantidad de esperma anormal en granjeros expuestos, inhibe la sintesis de DNA (material genético) en testículos de ratas.

2.4.1.5 Efectos Ambientales

Las propiedades fisicoquímicas de los derivados fenoxiacéticos determinan comportamiento ambiental. El 2,4-D y sus sales inhiben el crecimiento y la fijación de nitrógeno en algunas algas azul-verdes que son la fuente de nitrógeno más importante en los suelos, este problema es menor con el uso de formulaciones a base de aminas (Albert, 1990). Los esteres de 2,4-D son más tóxicos que los ácidos y las sales, por tanto, los ésteres derivados del 2,4-D representan un mayor riesgo para los peces, en particular para las formas juveniles; por esto no deben emplearse para el control de malezas acuáticas, ni en aplicaciones terrestres que tengan el potencial de afectar a los sistemas acuáticos, por ejemplo, en las orillas de ríos y lagos (WHO, 1989).

2.4.2 Atrazina

La atrazina es uno de los compuestos más utilizados del grupo de los herbicidas triazínicos; se derivan de la 2,4,6-s-triazina. Por su constitución química la atrazina pertenece al grupo de los herbicidas triazínicos organoclorado.

La atrazina es un herbicida pre y post-emergente. Actúa como inhibidor de la fotosíntesis y depresor de los procesos de germinación, tanto en zacate como en maleza de hoja ancha. Su primer efecto en la interferencia con la biosíntesis de los carotenos; los síntomas en la planta incluyen clorosis, tono amarillento y muerte. Es ampliamente usado para el control selectivo de malezas principalmente en cultivos de maíz y caña de azúcar, cultivos resistentes a estos herbicidas pues contienen una enzima destoxificante que los transforman por hidrólisis para dar productos de degradación sin propiedades herbicidas.

El nombre comercial de la atrazina es Gesaprim y su nombre químico según la IUPAC es 6-cloro-N²-etil-N⁴-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina; el ingrediente activo de la atrazina es 2-cloro-4-etilamina-6-isopropilamina-s-triazina.

2.4.2.1 Propiedades fisicas de la atrazina

- Es un polvo opaco ó sólido blanco cristalino.
- ➤ Los puntos de fusión son de 171-177 °C.
- > Presión de vapor: 3.0 x 10⁻⁷ mm Hg a 20°C, 1.4 x 10⁻⁶ mmHg a 30 °C.
- Solubilidad: 33 mg/L en agua a 25°C.
- pKa: 1.62 a 20°C, 1.70 a 21°C.

2.4.2.2 Degradación de atrazina

Estudios realizados en los ochentas han demostrado que la degradación microbiana es el principal mecanismos de disipación de la atrazina en el ambiente (Esser et al., 1985), otros autores consideran que la atrazina es un compuesto recalcitrante (Kaufman y Kearney, 1980). Se han encontrado vidas medias para la atrazina en suelos, que van desde 53 a 113 días (Burkhard y Guth, 1987), la gran diferencia entre las vidas medias reportadas se debe a que condiciones experimentales son diferentes y estas condiciones influyen fuertemente en

la degradación de los plaguicidas. En las figuras 2.4 y 2.5 se muestran las vías de degradación de la atrazina (Yuemo et al., 2000).

Figura 2.4 Vía de degradación de atrazina (primera)

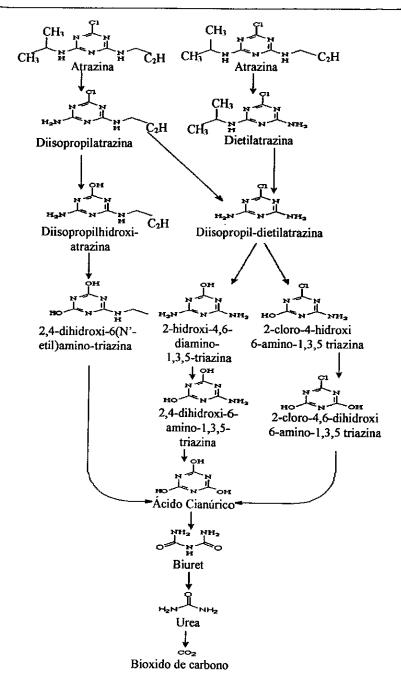


Figura 2.5 Vía de degradación de atrazina (segunda)

2.4.2.3 Toxicologia

Los estudios realizados para la atrazina y sus metabolitos tienen importancia por la toxicidad de estos compuestos. La toxicidad de un compuesto se representa por la DL₅₀, que es la dosis necesaria para que el 50 % de una población de especie animal sea envenenada y muera. En la tabla 2.2 se presentan los valores de DL₅₀ de atrazina y sus metabolitos en ratas.

Tabla 2.2 Dosis letales de la atrazina y sus metabolitos

Dosis letal (DL ₅₀)	atrazina	desisopropil- atrazina	Hidroxi- atrazina	Desetil- atrazina
mg de contaminante / kg de rata	1869-3080 *	No disponible**	1750**	1750**

^{*} Worthing 1991

2.4.2.4 Efectos sobre la salud

Efectos agudos: Irritación severa de ojos.

Efectos crónicos: Altamente tóxico. Estudios de laboratorio han demostrado que la atrazina provoca alteraciones en las funciones del corazón, hígado y riñón. Interfiere con el sistema endócrino provocando problemas en la reproducción. Asociado a problemas de fertilidad masculina; en ratas interfiere con el metabolismo de la testosterona (hormona sexual) y apareamiento en ratas. Estudios recientes la relacionan con defectos de nacimiento en humanos (Montgomery, 1997). También provoca cáncer de mamas en ratas hembras y tumores en los testículos en ratas machos y se ha demostrado ser genotóxica en numerosos estudios de laboratorio (California Departament of Food and Agriculture, 1990). Otros estudios revelan un incremento en la incidencia de cáncer de útero en animales y desarrollo de leucemias, limfomas y mesoteliomas (Pinter, 1990). En humanos se asocia con incrementos en la incidencia de tumores de ovarios, cáncer de mamas y limfoma non-Hodking (Weisenburger, 1990). Investigaciones realizadas en Nebraska y Iowa indican que comunidades que usan agua contaminada con atrazina, tienen mayor incidencia de nacimientos de bebés con piernas reducidas y otras malformaciones congénitas (Observatorio Latinoamericano de Conflictos Ambientales, 1998). Considerando los riesgos que implica la exposición a largo plazo a los residuos de las triazinas y sus metabolitos en aguas y

^{**} Chemservice, 1999

alimentos, la EPA clasificó a la atrazina como un plaguicida de uso restringido en los Estados Unidos (Tomas, 1989). En México no existen restricciones ni prohibiciones para su uso.

2.4.2.5 Efectos Ambientales

Por ser un contaminante persistente representa un riesgo de contaminación del medio ambiente, ya que tanto la atrazina como sus metabolitos pueden ser transportados hasta el agua subterránea y contaminar tanto cuerpos de agua subterráneos como superficiales. La EPA en 1986 clasificó a la atrazina como un contaminante que se puede lixiviar facilmente al agua subterránea. Jonnavithula et al. (1992) realizaron un estudio para ver el impacto de la atrazina sobre las poblaciones de fitoplancton y zooplancton (organismos iniciadores de la cadena trófica) en ríos de Canadá y encontraron que la presencia de atrazina en los cuerpos de agua afecta severamente la reproducción de estos organismos. Asimismo se ha encontrado que la atrazina afecta e inhibe el crecimiento de algas verde y cianobacterias (Kross et al., 1992).

2.5 Normatividad

En México se regula la fabricación, formulación e importación de plaguicidas. En la NOM-127-SSA1-1994 se establece un límite máximo permisible (LMP) de 2,4-D en agua para uso y consumo humano de 0.05 mg/L, asimismo la Organización Mundial de la Salud (WHO por sus siglas en inglés) establece un limite para agua de consumo humano de 0.03 mg/L para este herbicida, y recomienda el uso de formulaciones de 2,4-D con sales de amina en concentraciones de 50 mg/L para el control de maleza en cuerpos de agua (WHO, 1989), en México el uso de estas sales de 2,4-D (llamada herbamina) esta autorizada por la CICOPLAFEST para ser usada en el control de malezas acuáticas en agua (Camarena et al., 1999).

La atrazina no cuenta con registro en México ante CICOPLAFEST para su uso en el control de maleza acuática. Aún así no existen prohibiciones de su uso en la agricultura, ni límites para las concentraciones en el agua de consumo humano. Como referencia, el límite que establece la Organización Mundial de la Salud para este herbicida en el agua para consumo humano, es de 0.002 mg/L.

A diferencia con otros países, la aplicación de Gesaprim y de 2,4-D en la agricultura no está prohibida en México. Las principales razones para su prohibición en el extranjero son la

alta toxicidad para humanos en el caso de 2,4-D y la acumulación de atrazina como sustancia recalcitrante (con vida media larga), en el agua. La restricción del uso de estas sustancias en la agricultura en otros países se ha resumido en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Prohibición/restricción del uso de 2,4-D y atrazina en la agricultura en varios países

	2-4 D	Gesaprim (atrazina)
Norteamérica	EUA	EUA
Europa	Suecia	Italia
		Alemania
		Suecia
		Dinamarca
		Países Bajos
		Austria
		Hungria
		Reino Unido
Centro- y Sudamérica	Colombia, Belice	No lo incluye
	Guatemala	
México	No lo incluye	No lo incluye

Observatorio Latinoamericano de Conflictos Ambientales, 1998

CAPÍTULO 3. ZONA DE ESTUDIO

3.1 Localización geográfica

Una de las regiones con mayor potencial agrícola está localizada en el sureste del país. El suelo estudiado representa esta región, específicamente en el campo experimental perteneciente al Colegio de Postgraduados (CP), en "El Trapecio", Cárdenas, Tab. (Figura 3.1). En 1992, la Comisión Nacional del Agua, a través del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua y con la participación del Colegio de Postgraduados, construyó un módulo de drenaje parcelario sub-superficial entubado en 60 hectáreas dentro de este campo. La evaluación del módulo de drenaje fue iniciada en 1992 mediante el establecimiento de cultivos de caña de azúcar, maíz, sorgo y hortalizas, en el módulo se han desarrollado trabajos de drenaje subterráneo y evaluación agronómica.

Geográficamente este campo se localiza en los 17° 49'de Latitud Norte y 93° 23' de Longitud Oeste dentro del área del Plan Chontalpa.

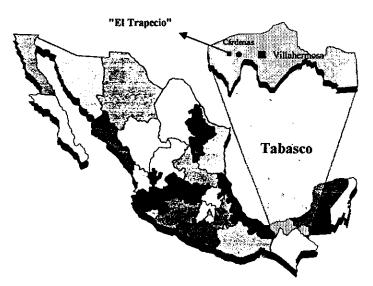


Figura 3.1 Localización geográfica del área de estudio

3.2 Clima

La zona de estudio presenta un clima cálido húmedo tropical con lluvias abundantes en verano y en otoño. La precipitación pluvial anual oscila alrededor de 2200 mm, presentando una distribución temporal entre a) época de lluvias (de junio a octubre) y b) época de "nortes" entre noviembre y enero. La época de relativa sequía se presenta entre febrero y mayo. La evaporación media anual es de 1234 mm, variando entre 1094 y 1455 mm (INEGI, 2000).

La temperatura media anual es de 25.9 °C, siendo la media mensual más baja de 22.2 °C en enero y la más alta de 35.4 °C en el mes de mayo. La humedad relativa del aire es muy alta variando en el transcurso del año entre 68 y 98 %, siendo el promedio anual de 80 % (INEGI 2000)

3.3 Tipos de suelo.

El área de El Trapecio, como la mayor parte de la superficie del estado de Tabasco, se localiza en una planicie aluvial reciente, con elevaciones topográficas comprendidas entre 3 y 20 metros sobre el nivel medio del mar. La superficie del módulo experimental está compuesto de dos tipos de series de suelos, la serie limón y libertad. El 79 % del suelo en el modulo pertenece a la serie limón, y el resto (21%) pertenece a la serie libertad y a las transiciones entre las dos series (Colegio de Posgraduados, 1997).

De acuerdo con la composición granulométrica, los suelos de la serie limón son arcillosos (41% de arcillas, 10% de limos y 49 % de arenas) y tienen una conductividad hidráulica promedio de 5 x 10⁻⁶ m/s; en cambio, los suelos de la serie libertad son más ligeros (24% de arcillas, 18% de limos y 58 % de arenas) y más permeables. El contenido de carbón orgánico es de aproximadamente el 1.9 % (CNA-IMTA-CP, 1993). La densidad del suelo es de 1.21 g/cm³. Los suelos de la serie limón se catalogan como Vertisoles crómicos en la clasificación FAO-UNESCO y los de la serie libertad, como Fluvisoles eútricos (Colegio de posgraduados 1997).

CAPITULO 4. ADSORCIÓN DE HERBICIDAS

La adsorción tiene influencia en los procesos de lixiviación y biodegradación de agroquímicos. Cuando estas sustancias se adhieren al suelo, los procesos de lixiviación y de biodegradación se vuelven lentos y, por tanto, el contaminante se acumula en los estratos superiores del suelo, no representando un riesgo de lixiviación rápida al manto freático. Si por el contrario, la adsorción de los agroquímicos es mínima, el riesgo de contaminar el manto freático puede incrementar, porque la lixiviación ocurre en forma más rápida. Sin embargo, bajo estas condiciones, la velocidad de biodegradación también es mayor.

Considerando que la adsorción juega un papel importante en la dinámica de los herbicidas en suelo, en el presente capítulo se presenta la metodología para determinar los coeficientes de adsorción en el suelo y los resultados obtenidos para el suelo de Tabasco, los cuales fueron utilizados para la modelación del transporte de herbicidas en suelo.

4.1 Metodología para determinar el coeficiente de adsorción de herbicidas (descripción general)

Mediante la técnica de dilución isotópica se realizaron experimentos de adsorción de 2,4-D y de atrazina en suelos tipo Vertisol. La adsorción de los herbicidas fue evaluada en suelos estériles para evitar la degradación microbiológica durante el experimento y de esta manera separar el efecto de adsorción de la biodegradación. Los experimentos se realizaron utilizando trazas de los herbicidas (2,4-D y atrazina) marcados isotópicamente y se obtuvieron los coeficientes de adsorción para ambos herbicidas.

La determinación del coeficiente de adsorción se realizó en una serie de reactores. En cada reactor se pesó 2.0 g de suelo (peso seco) y se les agregó 10 mL de agua MilliQ y se esterilizaron las suspensiones a 120°C por 15 minutos. Posteriormente se sometieron a agitación durante 48 horas para hidratar el suelo perfectamente y se agregó el herbicida con trazas marcadas isotópicamente y agua MilliQ hasta un volumen total en cada reactor de 20 mL. El número de reactores y las concentraciones utilizadas dependieron del diseño experimental (Tablas 4.1 y 4.2) y se describen en las secciones 4.1.1 y 4.1.2.

Se equilibraron las suspensiones bajo agitación a 100 revoluciones por minuto (rpm) durante 24 horas y después se separaron las fases por centrifugación a 12 000 rpm durante 10 min.

En viales de conteo se depositaron 2 mL de sobrenadante del reactor, después se agregaron 10 mL de líquido de centelleo y por último se midieron las emisiones radiactivas en un contador de centelleo líquido (marca Packad modelo 3255).

Paralelamente se preparó un "blanco" sin isótopo (con agua y suelo) para conocer la radiación "de fondo" y un "total" (con herbicida, isótopo pero sin suelo) para conocer la cantidad total de radiación agregada por unidad de volumen, y dos duplicados en cada experimento para la validación estadística de los experimentos (anexo 1).

Para la estimación de la constante de adsorción se determinaron las concentraciones de los herbicidas retenidos en el suelo a partir de las concentraciones en la fase acuosa. Con las concentraciones en equilibrio obtenidas en las dos fases se realizó una gráfica doble logarítmica. El equilibrio entre las concentraciones de los contaminantes adsorbidos (suelo) y disueltos (fase acuosa) se describe matemáticamente con la fórmula de la isoterma de Freundlich (Ecuación 2.1).

A continuación se describen los procedimientos específicos para cada herbicida.

4.1.1 Diseño experimental para 2,4-D

El experimento de adsorción para 2,4 D, se llevó a cabo en cinco reactores con 2.00 g de suelo seco y un volumen inicial de agua MilliQ de 10 mL para cada reactor, después de la esterilización e hidratación del suelo se agregó solución de 2,4-D con concentraciones que varían desde 2.75 a 13.76 mg/L y trazas del herbicida marcado isotópicamente; por último se adicionó agua MilliQ hasta un volumen de 20 mL en cada uno de los reactores. Las condiciones experimentales para cada reactor del experimento se presentan en la tabla 4.1.

4.1.2 Diseño experimental para Gesaprim (atrazina)

Para la atrazina, el experimento de adsorción se llevó a cabo utilizando las concentraciones que se presentan en la tabla 4.2. En este caso, se trabajaron con concentraciones del herbicida de varias órdenes de magnitud inferiores a las empleadas para el experimento de 2,4-D debido a que la atrazina es poco soluble en agua (33 mg/L) y para los experimentos de adsorción es necesario que todo el compuesto se encuentre disuelto en el agua para así evaluar el equilibrio de adsorción entre el agua y suelo, por lo tanto se utilizaron

concentraciones que se disolvieran completamente en agua para encontrar el coeficiente de adsorción de atrazina en el suelo de estudio.

Tabla 4.1 Diseño experimental para evaluación de la adsorción de 2,4-D

Reactor No.	Suelo (g)	Vol. Sol. Estándar, mL (55 mg/L; 10 000 epm*/mL)	Vol. agua (ml.)	Concentración en cada reactor (mg/L)	Actividad (cpm*)
1	2.00	5.00	15.00	13.76	50 000
2	2,00	2.00	18.00	5.50	20 000
2**	2.00	2.00	18.00	5.50	20 000
3	2.00	1.00	19.00	2.75	10 000
4	2.00	0.50	19.50	1.38	5 000
5	2.00	0.10	19.90	0.28	1 000
5**	2.00	0.10	19.90	0.28	1 000
6 (total)	0.00	1.00	19.00	2.75	10 000
7 (blanco)	2.00	0.00	20.00	0.00	0

^{*}Cuentas por minuto

Tabla 4.2 Diseño experimental para evaluación de la adsorción de atrazina

Reactor No.	Suelo (g)	Vol. Sol. Estándar, mL (0.02 mg/L; 10 000 cpm/mL)		Concentración (%) en cada (reactor (mg/L)	Actividad (cpm)
1	2.00	5.00	15.00	0.0050	50 000
1**	2.00	5.00	15.00	0.0050	50 000
2	2.00	2.00	18.00	0.0020	20 000
3	2.00	1.00	19.00	0.0010	10 000
4	2.00	0.50	19.50	0.0005	5 000
4**	2.00	0.50	19.50	0.0005	5 000
5 (total)	0.00	1.00	19.00	0.0010	10 000
6 (blanco)	2.00	0.00	20.00	0.0000	0

^{*}Cuentas por minuto

^{**}Duplicado

^{**}Duplicado

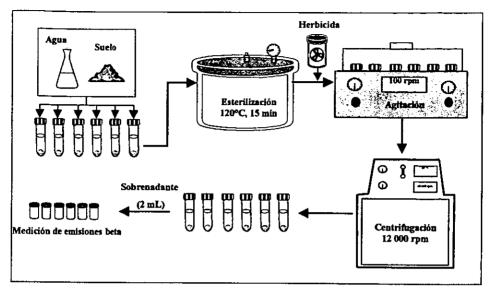


Figura 4.1 Diagrama de flujo para evaluar la adsorción de herbicidas en el suelo

4.2 Coeficientes de adsorción

4.2.1 Coeficiente de adsorción para 2,4-D

Para representar los resultados obtenidos se utilizó la isoterma de Freundlich donde para las diferentes concentraciones en el suelo se puede deducir la concentración del 2,4-D esperada en el agua. La fórmula para calcular la concentración en el agua a partir de valores encontrados en el suelo, se presenta en la figura 4.2. El coeficiente de adsorción entre agua y suelo tipo Vertisol para 2,4-D es de 0.76 L/kg.

4.2.2 Coeficiente de adsorción para atrazina

Para la atrazina al igual que con el 2,4-D se evaluó el equilibrio entre las concentraciones del herbicida en el agua y suelo tipo Vertisol por medio de la isoterma de Freundlich, con la isoterma se obtuvo la constante de adsorción, herramienta útil para determinar la cantidad de herbicida que se encuentra adsorbido y disuelto en el suelo de estudio. La atrazina presentó un coeficiente de adsorción (k_d) entre agua y suelo de 3.8 L/kg (figura 4.3).

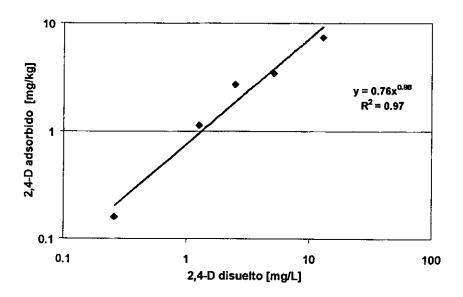


Figura 4.2 Isoterma de Freundlich para 2,4-D en suelo tipo Vertisol; [suelo]=100 g/L

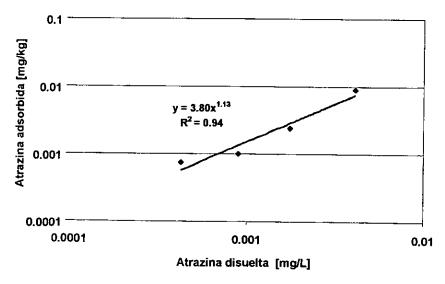


Figura 4.3 Isoterma de Freundlich para atrazina en suelo tipo Vertisol; [suelo]=100 g/L

Con los coeficiente de adsorción para 2,4-D y atrazina, se puede determinar la concentración de contaminante en el agua de poro de un suelo con características semejantes a las del suelo en estudio. Hansen et al. (1999) encontraron concentraciones de atrazina en el suelo del área en estudio de 0.17 mg/kg. Aplicando la isoterma de Freundlich antes encontrada, ésta concentración en suelo resultarían en una concentración de atrazina en el agua de poro de 0.083 mg/L. Comparando esta concentración con el límite para consumo humano establecido por la OMS (0.002 mg/L) la atrazina puede infiltrarse a la zona saturada, si no hubiera biodegradación y contaminar el agua subterránea.

La constante de adsorción del 2,4-D fue cinco veces menor que la atrazina, lo cual indica que el 2,4-D se encuentra más disuelto que la atrazina bajo las mismas condiciones, por lo anterior es posible que el 2,4-D este más disponible que la atrazina para los microorganismos, y su degradación sea más rápida bajo estas condiciones.

Asimismo, los coeficientes encontrados fueron utilizados para modelar el transporte de los contaminantes bajo diferentes condiciones ambientales.

CAPITULO 5. BIODEGRADACIÓN DE HERBICIDAS

Los procesos biológicos influyen en la concentración, migración y el transporte de agroquímicos, ya que los microorganismos pueden degradar los solutos (contaminantes). Esta degradación puede llegar hasta la mineralización completa (producción de CO2) que sería lo más favorable para este tipo de contaminantes, ó a la producción de metabolitos que pueden ser más tóxicos y persistentes que el contaminante original, representando esto un riesgo porque pueden contaminar el manto freático.

Considerando la influencia que tienen la biodegradación en la migración de los herbicidas en suelo, es necesario determinar cual es la influencia de este factor sobre el herbicida, es decir, si el compuesto es recalcitrante o no, y si no lo es en cuanto tiempo y bajo que condiciones se puede llevar a cabo la degradación del contaminante, esto con el fin de evaluar el riesgo de contaminación que representa la presencia de estos compuestos al el agua subterránea. Por lo anterior en el presente capítulo se presenta la determinación de las cinéticas de degradación para 2,4-D y atrazina en suelo suspendido y húmedo

5.1 Caracterización microbiología del suelo serie limón

5.1.1 Metodología para la caracterización microbiológica del suelo serie limón

Se preparó NaH₂PO₄ 1 M como solución isotónica (caldo nutritivo con agar). En un frasco de dilución se pusó 1 g de suelo de la serie limón con 10 mL de solución isotónica y se sometió a agitación durante dos horas. Al terminó de las dos horas se realizaron diluciones 10⁻⁵, 10⁻⁶ y 10⁻⁷de la suspención suelo-solución isotónica. Después se prepararon las cajas Petri para cada dilución, agregando 15 mL de medio de cultivo enriquecido y dejando solidificar y se agregó un mililitro de cada dilución, esparciéndolo sobre toda la superficie del medio de cultivo con una asa de vidrio. Las cajas ya inoculadas se incubaron a 35 °C durante 48 horas. Transcurrido el tiempo de incubación se hizo el conteo en placa. El procedimiento se ilustra en la figura 5.1.

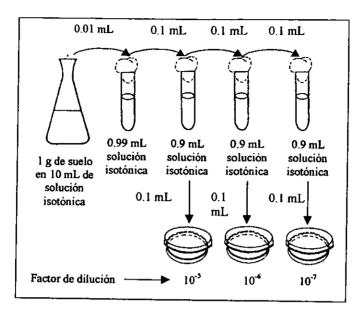


Figura 5.1 Procedimiento para la técnica de cuenta en placa

5.1.2 Resultado de la caracterización microbiológica del suelo serie limón

Se contabilizaron las unidades formadoras de colonias para cada dilución, el número de unidades formadoras de colonias se presentan en la tabla 5.1

Dilución	Unidades Formadoras de Colonias
10-5	23
10⁴	4
10-7	6

Tabla 5.1 Resultados del conteo en placa

Tomando en consideración los valores anteriores se calcularon los números o unidades formadoras de colonias (UFC) de microorganismos por g de suelo. El número de microorganismos en el suelo fue de 2.2 x 107 UFC/g de suelo. Este valor se encuentra en el intervalo típico para suelos (Crawford y Crawford, 1996). Kämpfer y Weisenfels (1997) hicieron un resumen de las UFC típicamente encontradas en suelos agrícolas, encontrando que valores por debajo de 103 UFC/g son

indicadores de la presencia de influencias negativas (tóxicas) y valores de 10º UFC/g son normales para suelos agricolas.

5.2 Degradación de herbicidas en suelo suspendido

5.2.1 Metodología para la degradación de herbicidas en suelo suspendido

Mediante la técnica de dilución isotópica se realizaron experimentos de degradación de 2,4-D y atrazina en suelo tipo Vertisol de Tabasco. La degradación de estos herbicidas fue determinada en suelo suspendido y húmedo y se obtuvieron las cinéticas de degradación.

La degradación de los herbicidas se llevó a cabo en varios reactores. En cada reactor se pesaron 2 g de suelo serie limón (peso seco) adicionando 20 mL de CaCl₂ 0.01 M (el número de reactores depende del diseño experimental). Los reactores se colocaron en un baño de agitación orbital a 25°C durante 48 horas para rehidratar el suelo.

Se preparó una solución que contenía herbicida estable con trazas de herbicida marcado isotópicamente, con una micropipeta se adicionó la solución a cada reactor, anotando la hora y fecha de adición. Los reactores se colocaron en un baño de agitación a 175 revoluciones por minuto (rpm) a 25 °C.

Para conocer la adsorción y degradación del herbicida como función del tiempo, se retiró cada reactor del baño de agitación a diferentes tiempos. Separando las fases (agua - suelo) por centrifugación a 12 000 rpm durante 10 min. Se pesó el sobrenadante y se almacenó para su posterior tratamiento.

El herbicida adsorbido en el suelo se extrajo con disolvente (el tipo de disolvente y la cantidad utilizada son específicos para cada herbicida, sección 5.2.1.1 y 5.2.1.2), la suspención de suelo con disolvente se colocó en un rotador durante 24 horas para extraer el herbicida.

Al terminó del tiempo la suspención suelo-disolvente se centrifugó a 12 000 rpm durante 10 minutos recolectándose el extracto con una pipeta Pasteur, pesándolo y guardándolo para su posterior tratamiento.

De la fase líquida y de los extractos se tomaron alícuotas de 2 mL, vertiéndolas en viales de vidrio, adicionando a cada uno 8 mL de cóctel de centelleo (Aquasol-11 de la marca Packard), agitando manualmente para homogenizar la solución y después medir las emisiones radiactivas en un equipo de centelleo líquido (marca Packad, modelo 3255).

Para determinar la radiación "de fondo" se preparó "un blanco" siguiendo la metodología antes mencionada pero sin herbicida.

Adicionalmente, se preparó un "total" (sin suelo, con isótopo y electrolito) para cuantificar experimentalmente la cantidad total de isótopo y emisiones radiactivas en cada reactor.

En la sección 5.2.1.1 y 5.2.1.2 se describen los diseños experimentales para la degradación de 2,4-D y atrazina en suelos suspendidos.

5.2.1.1 Degradación de 2,4-D en suelo suspendido (diseño experimental)

Para conocer la cinética de degradación de 2,4-D, se siguió la metodología anterior con una concentración del herbicida de 1 mg/kg, asimismo se realizaron dos extracciones del herbicida, la primera adicionando 5 mL de solución de acetona-agua-ácido acético (80:20:1) y la segunda extracción con 4 mL de NaOH 0.01 N, el procedimiento utilizado para cada extracción se describe en la sección 5.2.1.

5.2.1.2 Degradación de atrazina en suelo suspendido (diseño experimental)

La degradación de atrazina en sistema batch se realizó con la metodología descrita anteriormente, llevándose a cabo con diferentes concentraciones de atrazina en el suelo (1 mg atrazina/kg de suelo y 10 mg de atrazina/kg de suelo), para evaluar la influencia de la concentración del herbicida sobre la constante de degradación. Para la extracción de atrazina en suelo se utilizó 5 mL de metanol para cada reactor siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

En la figura 5.2 se esquematiza el procedimiento para la degradación de herbicidas en suelo suspendido.

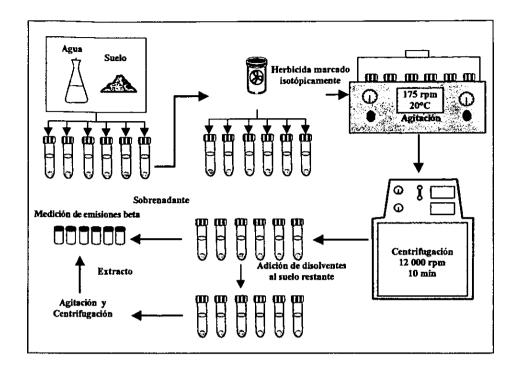


Figura 5.2 Diagrama de flujo para la degradación de herbicidas en suelo suspendido

5.2.2 Resultados de los experimentos de degradación en suelo suspendido

La cinética de degradación indican el tiempo en que un contaminante es degradado por los microorganismos presentes en el suelo. A continuación se presentan los coeficientes de la cinética de degradación obtenidos para 2,4-D y atrazina.

5.2.2.1 Cinéticas de degradación para 2,4-D

La degradación de 2,4-D en suelo suspendido alcanzó un 90 % en los primeros tres días, con las concentraciones obtenidas a diferentes tiempos se determinó por medio de una ecuación de cinética de primer orden (ecuación 2.2, capítulo 2) la velocidad de degradación para 2,4-D la cual, fue de: 1.12 ± 0.35 d⁻¹ (Figura 5.3).

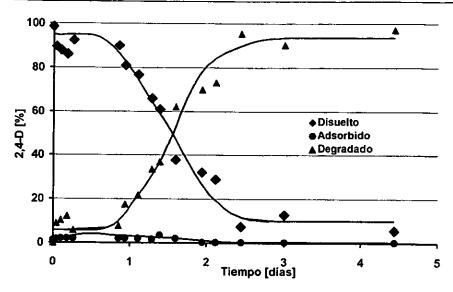


Figura 5.3 Cinética de degradación de 2,4-D en suelo tipo Vertisol; [suelo]=100 g/L; [2,4-D] = 0.1 mg/L = 1.0 mg/kg

En la figura anterior se observa que el periodo de adaptación de los microorganismos fue de aproximadamente un día, en este periodo es probable que los microorganismos hayan inducido enzimas para la degradación del contaminante. Al término de esta etapa inició la degradación del herbicida, con una vida media de 0.6 días, la cual es menor que el valor 1.8 a 3.1 días, valores reportados en la literatura por Liu et al. en 1987, por tanto el 2,4-D fue menos resistente a la degradación microbiológica que en suelos de origen templado, después de la fase de degradación inició la fase estacionaria en la cual, la cinética de degradación de los contaminantes disminuye hasta una cinética de orden cero, debido probablemente a que el herbicida restante se encuentra adsorbido o en los microporos de suelo, por tanto no se encuentra biodisponible para los microorganismos.

5.2.2.2 Velocidades de degradación para atrazina

Se realizaron dos experimentos para encontrar las cinéticas de degradación de atrazina con diferentes concentraciones de contaminante. En las figuras 5.4 y 5.5 se presentan los resultados de estos experimentos. En el experimento con una concentración de 1 mg/kg de atrazina la fase de degradación se llevó a cabo en un periodo de 25 días, alcanzando un porcentaje de degradación del 80 % y obteniendo una constante de degradación de 0.06 ±

0.007 d⁻¹ (Figura 5.4). Para el experimento con una concentración de 10 mg/kg la fase de degradación se llevó a cabo en aproximadamente 10 días, alcanzando casi el 85 % de degradación y obteniendo una contante de degradación de $0.14 \pm 0.04 \, d^{-1}$ (Figura 5).

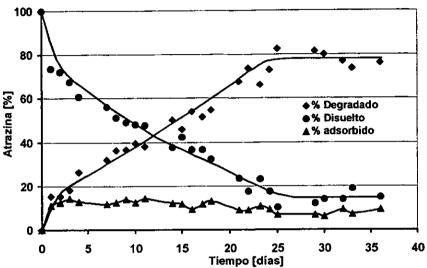


Figura 5.4 Cinética de degradación de atrazina en suelo tipo Vertisol; [suelo]=100 g/L; [atrazina] = 0.1 mg/L = 1.0 mg/kg

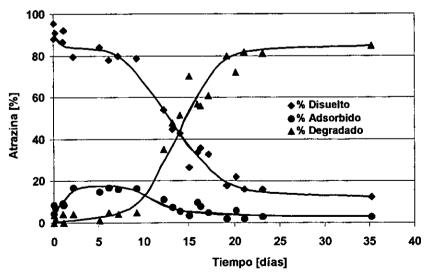


Figura 5.5 Cinética de degradación de atrazina en suelo tipo Vertisol; [suelo]=100 g/L; [atrazina] = 1 mg/L = 10.0 mg/kg

La cinética de degradación con una concentración de atrazina de 1 mg/kg fue 2.33 veces más lenta que la cinética con concentración de 10 mg/kg. Es importante remarcar que los resultados que se esperaban eran que la cinética con concentración de 1 mg/kg fuera más rápida que la cinética con 10 mg/kg. Observando que el periodo de adaptación en la cinética con 1 mg/kg fue menor a 1 día, indicando que los microorganismos se adaptaron rápidamente a usar la atrazina como sustrato en comparación con la cinética de 10 mg/kg, en la cual, tardaron aproximadamente 9 días. Por otro lado aún con la rápida adaptación de los microorganismos, la cinética de degradación fue lenta, esto probablemente por la existencia de una inhibición de los microorganismos para llevar a cabo la degradación del herbicida. Las vidas medias obtenidas fueron 11.5 días para la cinética con 1 mg/kg y 5 días para la cinética con 10 mg/kg, las cuales son menores a los valores reportados en la literatura por Burkhard y Guth, (1987), las cuales son de 53 y 113 días.

5.3 Cinética de degradación en suelo húmedo

5.3.1 Metodología para la degradación de herbicidas en suelo húmedo

Se realizaron experimentos para conocer las cinéticas de degradación de los herbicidas en suelo húmedo. Los experimentos se realizaron en suelo tipo Vertisol con una humedad correspondiente al 50 porciento de la "capacidad de campo". La "capacidad de campo" se refiere a la máxima cantidad de agua, que puede contener el suelo sin que haya escurrimientos, el valor para el suelo tipo Vertisol es de 49.8 %. Se preparó una solución que contenía herbicida estable con trazas de herbicida marcado isotópicamente (14C), la cual se agregó al suelo lentamente mezclando de manera continua para que la humedad fuera homogénea (24.9 %) en el suelo. El reactor fue cerrado hermético para evitar que el CO₂ (bióxido de carbono) con trazas de ¹⁴CO₂ que se generó durante la degradación del herbicida, no escapara hacia la atmósfera. El reactor se mantuvo a temperatura constante de 29 + 2 °C. Dentro del reactor fue colocado un recipiente con 40 mL de hidróxido de sodio 1 M con agitación continua (agitador magnético), para "capturar" el CO₂ (con trazas de ¹⁴CO₂) generado por la degradación de los herbicidas y la actividad microbiológica del suelo, de acuerdo con la siguiente reacción:

$$2NaOH + CO_2$$
 ($^{14}CO_2$) \longrightarrow $Na_2CO_3(Na_2^{14}CO_3) + H_2O$

Posteriormente, las emisiones radiactivas producidas por el ¹⁴CO₂ (capturado en la sosa). fueron cuantificadas en un equipo de centelleo líquido y utilizadas como indicador de la biodegradación del herbicida. La concentración inicial para la cinética de degradación de 2,4-D fue de 1 mg/kg. Para la atrazina se usaron dos concentraciones iniciales una de: l mg/kg y otra de 10 mg/kg. En la figura 5.6 se presenta un esquema del procedimiento.

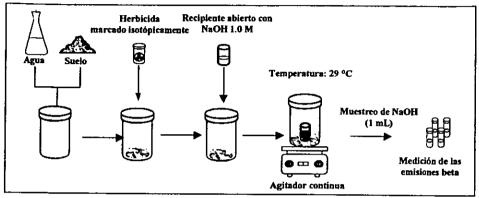


Figura 5.6 Diagrama de flujo para la degradación de herbicidas en suelo húmedo

5.3.2 Velocidades de degradación en suelo húmedo

A continuación se presentan los resultados de las cinéticas de degradación de los herbicidas 2,4-D y atrazina.

5.3.2.1 Cinética de degradación para 2,4-D

Para 2,4-D se obtuvo una degradación del 90 % en los primeros nueve días, encontrándose una velocidad de degradación de 0.50 ± 0.29 d⁻¹. Comparando con velocidad obtenida en suelo suspendido se observó que la velocidad fue menor; esto se debe a que la cantidad de agua en este experimento fue menor y por tanto menos biodisponible, ya que a menores cantidades de agua menor biodisponibilidad de los contaminantes para los microorganismos (Figura 5.7), por tanto en suelo húmedo la degradación de los contaminantes es menor que en suelo suspendido, esto siempre y cuando la disposición de oxígeno sea la adecuada.

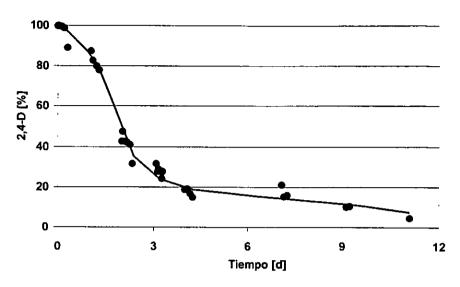


Figura 5.7 Cinética de degradación de 2,4-D en suelo húmedo, [2,4-D] = 1.0 mg/kg, 24 % de humedad

La cinética de degradación de 2,4-D en suelo húmedo tuvo una vida media de 1.4 días mayor a la encontrada en suelo suspendido para el mismo herbicida (0.6 días), en estos experimentos a nivel laboratorio se pudo observar el efecto de la humedad sobre la cinética de degradación de los compuestos orgánicos, ya que en presencia de mayor cantidad de agua la degradación es más rápida que con porcentajes de humedad menores, pero en campo se ha encontrado la cinética de degradación es más rápida con 50 a 70 % de la capacidad de campo (CC). Por otro lado, aún cuando la cinética fue más lenta que en suelo suspendido la vida media es menor que lo reportado en la literatura (Liu et al., 1987). El tiempo de adaptación de los microorganismos en la cinética con suelo más rápido en comparación con la cinética con suelo suspendido, por tanto es importante mencionar que en campo el tiempo de adaptación puede variar, si los tiempos de adaptación son muy cortos el 2,4-D aplicado desaparecerá rápidamente, no representando un riesgo de contaminación al agua subterránea. Pero si el tiempo de adaptación dura varios días o hasta semanas, esto puede contribuir al aumento del riesgo de que el 2,4-D migre hacia el manto freático aumenta.

5.3.2.2 Cinética de degradación para atrazina en suelo húmedo

En la figura 5.8 se muestra la degradación de atrazina con una concentración de 1 mg de atrazina /kg de suelo. En esta figura se aprecia que la mineralización de la atrazina ocurre principalmente en los primeros siete días alcanzando un 80 % de degradación y con una velocidad de degradación de 0.21 ± 0.027 d⁻¹. Comparando la velocidad de degradación con la obtenida en suelo suspendido para la misma concentración, se confirma que en el experimento con suelo suspendido hubo una inhibición en la degradación del contaminante.

Por otro lado la vida media de la atrazina en estas condiciones fue de 3.2 días menor a la cinética para la misma concentración con suelo suspendido.

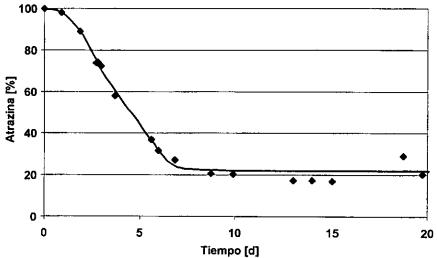


Figura 5.8 Cinética de degradación de atrazina en suelo húmedo, [atrazina] = 1.0 mg/kg, 24 % de humedad

En el experimento de degradación en suelo húmedo con 10 mg de atrazina /kg de suelo (Figura 5.9), se observó una fase de adaptación de aproximadamente cuatro días. Por otro lado la fase de degradación duró 10 días llegando hasta un 80 % en el experimento con una velocidad de degradación de $0.09 \pm 0.026 \, d^{-1}$.

Considerando las fases de adaptación y de degradación se puede decir que la atrazina se degrada en un periodo aproximado de 15 a 20 días en suelos tropicales, tuvo una vida media de 7.70 días, el cual es menor a la cinética de 10 mg/kg en suelo suspendido.

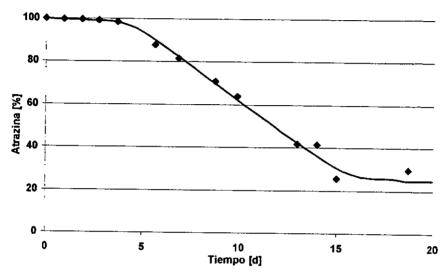


Figura 5.9 degradación de atrazina en suelo húmedo, [atrazina] = 10.0 mg/kg, 24 % de humedad

Asimismo las vidas medias determinadas en las cinéticas de degradación de atrazina en suelo húmedo son menores que las reportadas en la literatura por Burkhard y Guth, (1987). Asimismo, es importante remarcar que al igual que con el 2,4-D la fase de adaptación de los microorganismos vario entre un experimento y otro, lo cual, al igual que con el 2,4-D puede ser un factor que contribuya el riesgo de contaminar el agua subterránea.

CAPITULO 6. MIGRACIÓN DE HERBICIDAS EN COLUMNAS DE SUELO

El transporte de contaminantes en suelos, es afectado por varios factores que ocurren en el medio. Entre otros se pueden mencionar los siguientes procesos: advección, dispersión, retardación, precipitación química y biotransformación.

Los datos de migración permiten obtener información sobre la capacidad de lixiviación, adsorción/desorción y degradación de los herbicidas, por lo que ayudan a identificar el destino de un herbicida en el ambiente. Esta información, a su vez, es utilizada para evaluar los peligros relacionados con la contaminación de alimentos, con la salud humana así como la contaminación del ambiente que a veces resulta en la pérdida de suelos utilizables y de fuentes de agua para consumo humano.

Este capítulo esta enfocado al transporte de agroquímicos en una sola dirección en columnas de suelos Vertisoles de Tabasco, considerando los factores antes mencionados. Se evaluaron un fertilizante (nitrato) y dos herbicidas (2,4-D y atrazina). La finalidad de las pruebas en columnas de suelo es determinar el coeficiente de dispersión de los herbicidas, el cual es necesario para la modelación matemática del transporte de contaminantes en suelos y conocer la influencia que tienen la degradación y la adsorción de los solutos, sobre el transporte de los agroquímicos.

6.1 Parámetros para el estudio del transporte de agroquímicos en suelo

El movimiento de los herbicidas a través del suelo hacia el agua subterránea, es un problema ambiental en muchas regiones, donde se utilizan estas sustancias para controlar las malezas, especialmente cuando el nivel freático es somero. Para proteger el agua subterránea, se requiere conocer los procesos que rigen el movimiento de los contaminantes en el medio poroso. La velocidad de movimiento del agua y de los solutos, depende de la estructura de los suelos y de los procesos que ocurren en el medio (agua, suelo y soluto).

La migración y degradación de nitratos y herbicidas fueron estudiadas en columnas de suelo de 9.0 cm de diámetro y 10.5 cm de altura (ver Figura 6.1), se utilizó un diámetro 4 veces mayor que el recomendado por La Oficina Principal de Ingenieros del Departamento de la Armada de los Estados Unidos para pruebas de permeabilidad (Departament of the Army, 1986) con el fin de reducir al máximo el efecto de pared en la columna de suelo, el

diámetro mínimo recomendado para una columna experimental debe ser 10 veces mayor que el diámetro de la partícula de mayor tamaño que se encuentre en el suelo. Considerando que el máximo tamaño de partícula en el suelo tipo vertisol fue de 2 mm, el diámetro mínimo recomendado para esta columna era de 2 cm. Por tanto la columna si cumplió con los requisitos recomendados para reducir los efectos de pared en estos experimentos.

La altura de la columna se definió considerando que en los primero diez centímetros de profundidad del suelo se lleva a acabo de manera más rápida la degradación de los herbicidas en estudio.

Las columnas fueron diseñadas con material de acrílico, estudios realizados por Topp y Smith en 1992 demostraron que el acrílico es un material que casi no adsorbe herbicidas como el 2,4-D y atrazina. Por otro lado, comparando el área de contacto de la columna de acrílico (339.15 cm²) y del suelo (1.28 x 10 8 cm²) con el contaminante, se encontró que la el área de contacto de la columna es 377 500 veces menor el área de contacto del suelo. Por lo anterior se puede decir que el acrílico no representa un riesgo en los experimentos desarrollados en el presente trabajo.

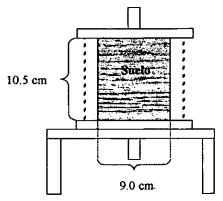


Figura 6.1 Dimensiones de las columnas utilizadas en los experimentos de migración de agroquímicos en suelos

En estos experimentos se consideraron los siguientes parámetros:

- 1. el flujo de entrada,
- 2. porosidad,

- velocidad de poro.
- grado de compactación.
- 5. la conductividad hidráulica.
- 6. la humedad del suelo v
- 7. la concentración del soluto (herbicida o nitrato).

A continuación se describen con mayor detalle cada uno de estos parámetros.

1. Flujo de entrada. El flujo de entrada Qe (mL/min) se basó en conductividad hidráulica $(K=5x10^{-6} \text{ m/s}=0.03 \text{ cm/min}) \text{ y área de la muestra } (A=63.61 \text{ cm}^2).$

$$\mathbf{O} = \mathbf{K} \bullet \mathbf{A}$$
 Ec. 6.1

Considerando estos dos factores el flujo es de 1.95 cm³/min. Para obtener un mayor tiempo de permanencia del contaminante en el suelo, se trabajó con un flujo de entrada correspondiente al 50 % del flujo máximo, es decir 1 mL/min.

- 2. Porosidad. Se refiere a la distribución espacial y a la organización de espacios entre los agregados de partículas en el suelo. El tipo de agregación determina el grado de aireación y la permeabilidad y, por tanto, la capacidad de infiltración y movimiento del agua y sustancias disueltas. El suelo de Tabasco tiene una porosidad promedio de 53.3 %, ésta se obtuvo en las columnas por medio de la compactación.
- 3. Velocidad de poro. Se refiere a la velocidad en la que el flujo se transporta a través de medio poroso, la velocidad de poro en las columnas se determinó con la ecuación 6.2.

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{Q}}{\mathbf{A}_{\mathbf{c}} * \mathbf{n}_{\mathbf{p}}}$$
 Ec. 6.2

Donde

V: Velocidad de poro (cm/min)

Q_e: flujo de entrada a la columna (cm³/min)

Ac: Área de la columna (cm²)

n_p: Porosidad del medio (cm³/cm³)

Los valores para cada una de las variables fueron: (1) flujo de entrada a la columna de 1 mL/min, (2) área de la columna experimental de 63.62 cm² y (3) una porosidad de 0.543, sustituyendo estos valores en la ecuación anterior se obtuvo una velocidad de poro de 0.03 cm/min.

- 4. Compactación. Es todo proceso que aumenta el peso volumétrico de un material granular. En este estudio se utilizó la compactación para obtener la conductividad hidráulica promedio de campo.
- 5. Conductividad hidráulica. Es la velocidad de descarga de agua en condiciones de flujo laminar, a través de un medio poroso, con un cierto gradiente hidráulico y en condiciones estándar de temperatura. En este caso se trató de reproducir la conductividad hidráulica de campo (5x10-6 m/s) buscando por medio de energía de compactación, misma que se determinó por una serie de experimentos.
- 6. Humedad. La humedad del suelo es el agua contenida en los poros. Proviene principalmente de la precipitación pluvial y puede también ser proporcionada por el movimiento lateral del agua en el mismo suelo. En estos experimentos se utilizaron columnas con suelo saturado.
- 7. Concentración del soluto. La concentración de los agroquímicos variaba de un experimento a otro. Para cada diseño experimental se consideraban las características físicas y químicas de cada contaminante. Las concentraciones se presentan en la tabla 6.1.

Tabla 6.1 Concentración de agroquímicos agregadas a las columnas de suelo

Agroquímico	Concentración de agroquímico (mg/columna)
Nitratos	21
2,4-D	1.27
Atrazina	0.20

6.2 Muestreo del suelo

El muestreo consistió en la delimitación de un área de 10 por 10 m del campo experimental en la sección con suelo tipo Vertisol, se obtuvieron cinco sub-muestras de suelo superficial (primeros 10 cm). Las sub-muestras obtenidas fueron mezcladas perfectamente y guardadas en refrigeración hasta ser utilizada en los experimentos.

En la muestra obtenida se caracterizó contenido de plaguicidas, nitrógeno total Kjeldahl, humedad, atrazina y carbono orgánico. Los resultados de esta caracterización se muestran en la tabla 6.2.

Tabla 6.2 Caracterización de muestras de suelo de módulo experimental del Colegio de Postgraduados en Cárdenas, Tab.

Parámetro Metodología		Resultado	
Materia orgánica (%)	IMTA CAQAF6-27	2,3	
Nitrógeno total (mg/kg)	Kjeldahl	1088	
Humedad (%)	Secado a 110 °C	16.4	
Atrazina (mg/kg)	Extracción con metanol y cuantificación con HPLC y espectrofotometría UV	0.056	
Mineralogía	Separación de fracción arcillosa por ultrasonido y caracterización de muestra total y fracción arcillosa por Difracción de rayos X	· Plagioclasas	
Granulometria	Hidrómetro de Voyaer	R41-A49-L10	

6.3 Diseño de columnas de suelo para el transporte de contaminantes

A continuación se describen las metodologías utilizadas para la compactación y pruebas de permeabilidad.

6.3.1 Compactación

La compactación sirve para aumentar la densidad aparente de un suelo y así disminuir la permeabilidad del mismo. Un factor muy importante, que afecta la compactación del suelo, es la humedad. De esta manera, en un suelo seco la fricción intergranular es mayor que cuando las particulas se encuentran lubricadas con una película de agua. Por el contrario, cuando la humedad del suelo es elevada, el agua llena los espacios vacios, que de otra forma podrían ser ocupados por partículas finas en un arreglo más denso. Esto último se presenta en suelos con elevados porcentajes de partículas finas y no para gravas y arenas.

A continuación se describe como se determinó la compactación adecuada para que la conductividad hidráulica fuera similar a la reportada en campo.

Se secaron 2 500 g de muestra en horno eléctrico a temperatura de 110 °C durante 24 horas. Una vez seca la muestra se desmoronó hasta obtener partículas que pasen la malla 4 (4.69 mm). A 1 700 g de muestra seca y desmoronada se le añadió 480 mL de agua MilliQ con un atomizador, revolviendo perfectamente el material para que el agua se distribuyera uniformemente hasta obtener la humedad deseada. Una vez humedecida, el suelo se dejó en reposo durante 24 horas para que se homogenizara la humedad en el suelo.

El suelo húmedo se depositó en el cilindro de compactación Proctor® previamente armado. Se compactó el material con golpes de un pistón de 5 cm de diámetro en la base y 2.49 kg de peso, procurando repartirlos en toda la superficie del suelo y utilizando una guía de lámina galvanizada (32.8 cm con escalón de 30.5 cm de caída libre). Los golpes se aplicaron levantando el pistón hasta el nivel superior de la guía y dejándolo caer libremente. Este procedimiento se detalla en la figura 6.2.

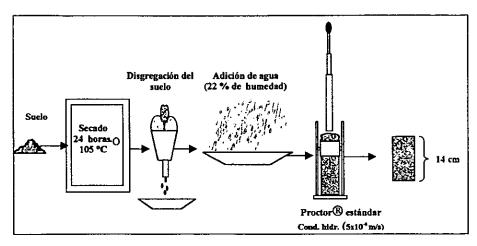


Figura 6.2 Metodología para la compactación del suelo

Terminada la fase de compactación, se procedió a enrasar la muestra a 14 cm de altura para ser utilizada en la prueba de permeabilidad.

Con el número de golpes, la altura de la caída del pistón, el peso del pistón y el volumen de la muestra se calcula la energía de compactación con la siguiente ecuación (Proctor, 1933):

$$\mathbf{Ec} = \frac{\mathbf{N} \bullet \mathbf{n} \bullet \mathbf{w} \bullet \mathbf{h_p}}{\mathbf{V}}$$

Donde

Ec: Energía de compactación (kg • cm/cm³)

N : No. de golpes

n : No. de capas

w: Peso del pistón (kg)

h_p: Altura del pistón (cm)

V: Volumen de la muestra (cm³)

En la tabla 6.3 se muestran las energías de compactación obtenidas de acuerdo al número de golpes dados en cuatro diferentes columnas de suelo tipo Vertisol.

Tabla 6.3 Cálculo de energías de compactación

	Diámetro de la muestra (cm)		Humedad (%)	Volumen de la muestra (cm³)	Energía de compactación (kg • cm/cm³)
25	10.00	11.50	22	903	2.10
35	10.00	11.50	22	903	2.94
45	10.00	11.50	22	903	3.78
55	10.00	11.50	22	903	4.63

Nota: En todas las compactaciones se usó una sóla capa de suelo

6.3.2 Coeficiente de permeabilidad

La ley de Darcy rige el flujo del agua a través de los suelos de acuerdo con la siguiente ecuación

$$\mathbf{Q} = \mathbf{K} \bullet \mathbf{i} \bullet \mathbf{A}$$
 Ec. 6.4

Donde

Q: Gasto que pasa a través de la muestra (cm³/s)

K: Conductividad hidráulica (cm/s)

i: Gradiente hidráulico (cm/cm)

A: Área transversal de la muestra (cm²)

La conductividad hidráulica depende del tamaño y forma de los granos que componen el suelo, de la relación de espacios vacíos y la temperatura. Asimismo la conductividad hidráulica varía de un tipo de suelo al otro y se obtiene experimentalmente mediante pruebas de permeabilidad para cada suelo en particular. En este caso se busca que la energía de compactación sea la óptima para obtener una conductividad hidráulica semejante a la observada en el campo (5 x 10⁶m/s). A las muestras preparadas para las pruebas de compactación, se les determinó la conductividad hidráulica con el permeámetro de carga constante esquematizado en la figura 6.3.

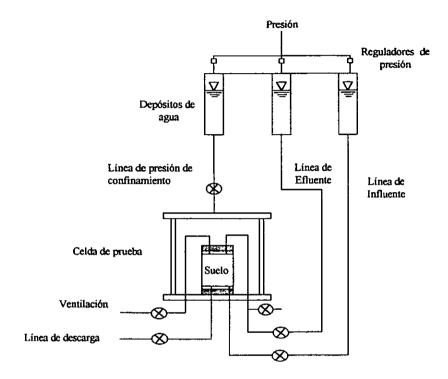


Figura 6.3 Permeámetro de carga constante

La prueba de permeabilidad se basó en el Standard Test Method D 5084-90 (ASTM, 1991a). La muestra de suelo compactada (10 cm de diámetro y 14 cm de altura), se sometió a un proceso de labrado para disminuir el diámetro de la muestra hasta 7 cm (diámetro necesario para poner el suelo en los cabezales de la celda de prueba del permeámetro), para colocar la columna de suelo en los cabezales de la celda de prueba. Se colocó una piedra porosa seguida de un papel filtro en el cabezal inferior y después se puso la columna de suelo seguida de otro papel filtro y otra piedra porosa. Se puso una membrana de latex alrededor de la muestra, cubriendo desde el cabezal inferior de la celda de prueba hasta el cabezal superior, incluyendo las piedras porosas, el papel filtro y la muestra.

Una vez colocada la muestra en la celda, ésta se cerró perfectamente para evitar fugas, y por la linea de confinamiento se pasó agua hacia la celda de prueba; esta agua se utilizaría para proporcionarle a la muestra una presión lateral semejante a la de campo (3 Kpa), la cual se determinó por medio de la ecuación 6.5, considerando una profundidad de suelo de 20 cm (zona en que se lleva acabo la degradación) y una densidad de 0.00121 kg/cm³.

$$\sigma_{\infty} = \frac{\left(\delta_{\infty}\right)(h)}{0.01020}$$
 Ec. 6.5

Donde

σ_{co}: Presión de confinamiento (kpa)

δ_m: Densidad del suelo (kg/cm³)

h: Profundidad del suelo (cm)

Factor de conversión 0.001020 [kpa/(kg/cm²)].

Después de haber colocado la columna en la celda y una vez que ésta se encuentra confinada por la presión lateral, se procedió a la saturación de la columna de suelo. Cuando la muestra estaba saturada se determinó la permeabilidad del suelo. Este procedimiento se llevó a cabo para las diferentes columnas (con energias de compactación reportadas en la tabla 6.3).

Aplicando la ecuación para la energía de compactación, que incluye el volumen de la muestra y obteniendo la energía necesaria para que la permeabilidad en la columna experimental fuera la misma que en campo, se calculó el número de golpes necesario para el diseño de columnas con volúmenes diferentes a la estándar.

Con las pruebas de permeabilidad para las columnas del suelo Vertisol y las energías de compactación presentadas en la tabla 6.3, se encontró que la energía de compactación adecuada para que las columnas de suelo tuvieran la misma conductividad hidráulica que en campo (5 x 10⁻⁶m/s), es de 2.6 kg·cm/cm³ (Figura 6.4).

Despejando la formula descrita para la energía de compactación, el número de golpes necesarios para alcanzar una compactación de 2.6 kg.cm/cm³ fue de 31 para las dimensiones de la columna Proctor®.

Considerando las dimensiones de la columna de suelo experimental para la migración de agroquímicos con dimensiones de diferentes a la Proctor® (9.0 de diámetro y 10.5 de alto) y despejando la formula de energía de compactación, se determinó que el número de golpes necesarios para que la conductividad hidráulica fuera la misma que la de campo, es de 25.

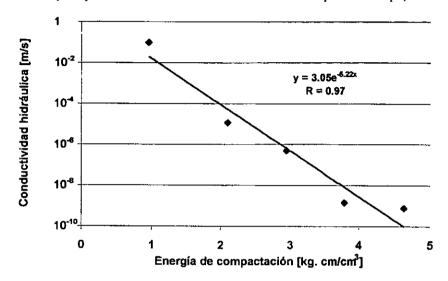


Figura 6.4 Relación entre la energía de compactación y la conductividad hidráulica

Las pruebas de compactación y permeabilidad permitieron simular la conductividad hidráulica del campo y realizar los experimentos de infiltración con condiciones similares a las de campo, asimismo es importante remarcar que las pruebas de infiltración pueden realizarse con muestras de suelo inalteradas, obteniendo así resultados más similares a los de campo, Aún con las ventajas que representan las muestras inalteradas sobre las que no lo son, en materia de diseño experimental, las muestras inalteradas tienen ciertas desventajas, tales como, el mantenerla sin alteraciones hasta el experimento mismo, eliminar los efectos de pared al instalarla en una columna de pared rígida y por último los costos para el muestreo se elevan considerablemente sobre las muestras alteradas.

6.4 Migración de agroquímicos en columnas de suelo

Con experimentos en columnas de suelo se evaluó la migración de nitratos, 2,4-D y atrazina en el suelo tipo Vertisol bajo las siguientes condiciones controladas: 1.- geometría de las columnas, 2.- compactación del suelo, 3.- flujo de agua en la columna y 4.- volumen

del pulso de contaminante. Mediante estas pruebas se obtuvieron las velocidades de infiltración de cada uno de los contaminantes.

6.4.1 Metodología para la migración de agroquímicos en columnas de suelo (descripción general)

Las pruebas de migración de agroquímicos se llevaron a cabo en columnas de suelo tipo Vertisol compactado y sometido a flujo constante de agua, de la siguiente manera.

El suelo previamente humedecido se compactó en columnas de acrílico, considerando el volumen de la muestra, la energia de compactación y el número de golpes necesarios (ver sección 6.3.2). Después se sometió la columna con suelo compactado a flujo de agua constante para su saturación. El tiempo para la saturación de la columna fue aproximadamente a cuatro semanas. Una vez a flujo permanente, se aplicó el pulso (tipo señal en un impulso) de contaminante en la parte superior de la columna seguido por un flujo continuo de agua. Las muestras se recolectaron a diferentes tiempos en la salida de la columna. En la figura 6.5 se esquematiza el procedimiento utilizado.

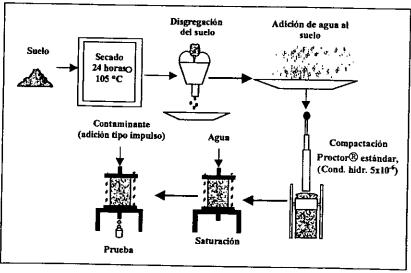


Figura 6.5 Metodología para evaluar la migración de contaminantes en columnas de suelo

En la tabla 6.4 se presentan las condiciones específicas para cada experimento.

Tabla 6.4 Descripción de las condiciones analítica utilizadas en los experimentos las columnas

Concepto	Condiciones		
Material de la columna	Acrílico		
Geometría	$H= 10.5 \text{ cm}, D= 9.0 \text{ cm}, V= 668 \text{ cm}^3$		
Suelo	Vertisol serie limón, Porosidad 53.3%, Suelo saturado		
Flujo de agua	1 mL/min		
Conductividad hidráulica	5 x 10 ⁻⁶ m/s		
Energía de compactación	2.6 kg *cm/cm ³		
Volumen del pulso de contaminantes	10 mL		
Placas porosas en la columna de suelo	2 una en la parte superior e inferior		
Equipo para mantener el flujo constante	Bomba peristáltica		
Manguera para la inyección de agua a la columna	Masterflex de 13"		

6.4.1.1 Migración de nitratos en columna de suelo

Para llevar a cabo la evaluación del transporte de nitrato se siguió el procedimiento anteriormente descrito. La concentración de nitrato en 10 mL de agua fue de 21 mg/columna que corresponde a una concentración de 34 kg/ha con una capa de suelo de 30 cm.

Dado que el nitrato es un soluto "conservativo" (es decir, no se adsorbe ni se degrada y se transporta prácticamente como el agua), este soluto sirvió como trazador para observar si había flujos preferenciales en las columnas experimentales.

6.4.1.2 Migración de 2,4-D en columna de suelo

Para evaluar de manera cualitativa la influencia de la degradación microbiológica en el transporte de 2,4-D en suelos, se diseñaron dos columnas con y sin la presencia de microorganismos capaces de degradar el 2,4-D.

a) Sin microorganismos

Para el experimento de 2,4-D se aplicó una concentración de 1.27 mg de 2,4-D por columna, la cual representa una concentración de 2 kg/ha para una profundidad de 30 cm en el suelo.

b) Con microorganismos

Para evaluar la influencia de la degradación microbiológica sobre la migración de 2,4-D en suelo se preparó una columna de suelo con la metodología anteriormente descrita. La columna se sometió al proceso de saturación. Paralelo a la saturación, en un frasco de dilución se puso 50 g de suelo tipo Vertisol con una carga de microorganismos de 2.2 x 10⁷ UFC/g y se adicionó 100 mL de agua MilliQ para hidratar el suelo y arrastrar los microorganismos contenidos en el suelo, dejando reposar la suspención durante dos días. Al término de este periodo se separó por filtración con fibra de vidrio el sobrenadante del suelo. Después se agregó 20 mL del sobrenadante con aproximadamente 1.85 x 10⁶ UFC/mL de microorganismos a la columna de suelo saturada y se dejó reposar la columna durante tres días para que los microorganismos se dispersaran en el suelo. Después se aplicó un pulso de 2,4-D (1.27 mg/columna) en la parte superior de la columna y se dejó reposar durante cuatro días. Para posteriormente aplicar flujo continuo de agua (1 mL/min) y recolectar las muestras a la salida de la columna a diferentes tiempos.

6.4.1.3 Migración de atrazina en columna de suelo

Al igual que con el 2,4-D se realizaron experimentos para comprobar y comparar cualitativamente la influencia de factores como la dispersión, la adsorción y la biodegradación, en el transporte de atrazina en columnas de suelo.

a) Sin microorganismos

Las condiciones para este experimento fueron similares a las de nitrato y 2,4-D, con una concentración de 0.2 mg de atrazina/ columna (0.314 kg/ha).

b) Con microorganismos

Para conocer el efecto de la degradación microbiológica, se realizó un experimento donde la atrazina tuvo un determinado tiempo de residencia en la columna de suelo con microorganismos adaptados e inoculados.

En un frasco de dilución se pusó 50 g de suelo tipo Vertisol con 0.5 mg de atrazina, considerando que el suelo utilizado para este experimento procedía de la misma muestra con la que se realizó los experimentos de cinética de degradación de atrazina, que el mayor tiempo de adaptación en los experimentos de cinética fue de 9 días y que este periodo puede ser mayor al de las cinéticas presentadas en el capítulo V, se dejo reposar la suspención (suelo, agua y atrazina) durante 15 días, para que al igual que en la cinéticas los microorganismos se adaptaran al medio en que se encontraban. La carga microbiana cuantificada fue de 2.2 x 10⁷ UFC/g de suelo tipo Vertisol. Al finalizar este periodo de adaptación se le adicionó 100 mL de agua MilliQ al suelo, con el fin de arrastrar los microorganismos con el agua. La suspención agua - suelo se filtró con fibra de vidrio, del extracto de agua con microorganismos se tomaron 20 mL, mismos que fueron agregados a la columna de suelo. Después se dejó reposar la columna de suelo con el extracto durante tres días, para que los microorganismos se dispersaran en el suelo.

Posteriormente se aplicó un pulso (tipo señal en un impulso) con la misma concentración de atrazina que el experimento sin microorganismos y se dejó reposar el sistema durante cuatro días para luego continuar el experimento con flujo constante de 1 mL/min y monitoreo.

6.4.2 Resultados de la migración de agroquímicos en columnas de suelo

Considerando que las vías de flujo de contaminantes en las columnas de suelo difieren entre sí, fue necesario normalizar cada una de las curvas obtenidas para la comparación entre ellas, ya que la normalización permite que todas las gráficas obtenidas en los experimentos tengan la misma área bajo la curva (área = 1), el método para normalizar cada gráfica y las curvas normalizadas se encuentra en el anexo 2 del presente trabajo.

6.4.2.1 Migración de nitratos en columna de suelo

En este experimento se observó un máximo de concentración de nitratos (Figura 6.6) por lo que se concluye que la columna funcionó adecuadamente para realizar experimentos de migración de contaminantes, ya que en las columnas donde existen flujos preferenciales o una gran influencia del efecto pared (cavidades entre el suelo y la pared del acrílico) el número de máximos de concentración que se observan en las curvas de salida se incrementan dependiendo del número de flujos preferenciales presentes en la columna de

suelo. Por tanto para cada columna que se empacó se determinó si existían o no flujos preferenciales por medio de la migración de nitratos en las mismas.

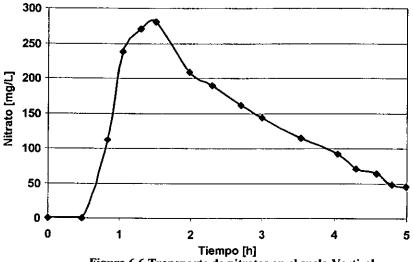


Figura 6.6 Transporte de nitratos en el suelo Vertisol [NO₃]= 21 mg \approx 33.94 kg/ha; K = 5 x 10⁻⁶ m/s

Asimismo, en la figura 6.6 se observa, que el nitrato se transportó a través de la columna de suelo en 0.48 horas (28.7 minutos), alcanzando un máximo a las 1.5 horas (90 min). La pendiente de caída de la concentración de nitratos como función del tiempo es más baja que la pendiente positiva en la gráfica. Este retraso se debe a los procesos de adsorción y dispersión mecánica en el suelo de la columna. Como el nitrato es un soluto "conservativo", la adsorción se consideró insignificante y únicamente se atribuyó al comportamiento de los nitratos en columna a la dispersión mecánica del soluto en la columna de suelo, el tiempo medio de residencia del nitrato en la columna fue de 2.7 horas y la cantidad de nitrato recuperado a la salida de la columna fue de 16.5 mg, que corresponde a un 80 % del nitrato alimentado a la columna al inicio del experimento, por tanto hubo una perdida del 20 % de nitratos en el experimento, el cual pudo haber quedado en la columna de suelo, ya que el muestreo se realizó únicamente por ocho horas, no llegando hasta concentraciones de nitrato en la columna correspondientes al fondo (figura 6.6).

6.4.2.2 Migración de 2,4-D en columna de suelo

En la figura 6.7 se observa que el herbicida empezó a salir de la columna de suelo a las 0.33 horas (20 minutos) y presentando un máximo a las 0.5 horas (30 minutos), por otro lado el tiempo medio de residencia del 2,4-D en la columna de suelo fue de 1.22 horas. En este experimento se recuperó 1.1 mg de 2,4-D, el cual corresponde al 88 % de total alimentado. Por otro lado considerando la cantidad de 2,4-D recuperado, es importante remarcar que el herbicida presentó un comportamiento conservativo y la influencia de adsorción y degradación son insignificantes. Por tanto se deduce que el factor que afecto el experimento fue la dispersión mecánica del contaminante. Así mismo en la curva con la influencia de la biodegradación se observa que las concentraciones máximas para el 2,4-D disminuyen casi por un orden de magnitud (2.5 mg/L) en comparación con la concentración máxima obtenida para este herbicida en la columna con suelo estéril (15.5 mg/L), el tiempo medio de residencia del contaminante en este experimento fue de 3.5 horas, y se recuperó 0.63 mg, esto es un 49 % del contaminante alimentado.

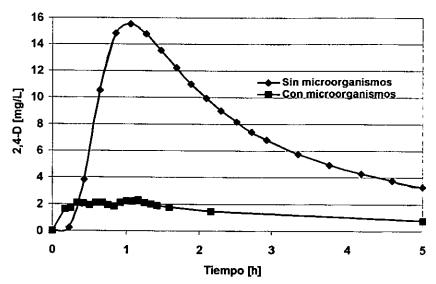


Figura 6.7 Transporte de 2,4-D en el suelo Vertisol $[2,4-D]=1.27 \text{ mg} \approx 2 \text{ kg/ha}; \text{ K}=5 \text{ x } 10^{-6} \text{ m/s}$

Al comparar las dos curvas se observa el efecto de la adsorción y biodegradación en el transporte del contaminante, esto se debe a que el sistema tuvo un tiempo de residencia de

cuatro días en el cual alcanzó un equilibrio entre el suelo y el contaminante, lo cual permitió no sólo el efecto de la dispersión de 2,4-D en el suelo, sino también la adsorción, biodegradación y difusión.

6.4.2.3 Migración de atrazina en columna de suelo

En la figura 6.8 se presenta la migración de atrazina con y sin microorganismos en la columna de suelo como función del tiempo. En la curva sin la influencia de degradación microbiológica se observa un comportamiento muy semejante al 2,4-D, presentándose el máximo de concentración de los herbicidas en la salida de la columna a las 0.33 horas (20 minutos), con un tiempo medio de residencia de 1.2 horas y 0.15 mg de atrazina recuperada que corresponde a un 77 % del contaminante alimentado inicialmente. Por la similitud con el resultado obtenido para 2,4-D, se concluye que la influencia de tos fenómenos de adsorción y la degradación de atrazina en este experimento fueron insignificantes. Por tanto, la curva sin microorganismos se debe a la dispersión de la atrazina en el suelo.

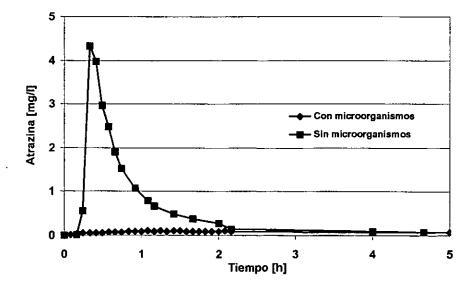


Figura 6.8 Migración de atrazina en suelo Vertisol; [atrazina]= 0.20 mg/columna = 0.314 kg/ha, con microorganismos; K = 5×10^{-6} m/s

El comportamiento "conservativo" de los agroquímicos se debe al corto tiempo de residencia en las columnas de suelo, asimismo, se determinó el coeficiente de dispersividad para atrazina (capítulo 7) considerando que es el fenómeno que se presenta en los experimentos de migración de atrazina sin la influencia de la biodegradación.

Comparando los dos experimentos, en la curva sin la influencia de los microorganismos la magnitud de los máximos observados para la concentración de atrazina en el agua drenada fueron de 4 mg/L aproximadamente, mientras que en el experimento con microorganismos el máximo de concentración fue ligeramente superior a 0.1 mg/L. Esta diferencia se debe a la biodegradación y adsorción de la atrazina en el experimento con microorganismos.

Por otro lado, se observa una retención de la atrazina debido a la adsorción en el suelo ya que el tiempo de residencia de la atrazina antes de iniciar el flujo de agua, fue de cuatro días. Este tiempo permite establecer un equilibrio de la atrazina disuelta con el suelo por procesos de adsorción. Por otro lado el tiempo medio de residencia de atrazina en la columna de suelo después del periodo de reposo fue de: 2.42 horas.

El objetivo de realizar experimentos en columnas de suelo con microorganismos fue para demostrar en forma cualitativa la influencia de los mismos en la migración de los herbicidas, por tanto se demostró que la biodegradación y la adsorción tienen influencia en la migración de los herbicidas, y que son factores que pueden contribuir a disminuir el riesgo de migración de los contaminantes al agua subterránea, esto siempre y cuando los herbicidas tengan el tiempo de residencia suficiente para que estos factores tengan efectos sobre los compuestos.

CAPÍTULO 7. MODELACIÓN DE LA MIGRACIÓN DE HERBICIDAS EN COLUMNAS DE SUELO

La aplicación de modelos en problemas de migración de contaminantes en suelos y en agua subterránea, puede realizar una descripción de los procesos involucrados y simulaciones bajo diferentes escenarios. Contribuyen a la evaluación de riesgos existentes y futuros y, de esta manera, en la toma de decisiones sobre el manejo de estas sustancias en la agricultura y de la normatividad relacionada con su uso. En este capítulo se presenta la determinación de los coeficientes de dispersión para 2,4-D y atrazina (parámetros utilizados en la modelación de la migración de los herbicidas al agua subterránea) por medio de un modelo de transporte Víctor 0.1 (Arroyo, 1998). Además de la simulación de la migración de estos herbicidas en diferentes escenarios, para conocer los efectos de los eventos de lluvia posteriores a la aplicación de herbicidas y la lixiviación de éstos en el campo por medio del modelo PESTAN (Ravi et al., 1991).

7.1 Coeficiente de dispersión

Para determina el coeficiente de dispersión se utilizó el modelo de Victor 0.1, el cual se basa en la ecuación de advección-difusión para una columna semi-infinita, con un término de reacción de primer orden y un pulso constante en una frontera. Esta ecuación fue programada por Arroyo (1998) en Matlab

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_c}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_c}{\partial x} - k_1 C_c$$
 Ec.7.1

Donde

C_c: Concentración del contaminante en la fase líquida (mg/L)

t:Tiempo (min)

x: Distancia que recorre el contaminante (cm)

D: Coeficiente de dispersión (cm²/min)

V: velocidad de poro (cm/min)

k_d: Coeficiente de adsorción (L/mg)

El modelo Victor 0.1 fue calibrado con los resultados obtenidos en el laboratorio (ver Capítulo 6). La calibración del modelo consistió en ajustar una curva modelada a la curva experimental obtenida de los experimentos de infiltración de 2,4-D y atrazina en columnas de suelo tipo Vertisol. El ajuste de la curva se realizó mediante la variación del coeficiente

de dispersión, de esta manera, el coeficiente se varió hasta que la curva modelada y la experimental fueran semejantes (Figura 7.1 y 7.2). Los coeficientes de dispersión que permitieron que las curva modeladas de 2,4-D y atrazina se ajustará a las curvas experimentales fueron 0.77 cm²/min para 2,4-D y 2.5 cm²/min para atrazina, con un coeficiente de correlación entre la curva experimental y modelada de 0.99 para 2,4-D y 0.96 para atrazina. Con los coeficientes de dispersión de los herbicidas, la velocidad de poro en la columna (calculada en el Capítulo 6 del presente trabajo) y despejando la ecuación de dispersión mecánica (Ecuación 7.2) se obtuvo el coeficiente de dispersividad para cada herbicida, el cual es la propiedad del medio que define la distribución del contaminante en dirección longitudinal y transversal.

$$K = \frac{D}{V}$$
 Ec. 7.2

Donde

a: constante de dispersividad (cm)

D : coeficiente de dispersión (cm²/min)

v : Velocidad de poro (cm/min)

Los valores de dispersividad obtenidos fueron 25.7 cm para 2,4-D y 83.33 cm para atrazina.

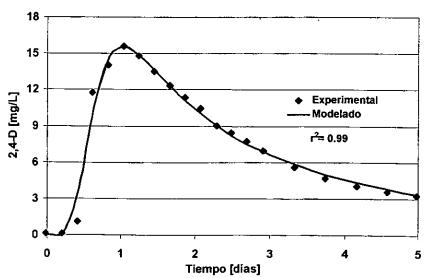


Figura 7.1 Calibración del modelo de transporte de 2,4-D en columnas de suelo; D=0,77 cm²/min

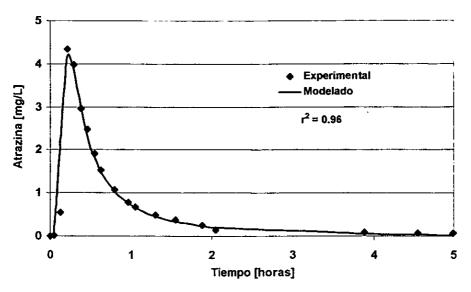


Figura 7.2 Calibración del modelo de transporte de atrazina en columnas de suelo; D=2.5 cm²/min

Con los coeficientes de dispersividad obtenidos y las velocidades de poro para diferentes precipitaciones pluviales en el área de estudio, se calcularon los coeficientes de dispersión en campo bajo diferentes condiciones ambientales despejando D de la ecuación 7.2 (D=\alpha*v). La estimación de velocidad de poro para las diferentes precipitaciones pluviales se realizó con ecuación 6.3, considerando sólo un 15 % de la porosidad total, ya que el transporte de agua en suelos arcillosos preferentemente se da en los macroporos lo cual equivale al porcentaje anteriormente mencionado (Schachtschabel, 1998).

Los eventos de lluvia considerados para el cálculo de los diferentes coeficientes de dispersión fueron: uno de lluvias fuertes que representan las precipitaciones de la época de inundaciones en Tabasco para el año de 1999 (125 mm/en 2 horas), otro con poca lluvia representativo de la época de sequía (0.5 mm/día) y un escenario con las lluvias promedio de 27 años en la zona de estudio (6 mm/día). Los coeficientes de dispersión para cada evento se presentan en la tabla 7.1 y 7.2.

Tabla 7.1 Coeficientes de dispersión calculados para 2,4-D con diferentes precipitaciones pluviales

Condiciones ambientales*		Vel. de poro (cm/hr)	Coeficiente de dispersión (cm²/min)**
Sequia	0.002	0.014	0.36
Lluvia promedio	0.025	0.167	4.28
Lluvia fuerte	0.520	3.467	88.98

^{*} Datos obtenidos de la estación meteorológica del campo experimental en Cárdenas, Tab.

Tabla 7.2 Coeficientes de dispersión calculados para atrazina con diferentes precipitaciones pluviales

Condiciones ambientales*	Precipitacióu? (cm/hr)	Vel. de poro (cm/hr)	Coeficiente de dispersión (cm²/min)**
Sequía	0.002	0.01	1.16
Lluvia promedio	0.025	0.17	13.88
Lluvia fuerte	0.520	3.47	288.87

^{*} Datos obtenidos de la estación meteorológica del campo experimental en Cárdenas, Tab.

7.2 Modelación del transporte de herbicidas bajo diferentes escenarios

Para la modelación de la migración de los herbicidas en diferentes escenarios se utilizó el modelo PESTAN; este modelo estima el transporte de solutos a través del suelo. Basándose en la solución analítica de la ecuación de transporte para la advección - dispersión - reacción (Ecuación. 7.3).

$$\frac{\partial C_{e}}{\partial t} = D \frac{\partial^{2} C_{e}}{\partial x^{2}} - v \frac{\partial C_{e}}{\partial x} - \frac{\rho_{b}}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} - k_{1} C_{e}$$
 Ec. 7.3

Donde

Ce: Concentración del contaminante en la fase líquida (mg/L)

- t: Tiempo (min)
- x: Distancia que recorre el contaminante (m)

^{**} D= \alpha V coeficiente de dispersi\u00f3n (Domenico y Schwartz, 1997)

^{**} D= \alpha V coeficiente de dispersi\u00f3n (Domenico y Schwartz, 1997)

D: Coeficiente de dispersión (m²/min)

v: velocidad de poro (m/min)

ρ_b: Densidad del suelo (mg/L)

 θ : Porosidad (m³/m³)

S: Concentración en la fase sólida (mg/mg)

K₁: Velocidad de biodegradación (1/min)

El modelo fue desarrollado por Enfield *et al.* (1982), desde entonces es usado por la Environmental Protection Agency (EPA) en el programa de plaguicidas, para evaluar los riesgos de contaminación del agua subterránea por herbicidas.

Este modelo fue verificado por Hansen et al. (2000), la verificación se realizó comparando los resultados de la migración de atrazina modelada con los obtenidos en campo y en el anexo 1 del presente trabajo se encuentra la comprobación estadística de la verificación realizada por Hansen et al. 2000. Se estimó la influencia de la biodegradación durante la infiltración utilizando la función que se encuentra en el programa PESTAN.

El modelo fue utilizado para la estimación del riesgo de la contaminación al agua subterránea, para lo cual, se utilizó el límite de la Organización Mundial de la Salud (WHO siglas en inglés) para agua del consumo humano para los dos herbicidas en estudio en la tabla 7.3 se presentan estos valores.

Tabla 7.3 Límites de concentración de 2,4-D y atrazina establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para agua de consumo humano

Herbicida	Limite (mg/L)
2,4-D	0.03
Atrazina	0.002

Asimismo, los parámetros utilizados para realizar la modelación de 2,4-D y atrazina con el PESTAN se muestran en la tabla 7.4.

Es importante remarcar que algunos parámetros fueron determinados experimentalmente tales como: coeficiente de adsorción, cinética de biodegradación y coeficiente de dispersión, algunos se investigaron en la literatura, entre los cuales esta: la solubilidad,

densidad del suelo, porosidad y coeficiente característico de la curva y por último, otros definen las condiciones de campo en las que se quiere modelar.

Tabla 7.4 Parámetros utilizados en la modelación para 2,4-D y atrazina

Parámetro	2,4-D	Atrazina
Solubilidad en agua (mg/L)	620 ¹	30 ¹
Precipitación (Recarga) (cm/h)	Ver Tabla 7.1	Ver Tabla 7.2
Constante de adsorción (L/kg)	0.75	3.8
Constante de biodegradación (h ⁻¹)	0.021 ± 0.019	0.0089 ± 0.005
Densidad del suelo (g/cm³)	1,212	1.212
Porosidad (cm ³ / cm ³)	0.543 ³	0.543 ³
Coeficiente característico de la curva	4.4 ²	4.4 ²
Conductividad hidráulica (cm/hr)	1.83	1.83
Coeficiente de dispersión (cm²/hr)	Ver tabla 7.1	Ver tabla 7.2
Profundidad minima (cm)	0	0
Profundidad máxima (cm)	110	110
Tiempo mínimo (d)	0	0
Tiempo máximo (d)	50	50
Número de aplicaciones del plaguicida	1	1
Cantidad aplicada (kg/ha)	2.00	2.0
Día de aplicación	0	0

7.2.1 Resultados de la modelación de 2,4-D

Para la modelación realizada con un evento de sequía se observo (Figura 7.3) que con biodegradación la concentración de 2,4-D a los 110 cm de profundidad (nivel freático) es por un orden de magnitud inferior al límite OMS, por tanto no existe riesgo de contaminación del agua subterránea en la zona de estudio cuando hay biodegradación.

Por otro lado si no existe biodegradación del herbicida en las condiciones de campo aún en temporada de sequía el 2,4-D se puede infiltrar al agua subterránea en concentraciones

² Ravi y Johnson (1991)

³ Colegio de Postgraduados (1997)

mayores al límite de la OMS, por lo que en condiciones sin biodegradación el 2,4-D si representa un riesgo de contaminación para el agua subterránea.

Es importante remarcar que la simulación se refiere sólo a condiciones de sequia por temporadas largas de aproximadamente 1000 días y con una sola aplicación del herbicida durante este periodo, condiciones que son dificiles de presentarse en la actualidad.

Por lo anterior en el presente trabajo se demuestra que la biodegradación tienen influencia sobre el transporte de contaminantes, pero es necesario realizar estudios donde las condiciones de aplicación sean las de campo y bajo las condiciones climáticas de la zona de estudio.

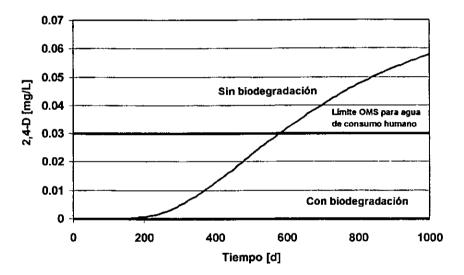


Figura 7.3 Modelación de la migración de 2,4-D hacía el manto freático, con influencia de poca lluvia (0.5 mm/día)

Con respecto a la infiltración de 2.4-D en temporada de lluvia promedio (Figura 7.4) se observa un comportamiento semejante a la infiltración en sequía, en el cual se puede observar que la biodegradación juega un papel importante en la infiltración del herbicida hacia el agua subterránea, ya que con la influencia de la biodegradación la concentración del herbicida es un orden de magnitud inferior al limite OMS, mientras que sin biodegradación la máxima concentración de 2,4-D que infiltra al agua subterránea es de 0.06 mg/L, el doble de límite OMS.

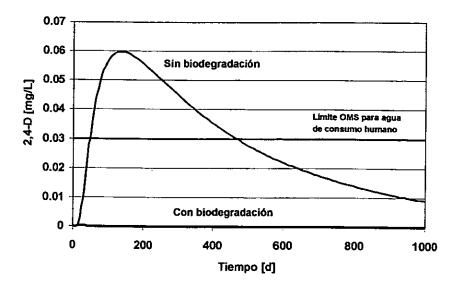


Figura 7.4 Modelación de la migración de 2,4-D hacia el manto freático, con influencia de lluvia promedio (6 mm/día)

En el caso de lluvias fuertes (Figura 7.5) la migración de 2,4-D con la influencia de la biodegradación aumenta hasta una concentración cercana a 0.01 mg/L en un periodo aproximado de 15 días, esta concentración es inferior al límite marcado por la OMS.

En el caso de la migración sin la influencia de la biodegradación la concentración de 2,4-D fue mayor que el límite OMS.

Por lo anterior el 2,4-D es un herbicida que puede migrar a las aguas subterráneas si no es degradado, por tanto, la biodegradación juega un papel muy importante en la disminución de la concentración que migra hacia el manto freático.

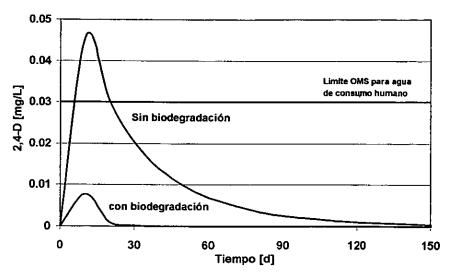


Figura 7.5 Modelación de la migración de 2,4-D hacia el manto freático, con influencia de lluvias fuertes (125 mm/día)

Comparando las figura 7.3, 7.4 y 7.5 se observa que bajo las diferentes condiciones ambientales el 2,4-D puede llegar al manto freático si no hay biodegradación, y que en todos los casos la concentración que llega sobrepasa el límite establecido por la OMS (0.03 mg/L) para este herbicida.

Considerando los resultados obtenidos por la modelación con la influencia de la biodegradación, el 2,4-D no representa un riesgo de contaminación para las aguas subterráneas en la zona de estudio, a menos que los metabolitos generados por la degradación de este compuesto sean más persistentes y tengan una mayor movilidad que el 2,4-D en suelo.

Así mismo es necesario considerar que en los diferentes perfiles del suelo la vida media de degradación de los compuestos varía, siendo más lenta a profundidades mayores, lo que aumenta el riesgo de contaminación al agua subterránea, ya que conforme avanza el contaminante en el perfil de suelo su degradación es cada vez más lenta.

Por otro lado en los resultados obtenidos sólo se considero una aplicación del herbicida durante periodos de tiempo largos hasta de 1000 días, lo cual sólo refleja la influencia de la

biodegradación sobre el transporte del herbicida, pero si se considera que en el campo el número de aplicaciones en un periodo de 1000 días es mayor a uno, las posibilidades de contaminación del agua subterránea con el plaguicida en estudio aumentan considerando el número de aplicaciones y los periodos de lluvia que se presenten.

7.2.2 Resultados de modelación de la atrazina.

En la figura 7.6 se observa que la concentración del herbicida sin la influencia de la biodegradación es mayor que el límite de la OMS (0.02 mg/L), pero con la influencia de la biodegradación, la concentración de salida hacia el manto freático se encuentra por un orden de magnitud abajo del límite OMS.

Lo anterior se debe a que con poca lluvia la biodegradación del herbicida se favorece ya que tiene un mayor tiempo de residencia en el suelo, lo cual permite que los microorganismos degraden este herbicida, no presentando un riesgo para el agua subterránea en la zona de estudio.

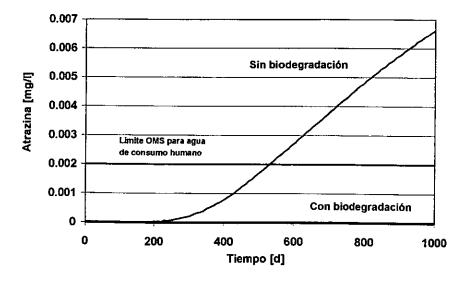


Figura 7.6 Modelación de la migración de atrazina hacia el manto freático. con influencia de poca lluvia (0.5 mm/día)

Considerando un evento de lluvia promedio (Figura 7.7) se observa que la atrazina sin la influencia de la biodegradación llega al manto freático con una concentración cinco veces mayor al límite OMS. Con respecto a la curva con la influencia de la biodegradación, se encontró que la atrazina puede migrar hacia el manto freático con concentraciones ligeramente superiores al límite de la OMS.

Comparando la esta curva con la obtenida con la curva para 2,4-D en el mismo caso, es importante remarcar que la atrazina es más persistente a la biodegradación microbiológica que el 2,4-D, la influencia de la biodegradación disminuye sobre la migración del contaminante, aún así la biodegradación es un factor determinante para la infiltración de la atrazina a las aguas subterráneas.

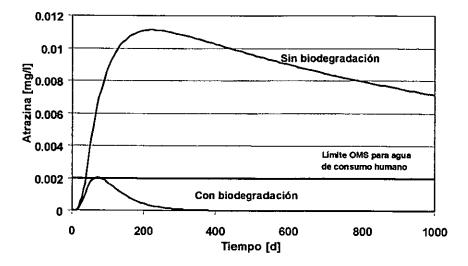


Figura 7.7 Modelación de la migración de atrazina hacia el manto freático, con influencia de lluvia promedio (6 mm/día)

Con respecto a un evento de lluvia fuerte (Figura 7.8) se encontró que la influencia de la biodegradación es mínima, ya que la concentración de atrazina que llega al agua subterránea con y sin la influencia de la biodegradación es cuatro y cinco veces mayor al límite OMS respectivamente en 15 días.

Es importante remarcar que 125 mm/día es una lluvia muy fuerte en el área de estudio, la cual en condiciones ideales probablemente no se presentaria en periodos a largo plazo, pero si consideramos que la concentración de atrazina superior al límite OMS llega al agua

subterránea en un periodo inferior a los 10 días, y que en este periodo se pueden presentar lluvias de esta magnitud en la zona de estudio, además de la presencia de grietas con profundidades de hasta 100 cm (existentes en el área de estudio) aumenta la porosidad en el suelo. Se considera que la atrazina bajo estas condiciones si representa el riesgo de contaminar el agua subterránea en la zona de estudio.

Además de lo anterior, estudios realizados por Hansen et al, en 1999, mostraron que en campo las velocidades de degradación son inferiores que las encontradas en el laboratorio, ya que en el área de estudio existen zonas en el perfil de suelo con ausencia de oxígeno y bajas temperaturas, lo que disminuye la velocidad de biodegradación del herbicida, aumentando así la posibilidad de migración de la atrazina hacia el agua subterránea.

Por todo lo anterior, en un evento de lluvia fuerte, la migración de atrazina es más rápida y la biodegradación más lenta, lo cual, disminuye la influencia de la biodegradación en la migración de atrazina y permite que la atrazina infiltre al agua subterránea en concentraciones superiores al límite OMS.

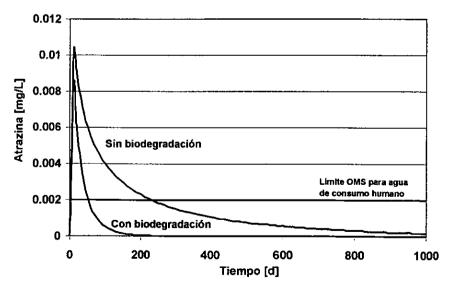


Figura 7.8 Modelación de la migración de atrazina hacia el manto freático, con influencia de lluvias fuertes (125 mm/día)

Por tanto la atrazina es móvil en columnas de suelo y además es medianamente persistente a la degradación, lo cual permite su migración hacia el manto freático. Estos resultados se pueden comparar con los estudios desarrollados por Kruger et al. (1993) en columnas de suelo de 120 cm, donde encontraron atrazina en los lixiviados de la columna, después de un periodo de incubación de 180 días. Por lo anterior se puede decir que la atrazina sí representa un riego de contaminación al agua subterránea en la zona de estudio con la influencia de la biodegradación en presencia de lluvias fuertes y promedio.

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Experimentos realizados con suelos estériles en el laboratorio (para evitar la biodegradación de los herbicidas), permitieron evaluar la adsorción de 2,4-D y atrazina, obteniéndose los coeficientes de adsorción que son necesarios para evaluar el riesgo de infiltración hacia el agua subterránea.

Los coeficientes de adsorción obtenidos fueron: para 2,4-D de 0.76 L/kg y para atrazina de 3.8 L/kg, los cuales son del mismo orden de magnitud que el promedio a partir de 20 valores de constantes de adsorción para diferentes tipos de suelo reportados en la literatura (Montgomery, 1997) y son 0.79 L/kg (2,4-D) y 3.6 L/kg (atrazina)

Experimentos realizados en suelo tipo Vertisol suspendido y húmedo permitieron obtener las constantes de biodegradación, la vida media y persistencia de los herbicidas 2,4-D y atrazina en suelo, las constantes obtenidas fueron utilizadas en la modelación de la migración de los herbicidas, para determinar la influencia de la biodegradación sobre la infiltración al agua subterránea.

La cinética de degradación de 2,4-D en suelos tropicales (Vertisoles) alcanzó el 90 % en los primeros nueve días tanto en suelo húmedo como saturado, por lo que no ofrece un riesgo en el suelo a menos que los productos de degradación sean muy persistentes.

La cinética de degradación de atrazina en suelo suspendido alcanzó 80 % en 25 días, incluyendo el periodo de adaptación de los microorganismos al medio, mientras que para experimentos en suelo húmedo con concentraciones de 1 mg/kg se alcanzó el 80 % a los 7 días, y para la concentración de 10 mg/kg se alcanzó 75 % en 15 días aproximadamente.

Las vidas medias obtenidas para 2,4-D (0.61 a 1.4 días) y atrazina (3.2 a 11.6 días) fueron menores a las reportadas en la literatura, las cuales son: de 1.8 a 3.1 días para 2,4-D (Liu et al., 1987) y 53 a 113 días para atrazina (Burkhard y Guth, 1987).

El 2,4-D fue menos resistente a la biodegradación microbiológica que la atrazina, además de mayor cantidad de 2,4-D fue degradado (90 %) en comparación con la atrazina (80 %).

Con base en los experimentos en el laboratorio y la modelación realizada, se establece que la biodegradación influye fuertemente en la migración de los herbicidas (2,4-D y atrazina) en suelo y es un factor que puede evitar la contaminación de las aguas subterránea.

Con experimentos de infiltración en columnas de suelo con una conductividad hidráulica del mismo orden de magnitud que lo medido en campo (Colegio de Postgraduados, 1997), se determinó el factor de dispersividad para 2,4-D y atrazina, el cual es la propiedad del medio que define la distribución del contaminante en dirección longitudinal y transversal, con estos factores de dispersividad se calcularon los coeficientes de dispersión para diferentes precipitaciones pluviales.

Los coeficientes de dispersividad obtenidos para cada herbicida en el suelo de Tabasco fueron 25.7 cm para 2,4-D y 83.3 cm para atrazina.

Los resultados de infiltración de herbicidas en columnas de suelo revelaron que, al transportarse estas sustancias inmediatamente después de su aplicación, tienen un comportamiento "conservativo" (sin retención en el suelo), y que el fenómeno predominante en estos experimentos fue la dispersión. Por otro lado, cuando se aumenta el tiempo de retención de los herbicidas en el suelo, se aumenta la influencia de la biodegradación y la adsorción sobre la infiltración de los herbicidas, disminuyendo así el riesgo de contaminación a las aguas subterráneas.

Con el programa PESTAN se modeló la migración de herbicidas en el un perfil de suelo con un nivel freático de 110 cm, obteniendo curvas de salida de contaminante con y sin la influencia de la biodegradación.

Considerando los resultados obtenidos en la modelación, en la cual se simuló la migración de 2,4-D y atrazina sin la influencia de la biodegradación con microorganismos nativos de suelo pero con la influencia de la adsorción, se define que estos herbicidas potencialmente podrían migrar al agua subterránea en concentraciones superiores al límite OMS.

Los resultados de los ejercicios de modelación matemática realizados sugieren que la biodegradación es el factor más importante para la reducción de la concentración de herbicidas en el suelo y, por lo tanto, de la disminución de riesgos de infiltración al agua subterránea.

Considerando los resultados de modelación para 2,4-D con influencia de biodegradación, este herbicida no representa ningún riesgo de contaminación al agua subterránea en ninguna de las condiciones modeladas (lluvia fuerte, lluvia promedio y poca lluvia). Pero sin la influencia de la biodegradación el 2,4-D es un contaminante que potencialmente puede migrar hasta el agua subterránea.

Por otro lado, según los resultados de la modelación para atrazina en épocas de lluvia promedio (6 mm/día) y lluvias fuertes (125 mm/día), existe el riesgo de que lleguen concentraciones arriba del límite de 0.002 mg/L (OMS) al nivel del manto freático promedio (110 cm) en el campo experimental de Tabasco.

En el caso de poca lluvia, los resultados de la modelación sugieren que no hay riesgo de infiltración de atrazina hacia el manto freático.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en el presente estudio, se recomienda que los herbicidas se apliquen en el suelo húmedo, ya que los microorganismos requieren agua para poder llevar a cabo la degradación de los herbicidas. Si es necesario regar antes de la aplicación.

Asimismo se recomienda esperar aproximadamente seis días después de la aplicación para regar. Con el fin de dar un tiempo de residencia de los herbicidas en el suelo y favorecer la influencia de la adsorción y biodegradación sobre los agroquímicos, disminuyendo así los riesgos de infiltración al agua subterránea.

En el presente trabajo se demostró que la biodegradación influye en la disminución de la infiltración del 2,4-D y atrazina, pero es necesario realizar estudios de los factores ambientales y practicas agrícolas que pueden inhibir la degradación de 2,4-D y atrazina, para llevar a cabo una evaluación de riesgos de infiltración de los herbicidas al manto freático.

También es importante realizar estudios de infiltración de los metabolitos de 2,4-D y atrazina, con el fin de evaluar el riesgo de infiltración no sólo de los herbicidas si no de los productos de degradación que generan estos contaminantes en el suelo.

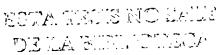
Por otro lado, es necesario la realización de estudios de biodegradación en diferentes perfiles de suelo, ya que la constante de biodegradación varía conforme la profundidad del perfil de suelo, presentándose la biodegradación aerobia (rápida) en los perfiles superficiales del suelo, y la biodegradación anaerobia a profundidades mayores (lenta).

Por último, se recomienda la realización de estudios de modelación a periodos más cortos, considerando el número de aplicaciones de herbicidas que se hacen al suelo en un ciclo de siembra y las lluvias que se presentan en el mismo.

BIBLIOGRAFIA

- Albert, L.A., 1990, "Los plaguicidas, el ambiente y la salud", Centro de Ecodesarrollo, 331p.
- Alexander, M., 1994, "Biodegradation and remediation", academic press, 320 p
- Anderson, M. P. y W. W. Woessner, 1992, "Applied Groundwater Modeling -Simulation of flow advective transport", ed. Academic Press, Inc. San Diego CA, pp. 236-241.
- Arroyo, V., 1998, "Uso eficiente y conservación del agua en el medio rural", Publicación interna, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Proyecto HC-9803.
- ASTM, 1991a, "Standard test method for measurement of hydraulic conductivity of saturated porous materials using a flexible wall permeameter", Annual Book of ASTM Standards: Construction: soil and rock; dimension stone; geosynthetics, v-04.08, pp. 1070-1077.
- ASTM, 1991b, "Standard test methods for moisture-density relations of soils and soil-aggregate mixtures using 5.5-lb (2.49-kg) rammer and 12-in. (305-mm) drop", Annual Book of ASTM Standards: Construction: soil and rock; dimension stone; geosynthetics, v-04.08, pp.162-166.
- Atlas, R. M. y R. Bartha, 1997, "Microbial Ecology -Fundamentals and applications", 4ta. Edición, Addison Wesley Longman, Inc. 693 p.
- Barbash, J. E y E. A. Resek, 1997, "Pesticides in Ground Water -Distribution, Trends, and Governing Factors" U. S. Environmental Protection Agency, Washington, D. C.
- Battersby y V. Wilson, 1989, "Survey of the anaerobic biodegradation potencial of organic compounds in digesting sludge", Appl. Environ. Microbiol., v. 55, pp 433-439
- Bear, J. y Y. Bachmat, 1991, "Introduction to Modelling of Transport Phenomena in Porous Media", Kluwer Academic, Inglaterra, 253 p.
- Bichat, F., G. K. Sims, y R. L. Mulvaney, 1998, "Microbial utilization of atrazinenitrogen", United State Departament of Agriculture,

- Borlaug, N. y C. Dowswell, 1994, "Feeding a Human Population that Increasingly Crowds a Fragile Planet. Keynote lecture". Supplement to Transactions, 15th World Congress of Soil Science. Acapulco, Mexico. 15 pp.
- Bowman, B.T., 1989, "Mobility and persistence of the herbicides atrazine, metolachlor and terbuthylazine in plainfield sand determined using field lysimeters", J. Environ. Qual., v.17, pp 485-491.
- Brown, L., 1991, "Efectos de la erosión. En: Salvemos la Tierra". Ed. Aguilar. México. 208 pp.
- Burkhard, N. y J.A. Guth, 1987, "Chemical hydrolysis of 2-chloro-4,6-bis(alkyl-amino)-1,3,5- triazine herbicides and their breakdown in soil under the influence of adsorption", Pestic. Sci., v.12, no. 1, pp.45-52.
- California Departament of Food and Agriculture, 1990, "Summary of toxicology data: Atrazine", Sacramento, CA.
- Cámara, O., 1994, "Impacto de la agricultura bajo riego sobre la calidad del agua: caso del valle del Yaqui, Sonora", Ingeniería Hidráulica en México, v.l.IX, pp. 57-71.
- Camarena, O. J. A. Aguilar, R. Vega y J, R. Lomelí, 1999, "Control Integral de Malezas Acúatica en Distritos de Riego", Centro Nacional de Trasferencia de Tecnología de Riego y Drenaje, México, 82 p.
- Capriel, P., A. Haisch y S. U. Khan, 1985, "Distribution and nature of bound (nonextractable) residues of atrazine in a mineral soil nine years after the herbicide application", J. Agric. Food Chem., v. 33, no. 4, pp. 567-569.
- CICOPLAFEST, 1998, "Catálogo Oficial de Plaguicidas. Comisión Intersecretarial para el COntrol del proceso y uso de PLAguicidas FErtilizantes y Sustancias Tóxicas".
- CNA, 1990, "Mecánica de suelos (Instructivo para ensaye de suelos)", 1ra reimpresión, Colección de Breviarios del Agua, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 413 p.



- CNA-IMTA-CP, 1993, "Construcción de un módulo de drenaje subterráneo controlado en 60 ha del campo experimental - El Trapecio", CEICADES-CP, Memoria Técnica. Montecillo, Edo. De México, México.
- Colegio de Postgraduados, 1997, "Esquema global para la evaluación del módulo de drenaje subsuperficial de 60 hectáreas, construido en el Campus Tabasco del Colegio de Postgraduados", Informe final, Cárdenas, Tab., en dos volúmenes.
- Crawford y Crawford, 1996, "Bioremediation: Principles and applications", Cambrige University Press, Cambrige, 400 pp.
- Chemservice, 1999, "Certificate of analysis".
- Departament of the Army, 1986, "Laboratory Soils Testing, Engineering and Design", USA.
- Domenico P.A. y F. W. Schwartz, 1997, "Physical and chemical hydrogeology", 2. ed., Jonh Wiley and Sons, Inc., New york, NY., 494 p.
- Dupont, R. R., R. C. Sims, J. L. Sims, y D. L. Sorensen, 1988, "In Situ Biological Treatment of Hazardous Waste-contaminated Soils". Biotreatment Systems, Vol. II, CRC Press, Inc., Boca Ratón, FL.
- Enfield, C.G., R.F. Carsel, S.E. Cohen, T. Phan, y D.M. Walters, 1982, "Approximating Pollutant Transport to Ground Water," Ground Water, vol. 20, no. 6, pp. 711-722.
- Esser, H. O., G. Dupuis, E. Ebert, G. J. Marco y C. Vogel, 1985, "Herbicides Chemistry: Degradation and mode of action", v. 1. Marcel Dekker, New York, pp. 129
- Estrella, M. R., M. L. Brusseau, R. S. Maier, I. L. Pepper, P. J. Wierenga y R. M. Miller ,1993, "Biodegradation, sorption, and transport of 2,4-D dichlorophenoxyacetic acid in saturated and unsaturated soil", Applied and Environmental Microbiology, pp. 4266-4273.
- Eweis, J. B., S. J. Ergas, D. P. Chang y E. D. Schroeder, 1999, "Principios de Biorrecuperación", 1ra edición, McGraw Hill, 321 p.

- FitzPatrick E. A., 1985, "Suelos: Su formación, clasificación y distribución", 2. ed. CECSA, México D.F., 430 p.
- Formsgaard, I. S., 1995, Degradation of pesticides in subsurface soils, unsaturated zone-a review of methods and results, Intern. J. Environ. Anal. Chem. v. 58, pp. 231-245.
- Hansen, A.M., M. van Afferden, O. Quintero, E. Martínez y R.A. Guillén, 2000, "Migración de agroquimicos en suelo agrícola y cuantificación en el agua drenada a nivel parcelario (Etapa III)", Documento Técnico, Proyecto TH-2015, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua y Comisión Nacional del Agua.
- Hansen, A.M., M. van Afferden, O. Quintero, E. Martínez, R.A. Guillén, S. Tamari y L. Lugo, 1999, "Migración de agroquímicos en suelo agrícola y cuantificación en el agua drenada a nivel parcelario (Etapa II)", Documento Técnico, Proyecto TH-9919, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua y Comisión Nacional del Agua.
- Hansen, A.M., V.M. Arroyo, O. Quintero, S. Tamari y C. Mariano, 1998, "Migración de agroquímicos en el suelo y cuantificación en los excedentes de agua drenada a nivel parcelario (primera de tres etapas)", Informe final del proyecto HC-9814. IMTA y CNA.
- Hartley, D y Kidd, H., 1987, The agrochemicals handbook, 2nd ed. (England: Royal Society of Chemistry).
- INEGI, 2000, "Carta de climas".
- INEGI, 2000, "Marco Geoestadístico".
- Jonnavithula S. S., S. D. O'Neill, D. A. Léger y P. H. Milburn, 1992, "Impact of atrazine-bearing agricultural tile drainage discharge on planktonoc drift of a natural stream", Environmental Pollution, v.76, pp.201-210.
- Jury, W. A., D. D. Focht y W. J. Farmer, 1987, "Evaluation of pesticide pollution potencial from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation", J. Environ. Qual., v. 16, no. 4, pp. 422-426.

- Kämpfer, P. y W. D. Weisenfels, 1997, "Luftgetragene Mikroorganismen in Abfallbehandlungsanlangen, Fachgruppe Umweltsmikrobiologie", Lieskau, Alemania.
- Kaufman, D. D. y P. C. Kearney, 1980, "Microbial degradation of s-triazine herbicides. Residue Reviews", v. 32, p.p 235-265
- Kross, B. C., A. Vergara, y L. E. Rasue, 1992, "Toxicity assessment of atrazine, alachlor and carbofuran and their respective environmental, metabolites using microtox", Journal of Toxicology and Environmental Health, v.37, pp.149-159.
- Kruger, E. L., L. Somasundaram, R. S. Kanwar Y J. R. Coats, 1993, "Persistence and degradation of [14C] atrazine and [14C]deisopropylatrazine as affected by soil depth and moisture conditions", Environmental Toxicology Chemistry, v.12, pp. 1959-1967.
- Levenspiel, O., 1993, "Ingeniería de las Reacciones Químicas", 3ra edición, Reverté, 637 p.
- Liu, D., W.M. Strachan, F. Thomson y K. Kwasniewska, 1987, "Determination of the biodegradability of organic compounds", Environ. Sci. Technol., v.15, no. 7, pp. 788-793.
- McCarty, P. L., 1991, "Engineering Concepts for in Situ Bioremediation, Journal of Hazardous Materials, v. 28, pp. 1-11.
- McMahon, P.B., F. H. Chapelle y M. J. Jagucki, 1992, "Atrazine mineralization potential of alluvial- aquifer sediments under aerobic conditions", Environ. Sci. Technol., v.26, no. 8, pp. 1556-1555.
- Miller, J. C. y J. N. Miller, 1993, " Estádistica para Química Analítica", 2da. Edición, Addison-Wesley Iberoamerica, 211 p.
- Montgomery, J. H., 1997, "Agrochemicals Desk Reference", 2. ed. Lewis publishers, Boca Raton, NY., 643 p.

- Observatorio Latinoamericano de Conflictos Ambientales, 1998, "Plaguicidas con solicitudes de PROHIBICION y de SEVERA RESTRICCION", Alianza por una mejor calidad de vida / Red de acción en plaguicidas de chile
- Pacheco, J. y A. Cabrera, 1996, "Efecto del uso de fertilizantes en la calidad del agua subterránea en el estado de Yucatán", Ingeniería Hidráulica en México v.XI, pp 53-60.
- Proctor, R. R., 1933, "Fundamentals Principles of Soil Compaction", Engineering New-Record, III.
- Pinter, A., 1990, "Long-term carcinogenicity biossay of the herbicide atrazine in F344 rats", Neoplasma, v.37, no.5, 533-544.
- Ravi, V. y J. A. Johnson, 1991, "Pesticide analytical model (PESTAN) versión 4.0", The United States Environmental Protection Agency (EPA), E.U.
- Schachtschabel, P. y F. Scheffer, 1998, "Lehrbuch der bodenkunde", 14. ed., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 494 p.
- Scheunert, I., D. Vockel, J. Schmitzer, y F. Korte, 1987, "Biomineralization rates of ¹⁴C-labeled organic chemicals in aerobic and Anaerobic suspended soil", Chemosphere, v.16, pp 1031-1041.
- Secretaria de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación, 1999, "Anuario Estadístico de la Producción Agrícola de los Estados Unidos Mexicanos".
- Secretaria de Medio Ambiente Recursos naturales y Pesca (SEMARNAP), 1997, Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente. México, 205 p.
- Secretaria de Salud, 1994, " NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el el agua para su potabilización".
- Smith, A.E., 1985, "Identification of 2,4-dichloroanisole and 2,4-D dichlorophenol as soil degradation products of ring-labelled [14C]2,4-D", Bull. Environ. Contam. Toxicol., v.34, no. 2, pp.150-157.

- Somasundaram, L., J.R. Coats y K.D. Racke, 1989, "Degradation of pesticides in soil as influenced by the presence of hydrolisis metabilites", J. Environ. Sci. Health, v.B24, no. 5, pp 457-478.
- Swartjes, F.A., C. Fahrenhorst y M. Renger, 1991, "Entwicklung und Erprobung eines Simulationmodelles für die Verlagerung von Schwermetallen in wasserungesättigten Böden", UBA-Texte UBA-FB 91-069.
- Szabolcs, I., 1994, "Prospects of Soil Salinity 21st century. Inaugural and State of the Art Conferences", v. 1. 15th World Congress of Soil Science. Acapulco, Mexico 123-141 pp.
- Tomas E., 1989, "U.S. Puts new restrictions an atrazine", The Environmental Protection Agency (EPA), Canada.
- Topp, E. Y W, Smith, 1992, "Sorption of the herbicides atrazine and metolachlor to selected plastics and silicone rubber", J. Envir. Qual., v. 21, pp. 316-317.
- Weisenburger, D. D., 1990, "Cancinogenesis test of atrazine and nitrosoatrazine: Compounds of special interest to the Midwest", Proc. AARC, v. 3, pp.32
- Winkelmann, D. A y S. J. Klaine, 1991, "Atrazine metabolite behavior in soil-core microcosms in pesticide transformation products, fate significance in the environment", ACS symposium series 459, Somasundaram, L y Coats, J. R, Eds., (Washington, DC: American Chemical Socity), pp.75-92
- World Health Organization (WHO), 1989, "2,4-Diclorophenoxiacetic acid (2,4-D)-Environmental Aspects", Geneva, 49 p.
- World Health Organization, 1998, "Health criteria and other supporting", Guidelines for drinking Water Quality, v.12, Geneva
- Worthing, C.R y R.J. Hance, 1991,"A world compendium, The pesticide manual", 9. ed, British Crop Protection Council, 1141 p.
- Young, Eva y Dong Jun Oh, 2000, "2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Pathway Map", University of Minnesota.

- Yuemo, Z., L. Colin y S. Stephen, 2000, "Atrazine Pathway Map", University of Minnesota.
- Zimmerman, M. y A. E. Hitchcock, 1942, "Substituted Phenoxy and Benzonic Acid Growth Substances and the Relation of Structure to Physiological Activity", Contr. Boyce Thompson Inst., v.12, pp. 321-343.

ANEXO 1. EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DE LOS DATOS EXPERIMETALES Y MODELADOS

Al.1 Evaluación estadística de los resultados experimentales de adsorción

Las isotermas de adsorción obtenidas en el capítulo 4 de este documento se compararon estadísticamente con los duplicados realizados en el experimento. Los datos obtenidos y sus duplicados fueron los siguientes:

A1.1 Datos obtenidos para la cinética de adsorción de 2,4-D

2,4-D en agus [mg/L]	Duplicados [mg/L]
13.01	13.12
5.16	
2.48	
1.26	
0.26	0.27

A1.2 Datos obtenidos para la cinética de adsorción de atrazina

Atrazina en agua [mg/L]	Duplicados [mg/L]
0.0041	0.004
0.0017	
0.0008	
0.0004	0.0003

Para la comparación de estos datos se uso la prueba de t para dos poblaciones con diferentes tamaños de muestra, se obtuvieron las medias y desviaciones estándar de cada población. Los resultados se muestran en la tabla A.1.3.

Herbicida (mg/L) Media Desviación estándar Tamaño de muestra 2,4-D Original 4,44 5 4.47 Duplicado 6.69 6.43 2 Atrazina Original 0.0014 0.0022 4 Duplicado 1.51 0.99 2

Tabla A1.3 Medias y desviaciones estándar para cada población

Con las medias obtenidas para cada población y utilizando las siguientes formulas se determinó si existía diferencia significativa entre las dos poblaciones, con el fin de validar el método utilizado para determinar la constante de adsorción. Por tanto, utilizando las dos desviaciones estándar individuales se estimó una desviación estándar conjunta con la siguiente formula.

$$S^{2} = \left\{ \frac{(\mathbf{n}_{1} - 1)\mathbf{s}_{1}^{2} + (\mathbf{n}_{2} -)\mathbf{s}_{2}^{2}}{\mathbf{n}_{1} + \mathbf{n}_{2} - 2} \right\}$$
 Ec. A1.1

Donde

S: Desviación conjunta de las dos poblaciones

n₁: Tamaño de muestra original

s₁: Desviación estándar de la muestra original

n_{2:} Tamaño de muestra duplicado

s2: Desviación estándar de la muestra duplicado

Con la desviación estándar de las dos muestras se determinó la t calculada de la prueba, con la siguiente formula:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{S\sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$
 Ec. A1.2

Donde

t: t calculada

x1: Media de la población original

x, : Media de la población duplicado

Los grados de libertado (g.l) considerados para esta prueba son iguales a:

$$g_1 = n_1 + n_2 - 2$$
 Ec. A1.3

Con los grados de libertad obtenidos para cada una de las comparaciones (atrazina y 2,4-D) y por medio de tablas estadísticas se obtuvieron los valores críticos para t, los cuales se compararon con las t calculadas, Para considerar que no existía diferencia significativa entre las dos poblaciones es necesario que el valor calculado sea menor al valor critico obtenido en tablas La comparación se hizo a un nivel de significancia del 95 %. Los resultados se muestran en la tabla A.1.4.

Tabla A1.4 comparación estadística de los resultados de las isotermas de adsorción para 2,4-D y atrazina (significancia del 99 %)

Herbicidas	t calculada	t tablas	Grados de libertad	Resultado
2,4-D	0.518	4.03	4	No hay diferencia entre la
Atrazina	0.0006	4.6	5	muestra original y duplicado

A1.2 Determinación de los límites de confianza para las cinéticas de degradación

Para cada una de las cinéticas de degradación obtenidas se determinaron los limites de confianza en cada uno de los valores obtenidos, para el calculo de los límites se utilizaron las siguientes formulas.

$$s_{y/x} = \left\{ \frac{\sum_{i} (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$
 Ec.A1.4

Donde

s_{v/x}: Dato estadístico

yi: Datos obtenidos experimentalmente

ŷ,: Puntos sobre la recta de regresión calculada

n: tamaño de la muestra

Con $s_{y/x}$ y la siguiente ecuación se determinó la desviación estándar para las pendientes obtenidas (cinéticas de degradación).

$$\mathbf{s_b} = \frac{\mathbf{s_{yx}}}{\left\{\sum (\mathbf{x_i} - \overline{\mathbf{x}})^2\right\}^{\frac{1}{2}}}$$
 Ec.A1.5

Donde

s_b: Es la desviación estándar de la pendiente

x_i: Valores de x correspondientes a la pendiente

x: Media de x

Considerando los datos anteriores la pendiente de decaimiento (cinética de degradación: b) y los limites de confianza se define como b ± t*sb, donde el valor de t se obtienen de tablas al nivel de confianza deseado a (n-2) grados de libertad, con lo anterior se determinaron los limites de confianza para cada una de las cinéticas de degradación (pendientes de decaimiento). Los resultados se presentan en la tabla A.1.5.

Tabla A1.5 Resultados para determinar los limites de confianza de las cinéticas de degradación (pendiente de decaimiento) de las cinéticas presentadas en el capítulo 5

Herbicid*	Concentración (mg de herbicida/kg de suelo)	Cinética de degradación b (d°),	8	Syre	t crítica (obtenida en tablas)	Limites de confianza
2,4-D	1	1.12	0.140	0.190	2.45	±0.35
Atrazina	1	0.06	0.003	0.073	2.14	±0.0073
Atrazina	10	0.14	0.017	0.140	2.57	±0.044
2,4-D	1	0.50	0.140	0.630	2.09	±0.29
Atrazina	1	0.22	0.012	0.087	2.31	±0.027
Atrazina	10	0.09	0.009	0.069	2.78	±0.026

A1.3 Evaluación estadística de la calibración de los modelos

La comparación gráfica entre los valores experimentales y los simulados provee una medida visual cualitativa de la similitud entre las gráficas de las funciones, de este modo se da una idea de la distribución espacial del error en la calibración. Sin embargo, la gráfica de la función incluye el error introducido por la observación y por lo tanto no debe ser usado como la única prueba de calibración (Anderson, 1992).

Por lo anterior, se debe analizar si el modelo es aceptable de acuerdo a ciertos criterios estadísticos. La diferencia entre los datos experimentales y los numéricos, los promedios de diferencias son un camino común para reportar los resultados de calibración (Anderson, 1992). El promedio de las diferencias es utilizado para cuantificar el error de la calibración.

El objetivo de la calibración es minimizar el error, algunas veces llamado criterios de calibración. Comúnmente se utilizan tres formas para expresar los criterios estadísticos de calibración entre los valores experimentales y numéricos (Hansen, 1999), mismos que se utilizaron en el presente trabajo para evaluar los modelos utilizados.

1 Prueba de χ^2 (ji cuadrada): La prueba de χ^2 permite determinar si las frecuencias de la solución numérica difieren significativamente de las frecuencias esperadas, es decir, las frecuencias de la solución analítica. Esta prueba requiere, en general, el empleo de frecuencias y no de porcentajes. De este modo la prueba de χ^2 compara valores experimentales contra valores numéricos. Esta prueba se define por la siguiente ecuación:

$$\chi^2 = \sum \frac{(fCa - fCn)^2}{fCn}$$
 Ec. Al.6

Donde:

fCa = Frecuencia del valor observado

fCn = Frecuencia del valor esperado

La prueba de χ^2 en el presente trabajo se evaluó los modelos utilizados con un nivel de significancia de 0.05 (95 % de confianza), con n-1 grados de libertad.

2. La prueba de t de Student: Esta prueba compara los valores entre la media de los resultados experimentales y numéricos a fin de determinar si existe una diferencia significativa entre ellos. Por tanto se considera la diferencia media entre los dos valores como la variable y se le compara con la desviación estándar, esto es, se aplica la prueba a los pares de datos. La ecuación que representa el valor de t es el siguiente:

$$t = \frac{\overline{d}\sqrt{n}}{S_A}$$
 Ec. A1.7

Donde:

d = Media de la diferencia de valores (experimentales y numéricos)

 \sqrt{n} = Raíz del tamaño de la muestra

S_d = Desviación estándar de la diferencia entre datos

La prueba de t en el presente trabajo se evaluó los modelos utilizados con un nivel de significancia de 0.05 (95 % de confianza), con n-1 grados de libertad.

3. Coeficiente de correlación r: el coeficiente de correlación es un cálculo para obtener el grado de asociación que existe entre dos variables. Un coeficiente de correlación alto demuestra la existencia de una estrecha relación matemática entre las variables.

El coeficiente de correlación se define por la siguiente fórmula:

$$\mathbf{r} = \frac{\sum \mathbf{XY}}{\sqrt{\sum \mathbf{X}^2 \sum \mathbf{Y}^2}}$$
 Ec. A1.8

Los intervalos del coeficiente de correlación r van de 0< | r | ≤1.

A1.3.1 Verificación del modelo victor 01

Este modelo se utilizó para determinar el coeficiente de dispersión del 2,4-D y la atrazina en suelo, se ajusto una curva numérica a datos experimentales y modelados se presentan en la Tabla A1.6 y Tabla A1.7

Tabla A1.6 Datos de 2,4-D experimentales y modelados

Tiempo (d)	Experimental (mg/L)	Modelado (mg/L)
0.00	0.00	0.00
0.09	0.01	0.23
0.17	0.95	3.84
0.26	11.62	10.55
0.34	13.92	14.82
0.42	15,46	15.55
0.51	14.68	14.76
0.59	13.36	13.51
0.67	12.22	12.22
0.76	11.23	11.01
0.84	10,33	9.93
0.92	8.91	8.98
1.01	8.30	8.15
1.09	7.61	7.43
1.17	6.81	6.80
1.34	5.48	5.75
1.51	4.55	4.93
1.67	3.89	4.28
1.84	3.44	3.75
2.01	3.09	3.31
2,17	2.62	2.95
2.34	2.21	2,65
2.51	2.11	2.39
2.67	1.84	2.17
2.84	1.73	1.97
3,17	1.42	1.66
3.34	1.26	1.53
3.42	1,25	1.47
23.92	0.07	0.02

Tabla A1.7 Datos de atrazina experimentales y modelados

Tiempo (d)	Experimental (mg/L)	Modelado (mg/L)	
0.00	0.00	0.00	
0.05	0.01	0.11	
0.13	0.55	2.11	
0.21	4.34	4.18	
0.30	3,98	3.87	
0.38	2.96	2.98	
0.46	2.48	2.31	
0.55	1.91	1.83	
0.63	1.53	1.49	
0.80	1.08	1.03	
0.96	0.78	0.76	
1.05	0.67	0.58	
1.30	0.49	0.46	
1.55	0.38	0.34	
1.88	0.26	0.23	
2.05	0.15	0.20	
3.88	0.09	0.05	
4.55	0.07	0.03	
5.05	0.07	0.03	
5.55	0.06	0.02	
5.96	0.05	0.02	

Con los datos anteriores y aplicando las ecuaciones para χ^2 · t- Student y coeficiente de correlación se calcularon los valores estadísticos de los datos para cada prueba y se determinó si existía diferencia significativa entre los datos experimentales y modelados. En la Tabla A1.8 se muestran los valores obtenidos y los de tablas.

Tabla A1.8 Comparación de los valores estadísticos obtenidos del modelo Victor 01

Prueba	Valores obtenido	Valor de tablas estadísticas para 5 % de significancia	Observaciones
		2,4-D	
χ²	0.56	17.71	Diferencia no significativa
T	1.89	2.05	Diferencia no significativa
R	0.99		Alta correlación entre los datos
		Atrazina	
χ²	1.58	10.85	Diferencia no significativa
T	0.46	2.85	Diferencia no significativa
R	0.96		Alta correlación entre los datos

A1.3.2 Verificación del modelo PESTAN

El modelo PESTAN fue utilizado para evaluar la influencia de la biodegradación sobre el transporte de atrazina y 2,4-D. Este modelo fue calibrado por Hansen *et al.* en 2000 con datos obtenidos a partir de un experimento donde se aplicó atrazina a una parcela ubicada en el campo experimental y se evaluó la infiltración de herbicida en un perfil de suelo que iba desde 0 hasta 110 cm de profundidad.

Hansen et al (2000) no evaluaron estadísticamente la calibración del modelo, por tanto en el presente trabajo para utilizar el modelo PESTAN calibrado se verificó estadísticamente los resultados obtenidos por Hansen et al. (2000), con las pruebas estadísticas descritas anteriormente, es importante remarcar que esta calibración de este modelo se utilizó por que los datos con la que fue realizada provienen de la misma área de trabajo en la que se desarrollo este proyecto.

En la tabla A1.9 se presentan las concentraciones obtenidas por Hansen *et al.* (2000) en el campo y con el modelo para cada uno de los perfiles.

Tabla A1.9 Datos experimentales y modelados obtenidos por Hansen et al. (2000) para la calibración del modelo PESTAN

Tiempo (d)	Campo (mg/L)	Modelado (mg/L)
	Profundidad de 0 a 20 cm	-
-3	0.0134	0.0200
0	0.1750	0.1893
4	0.0200	0.0457
6	0.0480	0.0429
9	0.0480	0.0353
36	0.0470	0.0168
	Profundidad de 20 a 40 cm	
-3	0.0034	0.0001
0	0.0250	0,0006
4	0.0690	0.0339
6	0.0040	0.0326
9	0.0040	0.0292
36	0.0000	0.0155
	Profundidad de 40 a 60 cm	
-3	0.0042	0.0001
0	0.0180	0.0004
4	0.0510	0.0180
6	0.0000	0.0180
9	0.0000	0.0191
36	0.0000	0.0124
	Profundidad de 60 a 80 cm	
-3	0.0051	0.0001
0	0.0090	0.0001
4	0.0050	0.0068
6	0.0000	0.0072
9	0.0000	0.0098
36	0.0000	0.0087
	Profundidad 80 a 110 cm	
-3	0.0053	0.0001
0	0.0070	0.0001
4	0.0010	0.0014
6	0.0000	0.0016
9	0.0000	0.0032
36	0.0050	0.0046

Para los datos anteriores en cada uno de los perfiles se les aplico las pruebas estadísticas de χ^2 y t-student, en la Tabla A1.10 se muestran los resultados, los valores de tablas para cada uno de los casos y se evalúa si la diferencia es significativa o no.

Tabla A1.10 Valores estadísticos obtenidos y de tablas para la verificación del modelo PESTAN

Prueba	Valores obtenido	Valor de tablas estadísticas para 5 % de significancia	Observaciones			
	Profunc	lidad de 0 a 20 cm				
χ²	0.077	1.145	Diferencia no significativa			
t	0.026	2.571	Diferencia no significativa			
	Profund	idad de 20 a 40 cm				
χ²	1.135	1.145	Diferencia no significativa			
t	0.101	2.571	Diferencia no significativa			
	Profund	idad de 40 a 60 cm				
χ ²	1.143	1.145	Diferencia no significativa			
t	0.102	2.571	Diferencia no significativa			
	Profund	idad de 60 a 80 cm				
χ²	1.068	1.145	Diferencia no significativa			
t	0.716	2.571	Diferencia no significativa			
	Profundidad de 80 a 110					
χ²	0.751	1.145	Diferencia no significativa			
t	0.746	2.571	Diferencia no significativa			

Los dos modelos fueron evaluados con un nivel de significancia del 0.05, es decir que existe menos del 5 % de probabilidad de que los valores experimentales y los modelados sean diferentes. Si se considera que estadísticamente los resultados analíticos no se pueden distinguir de los numéricos a un nivel de significancia del 0.05, el modelo es exacto considerando los valores obtenidos comparados con los valores de tablas.

ANEXO 2. NORMALIZACIÓN DE LAS CURVAS DE INFILTRACIÓN OBTENIDAS EN EL CAPÍTULO 6

A2.1 Normalización de las curvas de salida de infiltración

Considerando que las columnas utilizadas para los experimentos de infiltración son reactores y que los flujos de contaminante alimentados a los mismos, tardarán diferentes tiempos en pasar a través de la columna. Se considera que la distribución de los diferentes tiempos de salida de la columna se denomina distribución del tiempo de residencia RTD del fluido.

Es conveniente representar la RTD de manera que el área bajo la curva sea la unidad, esto se representa con la siguiente ecuación.

$$\int_{0}^{\infty} \mathbf{C} \, \mathbf{dt} = \mathbf{1}$$
 Ec. A2. 1

Donde

C: Es la concentración del contaminante

t: tiempo de salida del reactor

Por otro lado, la columna al inicio del experimento no contenía contaminante, y la aplicación del contaminante fue tipo impulso ósea solo una pulsación, por lo anterior, para llevar a cabo la normalización de las curvas es necesario dividir la concentración obtenida en cada tiempo de salida entre Q (área bajo la curva concentración-tiempo). Por consiguiente, considerando la ecuación A2.1 y el factor Q es necesario aplicar la ecuación A2.2 para obtener una curva normalizada a partir de los datos experimentales.

$$\int_{0}^{\infty} \mathbf{C} \, dt = 1 = \int_{0}^{\infty} \frac{\mathbf{C}}{\mathbf{Q}} \, dt = 1 \text{ siendo } \mathbf{Q} = \int_{0}^{\infty} \mathbf{C} \, dt$$
 Ec. A2.2

Aplicando las ecuaciones anteriores a cada uno de las series de datos obtenidas en los experimentos de infiltración se normalizan las curvas obtenidas en estos experimentos, a

continuación se presentan los datos obtenidos y las gráficas normalizadas para cada uno de los experimentos.

A2.1.1 Normalización de las curvas de salida de nitratos

Los datos obtenidos para nitratos y los resultados para la normalización de los datos se presentan en la tabla A2.1.

Tabla A2.1 Datos y resultados normalizados de la curva de nitratos

Tiempo (horas)	Concentración de nitratos		$Q = \Sigma(C^*\Delta T)$ $(mg \cdot h/L)$	Concentración normalizada de
772.798	(mg/L)			nitratos (mg/L)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.48	0.00	0.48	0.00	0.00
0.83	109.36	0.35	38.73	0.16
1.04	235.30	0.21	49.02	0.34
1.29	267.09	0.25	66.77	0.39
1.50	277.74	0.21	57.86	0.40
1.98	205.20	0,48	98.32	0.30
2.29	186.01	0.31	58.13	0.27
2.71	158,08	0.42	65.87	0.23
3.00	140.30	0.29	40.92	0.20
3,54	110.94	0.54	60.09	0.16
4.04	88.27	0.50	44.13	0.13
4.29	67.37	0.25	16.84	0.10
4.58	61.08	0.29	17.82	0.09
4.79	44.70	0.21	9.31	0.07
5.21	39.22	0.42	16.34	0.06
6.04	28.11	0.83	23,42	0.04
6.46	22.13	0.42	9.22	0.03
6.88	22.13	0.42	9.22	0.03
7.08	22.88	0.21	4.77	0.03
			Q= 686.81	

En la figura A2.1 se muestra la curva normalizada correspondiente a la figura 6.6 del presente trabajo (tiempo contra concentración normalizada).

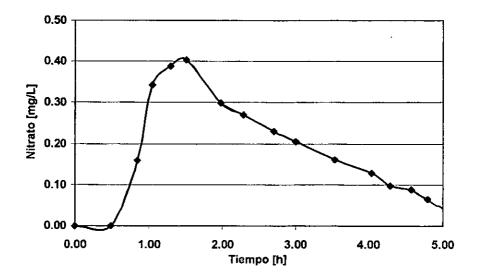


Figura A2.1 Transporte de nitratos en el suelo Vertisol $[NO_3]$ = 21 mg \approx 33.94 kg/ha; k = 5 x 10⁻⁶ m/s (Normalizada)

A2.1.2 Normalización de las curvas de salida para 2,4-D sin y con microorganismos

Los datos obtenidos para la curva de salida de 2,4-D sin y con microorganismos se presentan en la tabla A2.2 y A2.3.

Tabla A2.2 Datos y resultados normalizados de la curva de 2,4-D sin microorganismos

Tiempo (horas)	Concentración de 2,4-D (mg/L)	Δt (horas)	$Q = \Sigma(C^* \Delta t)$ $(mg \cdot h / L)$	Concentración normalizada de 2,4-D (mg/L)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.17	0.01	0.17	0.00	0.00
0.25	0.95	0.08	0.08	0.06
0.33	11.62	0.08	0.97	0.67

Cont., tabla A2.2 Datos y resultados normalizados de la curva de 2,4-D sin microorganismos

0.50 15.46 0.08 1.29 0.0 0.58 14.68 0.08 1.22 0.0 0.67 13.36 0.08 1.11 0.0 0.75 12.22 0.08 1.02 0.0 0.83 11.23 0.08 0.94 0.0 0.92 10.33 0.08 0.86 0.0 1.00 8.91 0.08 0.74 0.0 1.08 8.30 0.08 0.69 0.0 1.17 7.61 0.08 0.63 0.0 1.25 6.81 0.08 0.57 0.0 1.58 4.55 0.17 0.76 0.0 1.75 3.89 0.17 0.65 0.0 1.92 3.44 0.17 0.57 0.0 2.08 3.09 0.17 0.52 0.0 2.25 2.62 0.17 0.44 0. 2.58 2.11 0.17 0.35 0.	entración zada de 2,4-D mg/L)		$Q = \Sigma(C^*\Delta f)$ $(mg * h / L)$	Δt (hơras)	Concentración de 2,4-D (mg/L)	Tiempo (horas)
0.58 14.68 0.08 1.22 0 0.67 13.36 0.08 1.11 0 0.75 12.22 0.08 1.02 0 0.83 11.23 0.08 0.94 0 0.92 10.33 0.08 0.86 0 1.00 8.91 0.08 0.74 0 1.08 8.30 0.08 0.69 0 1.17 7.61 0.08 0.63 0 1.25 6.81 0.08 0.57 0 1.42 5.48 0.17 0.91 0 1.58 4.55 0.17 0.76 0 1.75 3.89 0.17 0.65 0 1.92 3.44 0.17 0.57 0 2.08 3.09 0.17 0.52 0 2.25 2.62 0.17 0.44 0 2.24 2.21 0.17 0.37 0 2.	0.81	0.81	1.16	0.08	13.92	0.42
0.67 13.36 0.08 1.11 0 0.75 12.22 0.08 1.02 0 0.83 11.23 0.08 0.94 0 0.92 10.33 0.08 0.86 0 1.00 8.91 0.08 0.74 0 1.08 8.30 0.08 0.69 0 1.17 7.61 0.08 0.63 0 1.25 6.81 0.08 0.57 0 1.42 5.48 0.17 0.91 0 1.58 4.55 0.17 0.76 0 1.75 3.89 0.17 0.65 0 1.92 3.44 0.17 0.57 0 2.08 3.09 0.17 0.52 0 2.25 2.62 0.17 0.44 0 2.42 2.21 0.17 0.37 0 2.58 2.11 0.17 0.35 0 2.7	0.90	0.90	1.29	0.08	15.46	0.50
0.75 12.22 0.08 1.02 0.08 0.83 11.23 0.08 0.94 0.09 0.92 10.33 0.08 0.86 0.0 1.00 8.91 0.08 0.74 0.0 1.08 8.30 0.08 0.69 0.0 1.17 7.61 0.08 0.63 0.1 1.25 6.81 0.08 0.57 0.1 1.42 5.48 0.17 0.91 0.1 1.58 4.55 0.17 0.76 0.1 1.75 3.89 0.17 0.65 0.1 1.92 3.44 0.17 0.57 0.1 2.08 3.09 0.17 0.52 0.1 2.25 2.62 0.17 0.44 0.1 2.58 2.11 0.17 0.35 0.1 2.75 1.84 0.17 0.31 0.1 2.92 1.73 0.17 0.29 0.1	0.85	0.85	1.22	0.08	14.68	0.58
0.83 11.23 0.08 0.94 0. 0.92 10.33 0.08 0.86 0. 1.00 8.91 0.08 0.74 0. 1.08 8.30 0.08 0.69 0. 1.17 7.61 0.08 0.63 0. 1.25 6.81 0.08 0.57 0. 1.42 5.48 0.17 0.91 0. 1.58 4.55 0.17 0.76 0. 1.75 3.89 0.17 0.65 0. 1.92 3.44 0.17 0.57 0. 2.08 3.09 0.17 0.57 0. 2.25 2.62 0.17 0.44 0. 2.42 2.21 0.17 0.37 0. 2.58 2.11 0.17 0.35 0. 2.75 1.84 0.17 0.31 0. 2.92 1.73 0.17 0.29 0.	0.78	0.78	1.11	0.08	13.36	0.67
0.92 10.33 0.08 0.86 0. 1.00 8.91 0.08 0.74 0. 1.08 8.30 0.08 0.69 0. 1.17 7.61 0.08 0.63 0. 1.25 6.81 0.08 0.57 0. 1.42 5.48 0.17 0.91 0. 1.58 4.55 0.17 0.76 0. 1.75 3.89 0.17 0.65 0. 1.92 3.44 0.17 0.57 0. 2.08 3.09 0.17 0.52 0. 2.25 2.62 0.17 0.44 0. 2.42 2.21 0.17 0.37 0. 2.58 2.11 0.17 0.35 0. 2.75 1.84 0.17 0.31 0. 2.92 1.73 0.17 0.29 0. 3.42 1.26 0.17 0.21 0.	0.71	0.71	1.02	0.08	12.22	0.75
1.00 8.91 0.08 0.74 0. 1.08 8.30 0.08 0.69 0. 1.17 7.61 0.08 0.63 0. 1.25 6.81 0.08 0.57 0. 1.42 5.48 0.17 0.91 0. 1.58 4.55 0.17 0.76 0. 1.75 3.89 0.17 0.65 0. 1.92 3.44 0.17 0.57 0. 2.08 3.09 0.17 0.52 0. 2.25 2.62 0.17 0.44 0. 2.42 2.21 0.17 0.37 0. 2.58 2.11 0.17 0.35 0. 2.75 1.84 0.17 0.31 0. 2.92 1.73 0.17 0.29 0. 3.42 1.26 0.17 0.21 0.	0.65	0.65	0.94	0.08	11.23	0.83
1.08 8.30 0.08 0.69 0. 1.17 7.61 0.08 0.63 0. 1.25 6.81 0.08 0.57 0. 1.42 5.48 0.17 0.91 0. 1.58 4.55 0.17 0.76 0. 1.75 3.89 0.17 0.65 0. 1.92 3.44 0.17 0.57 0. 2.08 3.09 0.17 0.52 0. 2.25 2.62 0.17 0.44 0. 2.42 2.21 0.17 0.37 0. 2.58 2.11 0.17 0.35 0. 2.75 1.84 0.17 0.31 0. 2.92 1.73 0.17 0.29 0. 3.42 1.26 0.17 0.21 0.	0,60	0,60	0.86	0.08	10.33	0.92
1.17 7.61 0.08 0.63 0. 1.25 6.81 0.08 0.57 0. 1.42 5.48 0.17 0.91 0. 1.58 4.55 0.17 0.76 0. 1.75 3.89 0.17 0.65 0. 1.92 3.44 0.17 0.57 0. 2.08 3.09 0.17 0.52 0. 2.25 2.62 0.17 0.44 0. 2.42 2.21 0.17 0.37 0. 2.58 2.11 0.17 0.35 0. 2.75 1.84 0.17 0.31 0. 2.92 1.73 0.17 0.29 0. 3.42 1.26 0.17 0.21 0.	0.52	0.52	0.74	0.08	8.91	1.00
1.25 6.81 0.08 0.57 0. 1.42 5.48 0.17 0.91 0. 1.58 4.55 0.17 0.76 0. 1.75 3.89 0.17 0.65 0. 1.92 3.44 0.17 0.57 0. 2.08 3.09 0.17 0.52 0. 2.25 2.62 0.17 0.44 0. 2.42 2.21 0.17 0.37 0. 2.58 2.11 0.17 0.35 0. 2.75 1.84 0.17 0.31 0. 2.92 1.73 0.17 0.29 0. 3.25 1.42 0.33 0.47 0. 3.42 1.26 0.17 0.21 0.	0.48	0.48	0.69	0.08	8.30	1.08
1.42 5.48 0.17 0.91 0. 1.58 4.55 0.17 0.76 0. 1.75 3.89 0.17 0.65 0. 1.92 3.44 0.17 0.57 0. 2.08 3.09 0.17 0.52 0. 2.25 2.62 0.17 0.44 0. 2.42 2.21 0.17 0.37 0. 2.58 2.11 0.17 0.35 0. 2.75 1.84 0.17 0.31 0. 2.92 1.73 0.17 0.29 0. 3.25 1.42 0.33 0.47 0. 3.42 1.26 0.17 0.21 0.	0.44	0.44	0.63	0.08	7.61	1,17
1.58 4.55 0.17 0.76 0. 1.75 3.89 0.17 0.65 0. 1.92 3.44 0.17 0.57 0. 2.08 3.09 0.17 0.52 0. 2.25 2.62 0.17 0.44 0. 2.42 2.21 0.17 0.37 0. 2.58 2.11 0.17 0.35 0. 2.75 1.84 0.17 0.31 0. 2.92 1.73 0.17 0.29 0. 3.25 1.42 0.33 0.47 0. 3.42 1.26 0.17 0.21 0.	0.40	0.40	0.57	0.08	6.81	1.25
1.75 3.89 0.17 0.65 0. 1.92 3.44 0.17 0.57 0. 2.08 3.09 0.17 0.52 0. 2.25 2.62 0.17 0.44 0. 2.42 2.21 0.17 0.37 0. 2.58 2.11 0.17 0.35 0. 2.75 1.84 0.17 0.31 0. 2.92 1.73 0.17 0.29 0. 3.25 1.42 0.33 0.47 0. 3.42 1.26 0.17 0.21 0.	0.32	0.32	0.91	0.17	5.48	1.42
1.92 3.44 0.17 0.57 0. 2.08 3.09 0.17 0.52 0. 2.25 2.62 0.17 0.44 0. 2.42 2.21 0.17 0.37 0. 2.58 2.11 0.17 0.35 0. 2.75 1.84 0.17 0.31 0. 2.92 1.73 0.17 0.29 0. 3.25 1.42 0.33 0.47 0. 3.42 1.26 0.17 0.21 0.	0.26	0.26	0.76	0.17	4.55	1.58
2.08 3.09 0.17 0.52 0. 2.25 2.62 0.17 0.44 0. 2.42 2.21 0.17 0.37 0. 2.58 2.11 0.17 0.35 0. 2.75 1.84 0.17 0.31 0. 2.92 1.73 0.17 0.29 0. 3.25 1.42 0.33 0.47 0. 3.42 1.26 0.17 0.21 0.	0.23	0.23	0.65	0.17	3.89	1.75
2.25 2.62 0.17 0.44 0. 2.42 2.21 0.17 0.37 0. 2.58 2.11 0.17 0.35 0. 2.75 1.84 0.17 0.31 0. 2.92 1.73 0.17 0.29 0. 3.25 1.42 0.33 0.47 0. 3.42 1.26 0.17 0.21 0.	0.20	0.20	0.57	0.17	3.44	1.92
2.42 2.21 0.17 0.37 0. 2.58 2.11 0.17 0.35 0. 2.75 1.84 0.17 0.31 0. 2.92 1.73 0.17 0.29 0. 3.25 1.42 0.33 0.47 0. 3.42 1.26 0.17 0.21 0.	0.18	0.18	0.52	0.17	3.09	2.08
2.58 2.11 0.17 0.35 0. 2.75 1.84 0.17 0.31 0. 2.92 1.73 0.17 0.29 0. 3.25 1.42 0.33 0.47 0. 3.42 1.26 0.17 0.21 0.	0.15	0.15	0.44	0.17	2.62	2.25
2.75 1.84 0.17 0.31 0. 2.92 1.73 0.17 0.29 0. 3.25 1.42 0.33 0.47 0. 3.42 1.26 0.17 0.21 0.	0.13	0.13	0.37	0.17	2.21	2.42
2.92 1.73 0.17 0.29 0. 3.25 1.42 0.33 0.47 0. 3.42 1.26 0.17 0.21 0.	0.12	0.12	0.35	0.17	2.11	2.58
3.25 1.42 0.33 0.47 0. 3.42 1.26 0.17 0.21 0.	0.11	0.11	0.31	0.17	1.84	2.75
3.42 1.26 0.17 0.21 0.	0.10	0.10	0.29	0.17	1.73	2.92
	0.08	0.08	0.47	0.33	1.42	3.25
3.50 1.25 0.08 0.10 0.	0.07	0.07	0.21	0.17	1.26	3.42
	0.07	0.07	0.10	0.08	1.25	3.50
17.23			17.23			

Tabla A2.3 Datos y resultados normalizados de la curva de 2,4-D con microorganismos

Tiempo (horas)	2,4-D	(horas)	(mg = b/L)	Concentración normalizada de 2,4-D (mg/L)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.17	1.66	0.17	0.28	0.16
0.25	1.72	0.08	0.14	0.17
0.33	2.11	0.08	0.18	0.21
0.42	2.04	0.08	0.17	0.20
0.50	1.91	0.08	0.16	0.19
0.58	2.09	0.08	0.17	0.21
0.67	2.12	0.08	0.18	0.21
0.75	1.91	0.08	0.16	0.19
0.83	1.80	0.08	0.15	0.18
0.92	2.11	0.08	0.18	0.21
1.00	2.22	0.08	0.19	0.22
1.08	2.22	0.08	0.18	0.22
1.17	2.29	0.08	0.19	0.23
1.25	2.10	0.08	0.17	0.21
1.33	2.14	0.08	0.18	0.21
1.42	1.91	0.08	0.16	0.19
1.58	2.11	0.17	0.35	0.21
2.17	2.17	0.58	1.27	0.21
5.00	2.12	2.83	6.00	0.21
	•	•	10.17	

Los datos anteriores se muestran gráficamente en la figura A2.2

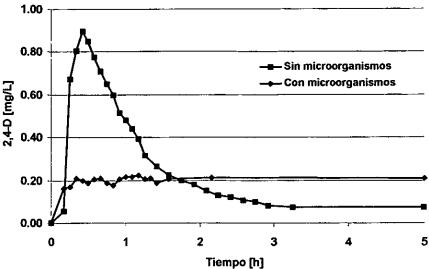


Figura A2.2 Transporte de 2,4-D en el suelo Vertisol $[2,4-D]=1.27 \text{ mg} \approx 2 \text{ kg/ha}; k=5 \text{ x } 10^{-6} \text{ m/s (Normalizada)}$

A2.1.3 Normalización de las curvas de salida para atrazina sin y con microorganismos

Los datos para la curva de salida de atrazina sin y con microorganismos se presentan en la tabla A2.4 y A2.5.

Tabla A2.4 Datos y resultados normalizados de la curva de atrazina sin microorganismos

Tiempo D (horas)	Concentración de atrazina (mg/L)	(horas)	(mg • h / L) ×	Concentración normalizada de atrazina (mg/L)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.17	0.01	0.17	0.00	0.00
0.25	0.55	0.08	0.05	0.22
0.33	4.34	0.08	0.36	1.75
0.42	3.98	0.08	0.33	1.61
0.50	2.96	0.08	0.25	1.20

Cont., Tabla A2.4 Datos y resultados normalizados de la curva de atrazina sin microorganismos

Concentración de atrazina (mg/L)	ΔT (boras)	$Q = \Sigma(C^* \Delta T)$ $(mg \cdot h / L)$	Concentración normalizada de atrazina (mg/L)
2.48	0.08	0.21	1.00
1.91	0.08	0.16	0.77
1.53	0.08	0.13	0.62
1.08	0.17	0.18	0.44
0.78	0.17	0.13	0.32
0.67	0.08	0.06	0.27
0.49	0.25	0.12	0.20
0.38	0.25	0.09	0.15
0.26	0.33	0.09	0.11
0.15	0.17	0.02	0.06
0.09	1.83	0.17	0.04
0.07	0.67	0.05	0.03
0.07	0.50	0.03	0.03
0.06	0.50	0.03	0.02
0.05	0.42	0.02	0.02
	atrazina (mg/L) 2.48 1.91 1.53 1.08 0.78 0.67 0.49 0.38 0.26 0.15 0.09 0.07 0.07	atrazina (mg/L) (horas) 2.48 0.08 1.91 0.08 1.53 0.08 1.08 0.17 0.78 0.17 0.67 0.08 0.49 0.25 0.38 0.25 0.26 0.33 0.15 0.17 0.09 1.83 0.07 0.67 0.06 0.50	atrazina (mg/L) (horas) (mg • h / L) 2.48 0.08 0.21 1.91 0.08 0.16 1.53 0.08 0.13 1.08 0.17 0.18 0.78 0.17 0.13 0.67 0.08 0.06 0.49 0.25 0.12 0.38 0.25 0.09 0.26 0.33 0.09 0.15 0.17 0.02 0.09 1.83 0.17 0.07 0.67 0.05 0.07 0.50 0.03 0.06 0.50 0.03

2.48

Tabla A2.5 Datos y resultados normalizados de la curva de atrazina con microorganismos

Tiempo (horas)	Concentración de atrazina / (mg/L)		$Q = \Sigma(C^* \Delta T)$ $(mg \cdot h / L)$	Concentración normalizada de atrazina (mg/L)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.17	0.02	0.17	0.00	0.10
0.25	0.04	0.08	0.00	0.15
0.33	0.05	0.08	0.00	0.20
0.42	0.05	0.08	0.00	0.20
0.50	0.05	0.08	0.00	0.21

Cont., Tabla A2.5 Datos y resultados normalizados de la curva de atrazina con microorganismos

Tiempo (horas)	Concentración de atrazina (mg/L)	ΔT (horas)		Concentración normalizada de atrazina (mg/L)
0.58	0.05	0.08	0.00	0.22
0.67	0.06	0.08	0.01	0.26
0.75	0.08	0.08	0.01	0.33
0.83	0.08	0.08	0.01	0.31
0.92	0.10	0.08	0.01	0.40
1.00	0.10	0.08	0.01	0.41
1.08	0.10	0.08	0.01	0.41
1.17	0.11	0.08	0.01	0.44
1.25	0.10	0.08	0.01	0.41
1.33	0.10	0.08	0.01	0.42
1.42	0.09	0.08	0.01	0.39
1.50	0.10	0.08	0.01	0.42
1.58	0.10	0.08	0.01	0.43
1.67	0.09	0.08	0.01	0.39
1.75	0.09	0.08	0.01	0.39
1.83	0.09	0.08	0.01	0.36
1.92	0.09	0.08	0.01	0.35
2.00	0.09	0.08	0.01	0.36
2.08	0.08	0.08	0.01	0.35
2.17	0.10	0.08	0.01	0.41
2.25	0.08	0.08	0.01	0.34
2.33	0.08	0.08	0.01	0.32
2.42	0.08	0.08	0.01	0.33
2,50	0.05	0.08	0.00	0.21
5.00	0.02	2.50	0.05	0.08
			0.24	

En la figura A2.2 se esquematizan gráficamente los datos anteriores para atrazina con y sin la influencia de microorganismos.

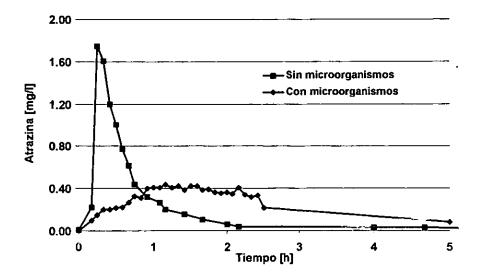


Figura A2.3 Transporte de atrazina en suelo Vertisol; [atrazina]= 0.20 mg/columna ≈ 0.314 kg/ha, k = 5 x 10^{-6} m/s

Con las gráficas anteriores se realizó la comparación de salida del contaminante de las columnas de suelo.

A2.2 Determinación del tiempo medio de residencia para cada contaminante en las columnas de infiltración

Para la determinación del tiempo medio de residencia de los contaminantes en la columna de suelo se utilizó la siguiente ecuación:

$$\bar{t} \cong \frac{\sum t_i C_i \Delta t}{\sum C_i \Delta t_i}$$
 Ec. A2.3

Donde

ī: Es el tiempo medio de residencia de cada contaminante en la columna de suelo (horas)

- t: Tiempo de salida de cada muestra de contaminante (horas)
- C: Concentración del contaminante (mg/L)

Aplicando la ecuación anterior se obtuvieron los tiempos medios de residencia para cada uno de los contaminantes en las columnas de suelo, bajo diferentes condiciones se presentan en la tabla A2.6

Tabla A2.6 Tiempos medios de residencia de los contaminantes en las columnas de suelo

i ja	Contaminante	Condiciones	Tiempo medio (horas)
	Nitratos	Sin microorganismos	2.7
	2,4-D	Sin microorganismos	1.2
	2,4-D	Con microorganismos	75.5 (tiempo de reposo 3 días +3.5 horas)
	Atrazina	Sin microorganismos	1.2
	Atrazina	Con microorganismos	98.42 (tiempo de reposo 4 dias +2.42 horas)

ANEXO 3. HOJAS DE ENTRADA PARA LAS SIMULACIONES MATEMÁTICAS REALIZADAS EN LOS MODELOS VICTOR 0.1 Y PESTAN

Hoja de entrada para calcular el coeficiente de dispersión de 2,4-D con el modelo Victor 0.1

```
% Rutina para solucionar la ecuación
% de Convección-difusión- con o sin reacción 1D,
% y pulso constante (2,4-D)
v=.03 % [cm/min] velocidad de poro
D=0.77% [cm^2/min]propuesto
R=1
K=0.00075 % [ml/mg]con reacción
C0=127.2 %[mg/l]
tp=10 %[min]tiempo del pulso
t=175.36 %[min]tiempo salida de la muestra
%x=(0:.05:3)'
x=10 5 %[cm]Longitud de la columna
raiz1=(v^2+4*D*K)^5
raiz2 = (4*D*t)^{.5}
raiz3=(4*D*(t-tp))^.5
pl=exp((x/(2*D))*(v-raiz1)).*erfc((x-t*raiz1)/raiz2)
p2=exp((x/(2*D))*(v+raiz1)).*erfc((x+t*raiz1)/raiz2)
p3=exp((x/(2*D))*(v-raiz1)).*erfc((x-(t-tp)*raiz1)/raiz3)
p4=exp((x/(2*D))*(v+raiz1)).*erfc((x+(t-tp)*raiz1)/raiz3)
c=C0*(p1+p2-p3-p4)/2 %[mg/1]fuera del pulso
c=C0*(p1+p2)/2 %[mg/1]dentro del pulso
A=[x,c];
%save a:pldat A -ascii
%plot(x,c,'y-')
```

Hoja de entrada para calcular el coeficiente de dispersión de atrazina con el modelo Victor 0.1

```
% Rutina para solucionar la ecuación
% de Convección-difusión- con o sin reacción 1D,
% y pulso constante (Atrazina)
v=.03 % [cm/min] velocidad de poro
D=2.5% [cm^2/min]propuesto
K=0.0038 % [ml/mg]con reacción
C0=20 %[mq/1]
tp=10 %[min]tiempo del pulso
t=12.77% [min] tiempo salida de la muestra
%x=(0:.05:3)'
x=10.5 %[cm]Longitud de la columna
raiz1=(v^2+4*D*K)^5
raiz2=(4*D*t)^{.5}
raiz3=(4*D*(t-tp))^.5
p1=exp((x/(2*D))*(v-raiz1)).*erfc((x-t*raiz1)/raiz2)
p2=exp((x/(2*D))*(v+raiz1)).*erfc((x+t*raiz1)/raiz2)
p3=exp((x/(2*D))*(v-raiz1)).*erfc((x-(t-tp)*raiz1)/raiz3)
p4=exp((x/(2*D))*(v+raiz1)).*erfc((x+(t-tp)*raiz1)/raiz3)
c=C0*(p1+p2-p3-p4)/2 %[mg/1] fuera del pulso
c=C0*(p1+p2)/2 %[mg/1]dentro del pulso
A=[x,c];
%save a:pldat A -ascii
%plot(x,c,'y-')
```

Modelación de la migración de 2,4-D en suelo tipo Vertisol, con influencia de poca lluvia (0.5 mm/día) y biodegradación

Valores	Parámetros
620.0	/* Water Solubility (mg/l)
0.002	/* Recharge (cm/hr)
0.7538	/* Sorption constant (cc/g)
0.0208	/* Solid-phase decay rate constant (/hr)
0.0208	/* Liquid-phase decay rate constant (/hr)
1.21	/* Bulk density (g/cc)
0.543	/* Porosity (cc/cc)
4.4	/* Characteristic curve coefficient
1.8	/* Saturated hydraulic conductivity (cm/hr)
0.36	/* Dispersion coefficient (cm**2/hr)
0.0	/* Minimum X-value (cm)
110.0	/* Maximum X-value (cm)
0.0	/* Minimum time value (day)
1000.0	/* Maximum time value (day)
3.0	/* Number of time intervals for printing out the results
50.0	/* Time values at which output is desired
150.0	
200.0	
1.0	/* Number of applications of waste
2.0, 0.0	/* Application rate (kg/ha), Starting time of application (day)
Υ	/* Option for creating a breakthrough curve data (Yes/No)
110.0	/* Location at which breakthrough curve is desired (cm)
Υ	/* Option for creating a soil-depth profile data (Yes/No)
1000.0	/* Time at which soli-depth profile is desired (day)

Modelación de la migración de 2,4-D en suelo tipo Vertisol, con influencia de poca lluvia (0.5 mm/día) y sin biodegradación

Valores	Parámetros
620.0	/* Water Solubility (mg/l)
0.002	/* Recharge (cm/hr)
0.7538	/* Sorption constant (cc/g)
0.00	/* Solid-phase decay rate constant (/hr)
0.00	/* Liquid-phase decay rate constant (/hr)
1.21	/* Bulk density (g/cc)
0.543	/* Porosity (cc/cc)
4.4	/* Characteristic curve coefficient
1.8	/* Saturated hydraulic conductivity (cm/hr)
0.36	/* Dispersion coefficient (cm**2/hr)
0.0	/* Minimum X-value (cm)
110.0	/* Maximum X-value (cm)
0.0	/* Minimum time value (day)
1000.0	/* Maximum time value (day)
3.0	/* Number of time intervals for printing out the results
50.0	/* Time values at which output is desired
150.0	
200.0	
1.0	/* Number of applications of waste
2.0, 0.0	/* Application rate (kg/ha), Starting time of application (day)
Υ	/* Option for creating a breakthrough curve data (Yes/No)
110.0	/* Location at which breakthrough curve is desired (cm)
Υ	/* Option for creating a soil-depth profile data (Yes/No)
1000.0	/* Time at which soli-depth profile is desired (day)

Modelación de la migración de 2,4-D en suelo tipo Vertisol, con influencia de lluvia promedio (24 mm/día) y biodegradación

Valores	Parámetros				
620.0	/* Water Solubility (mg/l)				
0.025	/* Recharge (cm/hr)				
0.7538	/* Sorption constant (cc/g)				
0.0208	/* Solid-phase decay rate constant (/hr)				
0.0208	/* Liquid-phase decay rate constant (/hr)				
1.21	/* Bulk density (g/cc)				
0.543	/* Porosity (cc/cc)				
4.4	/* Characteristic curve coefficient				
1.8	/* Saturated hydraulic conductivity (cm/hr)				
4.28	/* Dispersion coefficient (cm**2/hr)				
0.0	/* Minimum X-value (cm)				
110.0	/* Maximum X-value (cm)				
0.0	/* Minimum time value (day)				
1000.0	/* Maximum time value (day)				
3.0	/* Number of time intervals for printing out the results				
50.0	/* Time values at which output is desired				
150.0					
200.0					
1.0	/* Number of applications of waste				
2.0, 0.0	/* Application rate (kg/ha), Starting time of application (day)				
Υ	/* Option for creating a breakthrough curve data (Yes/No)				
110.0	/* Location at which breakthrough curve is desired (cm)				
Υ	/* Option for creating a soil-depth profile data (Yes/No)				
1000.0	/* Time at which soli-depth profile is desired (day)				

Modelación de la migración de 2,4-D en suelo tipo Vertisol, con influencia de lluvia promedio (24 mm/día) y sin biodegradación

Valores	Parámetros
620.0	
	/* Water Solubility (mg/l)
0.025	/* Recharge (cm/hr)
0.7538	/* Sorption constant (cc/g)
0.00	/* Solid-phase decay rate constant (/hr)
0.00	/* Liquid-phase decay rate constant (/hr)
1.21	/* Bulk density (g/cc)
0.543	/* Porosity (cc/cc)
4.4	/* Characteristic curve coefficient
1.8	/* Saturated hydraulic conductivity (cm/hr)
4.28	/* Dispersion coefficient (cm**2/hr)
0.0	/* Minimum X-value (cm)
110.0	/* Maximum X-value (cm)
0.0	/* Minimum time value (day)
1000.0	/* Maximum time value (day)
3.0	/* Number of time intervals for printing out the results
50,0	/* Time values at which output is desired
150.0	
200.0	
1.0	/* Number of applications of waste
2.0, 0.0	/* Application rate (kg/ha), Starting time of application
•	(day)
Υ	/* Option for creating a breakthrough curve data (Yes/No)
110.0	/* Location at which breakthrough curve is desired (cm)
Υ	/* Option for creating a soil-depth profile data (Yes/No)
1000.0	/* Time at which soli-depth profile is desired (day)

Modelación de la migración de 2,4-D en suelo tipo Vertisol, con influencia de lluvia fuerte (120 mm/día) y biodegradación

Valores	Parámetros				
620.0	/* Water Solubility (mg/l)				
0.52	/* Recharge (cm/hr)				
0.7538	/* Sorption constant (cc/g)				
0.0208	/* Solid-phase decay rate constant (/hr)				
0.0208	/* Liquid-phase decay rate constant (/hr)				
1.21	/* Bulk density (g/cc)				
0.543	/* Porosity (cc/cc)				
4.4	/* Characteristic curve coefficient				
1.8	/* Saturated hydraulic conductivity (cm/hr)				
88.98	/* Dispersion coefficient (cm**2/hr)				
0.0	/* Minimum X-value (cm)				
110.0	/* Maximum X-value (cm)				
0.0	/* Minimum time value (day)				
1000.0	/* Maximum time value (day)				
3.0	/* Number of time intervals for printing out the results				
50.0	/* Time values at which output is desired				
150.0					
200.0					
1.0	/* Number of applications of waste				
2.0, 0.0	/* Application rate (kg/ha), Starting time of application (day)				
Υ	/* Option for creating a breakthrough curve data (Yes/No)				
110.0	/* Location at which breakthrough curve is desired (cm)				
Υ	/* Option for creating a soil-depth profile data (Yes/No)				
1000.0	/* Time at which soli-depth profile is desired (day)				

Modelación de la migración de 2,4-D en suelo tipo Vertisol, con influencia de lluvia fuerte (120 mm/día), sin biodegradación

Valores	Parámetros				
620.0	/* Water Solubility (mg/l)				
0.52	/* Recharge (cm/hr)				
0.7538	/* Sorption constant (cc/g)				
0.0	/* Solid-phase decay rate constant (/hr)				
0.0	/* Liquid-phase decay rate constant (/hr)				
1.21	/* Bulk density (g/cc)				
0.543	/* Porosity (cc/cc)				
4.4	/* Characteristic curve coefficient				
1.8	/* Saturated hydraulic conductivity (cm/hr)				
88.98	/* Dispersion coefficient (cm**2/hr)				
0.0	/* Minimum X-value (cm)				
110.0	/* Maximum X-value (cm)				
0.0	/* Minimum time value (day)				
1000.0	/* Maximum time value (day)				
3.0	/* Number of time intervals for printing out the results				
50.0	/* Time values at which output is desired				
150.0					
200.0					
1.0	/* Number of applications of waste				
2.0, 0.0	/* Application rate (kg/ha), Starting time of application (day)				
Y	/* Option for creating a breakthrough curve data (Yes/No)				
110.0	/* Location at which breakthrough curve is desired (cm)				
Υ	/* Option for creating a soil-depth profile data (Yes/No)				
1000.0	/* Time at which soli-depth profile is desired (day)				

Modelación de la migración de atrazina en suelo tipo Vertisol, con influencia de poca lluvia (0.5 mm/día) y biodegradación

Valores	Parámetros				
30.0	/* Water Solubility (mg/l)				
0.002	/* Recharge (cm/hr)				
3.8	/* Sorption constant (cc/g)				
8.9e-03	/* Solid-phase decay rate constant (/hr)				
8.9e-03	/* Liquid-phase decay rate constant (/hr)				
1.21	/* Bulk density (g/cc)				
0.543	/* Porosity (cc/cc)				
4.4	/* Characteristic curve coefficient				
1.8	/* Saturated hydraulic conductivity (cm/hr)				
1.16	/* Dispersion coefficient (cm**2/hr)				
0.0	/* Minimum X-value (cm)				
110.0	/* Maximum X-value (cm)				
0.0	/* Minimum time value (day)				
1000.0	/* Maximum time value (day)				
3.0	/* Number of time intervals for printing out the results				
50.0	/* Time values at which output is desired				
150.0					
200.0					
1.0	/* Number of applications of waste				
2.0, 0.0	/* Application rate (kg/ha), Starting time of application (day)				
Υ	/* Option for creating a breakthrough curve data (Yes/No)				
110.0	/* Location at which breakthrough curve is desired (cm)				
Υ	/* Option for creating a soil-depth profile data (Yes/No)				
1000.0	/* Time at which soli-depth profile is desired (day)				

Modelación de la migración de atrazina en suelo tipo Vertisol, con influencia de poca lluvia (0.5 mm/día), sin biodegradación

Valores	Parámetros
30.0	/* Water Solubility (mg/l)
0.002	/* Recharge (cm/hr)
3.8	/* Sorption constant (cc/g)
0.0	/* Solid-phase decay rate constant (/hr)
0.0	/* Liquid-phase decay rate constant (/hr)
1.21	/* Bulk density (g/cc)
0.543	/* Porosity (cc/cc)
4.4	/* Characteristic curve coefficient
1.8	/* Saturated hydraulic conductivity (cm/hr)
1.16	/* Dispersion coefficient (cm**2/hr)
0.0	/* Minimum X-value (cm)
110.0	/* Maximum X-value (cm)
0.0	/* Minimum time value (day)
1000.0	/* Maximum time value (day)
3.0	/* Number of time intervals for printing out the results
50.0	/* Time values at which output is desired
150.0	
200.0	
1.0	/* Number of applications of waste
2.0, 0.0	/* Application rate (kg/ha), Starting time of application (day)
Y	/* Option for creating a breakthrough curve data (Yes/No)
110.0	/* Location at which breakthrough curve is desired (cm)
Y	/* Option for creating a soil-depth profile data (Yes/No)
1000.0	/* Time at which soli-depth profile is desired (day)

Modelación de la migración de atrazina en suelo tipo Vertisol, con influencia de lluvia promedio (24 mm/día) y biodegradación

Valores	Parámetros				
30.0	/* Water Solubility (mg/l)				
0.025	/* Recharge (cm/hr)				
3.8	/* Sorption constant (cc/g)				
8.9e-03	/* Solid-phase decay rate constant (/hr)				
8.9e-03	/* Liquid-phase decay rate constant (/hr)				
1.21	/* Bulk density (g/cc)				
0.543	/* Porosity (cc/cc)				
4.4	/* Characteristic curve coefficient				
1.8	/* Saturated hydraulic conductivity (cm/hr)				
13.88	/* Dispersion coefficient (cm**2/hr)				
0.0	/* Minimum X-value (cm)				
110.0	/* Maximum X-value (cm)				
0.0	/* Minimum time value (day)				
1000.0	/* Maximum time value (day)				
3.0	/* Number of time intervals for printing out the results				
50.0	/* Time values at which output is desired				
150.0					
200.0					
1.0	/* Number of applications of waste				
2.0, 0.0	/* Application rate (kg/ha), Starting time of application (day)				
Υ	/* Option for creating a breakthrough curve data (Yes/No)				
110.0	/* Location at which breakthrough curve is desired (cm)				
Υ	/* Option for creating a soil-depth profile data (Yes/No)				
1000.0	/* Time at which soli-depth profile is desired (day)				

Modelación de la migración de atrazina en suelo tipo Vertisol, con influencia de lluvia promedio (24 mm/día), sin biodegradación

Valores	Parámetros
30.0	/* Water Solubility (mg/l)
0.025	/* Recharge (cm/hr)
3.8	/* Sorption constant (cc/g)
0.0	/* Solid-phase decay rate constant (/hr)
0.0	/* Liquid-phase decay rate constant (/hr)
1.21	/* Bulk density (g/cc)
0.543	/* Porosity (cc/cc)
4.4	/* Characteristic curve coefficient
1.8	/* Saturated hydraulic conductivity (cm/hr)
13.88	/* Dispersion coefficient (cm**2/hr)
0.0	/* Minimum X-value (cm)
110.0	/* Maximum X-value (cm)
0.0	/* Minimum time value (day)
1000.0	/* Maximum time value (day)
3.0	/* Number of time intervals for printing out the results
50.0	/* Time values at which output is desired
150.0	
200.0	
1.0	/* Number of applications of waste
2.0, 0.0	/* Application rate (kg/ha), Starting time of application (day)
Υ	/* Option for creating a breakthrough curve data (Yes/No)
110.0	/* Location at which breakthrough curve is desired (cm)
Υ	/* Option for creating a soil-depth profile data (Yes/No)
1000.0	/* Time at which soli-depth profile is desired (day)

Modelación de la migración de atrazina en suelo tipo Vertisol, con influencia de lluvia fuerte (120 mm/día) y biodegradación

Valores	Parámetros
30.0	/* Water Solubility (mg/l)
0.52	/* Recharge (cm/hr)
3.8	/* Sorption constant (cc/g)
8.9e-03	/* Solid-phase decay rate constant (/hr)
8.9e-03	/* Liquid-phase decay rate constant (/hr)
1.21	/* Bulk density (g/cc)
0.543	/* Porosity (cc/cc)
4.4	/* Characteristic curve coefficient
1.8	/* Saturated hydraulic conductivity (cm/hr)
288.87	/* Dispersion coefficient (cm**2/hr)
0.0	/* Minimum X-value (cm)
110.0	/* Maximum X-value (cm)
0.0	/* Minimum time value (day)
1000.0	/* Maximum time value (day)
3.0	/* Number of time intervals for printing out the results
50.0	/* Time values at which output is desired
150.0	
200.0	
1.0	/* Number of applications of waste
2.0, 0.0	/* Application rate (kg/ha), Starting time of application (day)
Υ	/* Option for creating a breakthrough curve data (Yes/No)
110.0	/* Location at which breakthrough curve is desired (cm)
Υ	/* Option for creating a soil-depth profile data (Yes/No)
1000.0	/* Time at which soli-depth profile is desired (day)

Modelación de la migración de atrazina en suelo tipo Vertisol, con influencia de lluvia fuerte (120 mm/día), sin biodegradación

Valores	Parámetros
30.0	/* Water Solubility (mg/l)
0.52	/* Recharge (cm/hr)
3.8	/* Sorption constant (cc/g)
0.0	/* Solid-phase decay rate constant (/hr)
0.0	/* Liquid-phase decay rate constant (/hr)
1.21	/* Bulk density (g/cc)
0.543	/* Porosity (cc/cc)
4.4	/* Characteristic curve coefficient
1.8	/* Saturated hydraulic conductivity (cm/hr)
288.87	/* Dispersion coefficient (cm**2/hr)
0.0	/* Minimum X-value (cm)
110.0	/* Maximum X-value (cm)
0.0	/* Minimum time value (day)
1000.0	/* Maximum time value (day)
3.0	/* Number of time intervals for printing out the results
50.0	/* Time values at which output is desired
150.0	
200.0	
1.0	/* Number of applications of waste
2.0, 0.0	/* Application rate (kg/ha), Starting time of application (day)
Y	/* Option for creating a breakthrough curve data (Yes/No)
110.0	/* Location at which breakthrough curve is desired (cm)
į	/* Option for creating a soil-depth profile data (Yes/No)
1000.0	/* Time at which soli-depth profile is desired (day)

ANEXO 4. RECOPILACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES

Datos experimentales de la cinética de adsorción para 2,4-D

EXPERIMENTO: Adsorción de un herbicida

NOMBRE DEL SUELO: Módulo experimental del CP, Tab., serie limón

MUESTREO: Suelo superficial

MINERALOGIA: Cuarzo, plagioclasas, mica, posiblemente anfiboles(en menor proporción que la serie limón) y minerales arcillosos tales como, vermiculita, cuarzo y Mica: Paragonita.

% de COT: 2.01

CONCENTRACIÓN DE SUELO EN CADA RECIPIENTE DE REACCIÓN: 2 g/20 mL de agua.

TIEMPO DE RESIDENCIA: 24 horas

pH: 6.1

HERBICIDA: 2,4-D

Columnas						
1	2	3	4	6	7	8
1 (Blanco)	0.0000	14				
2 (total)	0.0010	1105				
3	0.0050	4522	0.00409	0.0091	18.17	81.83
4	0.0020	1943	0.00176	0.0024	12.11	87.89
5	0.0010	995	0.00090	0.0010	10.00	90.00
6	0.0005	471	0.00043	0.0007	14.79	85.21

Columna 1 Reactor

Columna 2 Concentración inicial de 2,4-D en agua [mg/L]

Columna 3 Radiactividad promedio en 2 mL de sobrenadante

Columna 4 Concentración de 2,4-D en agua después del tiempo de reposo [mg/L]

Columna 5 Concentración de 2,4-D en suelo después del tiempo de reposo [mg/kg]

Columna 6 Porcentaje de 2,4-D en el suelo

Columna 7 Porcentaje de 2,4-D en el agua

Datos experimentales de la cinética de adsorción para atrazina

EXPERIMENTO: Adsorción de un herbicida

NOMBRE DEL SUELO: Módulo experimental del CP, Tab., serie limón

MUESTREO: Suelo superficial

MINERALOGIA: Cuarzo, plagioclasas, mica, posiblemente anfiboles(en menor proporción que la serie limón) y minerales arcillosos tales como, vermiculita, cuarzo y Mica:

Paragonita.

% de COT: 2 01

CONCENTRACIÓN DE SUELO EN CADA RECIPIENTE DE REACCIÓN: 2 g/20 mL en agua

TIEMPO DE RESIDENCIA: 24 horas

pH: 6.1

HERBICIDA: atrazina

			Columnas			
1	2	3	4	6	7	8
1 (Blanco)	0.0000	14				
2 (total)	0.0010	1105				
3	0.0050	4522	0.00409	0.0091	18.17	81.83
4	0.0020	1943	0.00176	0.0024	12.11	87.89
5	0.0010	995	0.00090	0.0010	10.00	90.00
6	0.0005	471	0.00043	0.0007	14.79	85.21

Columna 1 Reactor

Columna 2 Concentración inicial de atrazina en agua [mg/L]

Columna 3 Radiactividad promedio en 2 mL de sobrenadante

Columna 4 Concentración de atrazina en agua después del tiempo de reposo [mg/L]

Columna 5 Concentración de atrazina en suelo después del tiempo de reposo [mg/kg]

Columna 6 Porcentaje de atrazina en el suelo

Columna 7 Porcentaje de atrazina en el agua

Datos experimentales de la degradación de 2,4-D en suelo suspendido Vertisol

EXPERIMENTO: Degradación de un herbicida en sistema batch.

NOMBRE DEL SUELO: Módulo experimental del CP, Tab., serie libertad

MINERALOGIA: Cuarzo, plagioclasas, mica, posiblemente anfiboles(en menor proporción que la serie limón) y minerales arcillosos MUESTREO: Suelo superficial

CONCENTRACIÓN DE SUELO EN CADA RECIPIENTE DE REACCIÓN: 2 g/20 mL de electrolito % de COT: 2.01

tales como, vermiculita, cuarzo y Mica: Paragonita.

HERBICIDA: 2,4-D

CONCENTRACIÓN DE HERBICIDA ADICIONADO: 1 mg/kg

ACTIVIDAD DEL HERBICIDA MARCADO ISOTÓPICAMENTE: 10 000 cpm/recipiente de reacción

CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO: CaCI2 0,01 M

ı		~	1		2.1	6.	2.2
		21	08.46	89.44	87.78	86.18	95.36
		50	0.00	6.07	10.41	12.29	5.58
		61	0'6966	0.6966	0.6966	0.6966	0.6966
	:	18	6,6966	9098.5	8969.5	8788.8	9433.3
		17	153.8	0.181	218.4	197.7	225.6
		91	102.7	123.2	164.2	147.2	166.5
		51	7.1	7.2	7.5	7.5	7.7
		14	=	1.2	1.5	1.5	1.7
		13	51.1	58.7	54.2	50.4	59.0
nna		12	3.8	3.9	3.8	3.6	3.6
Columns		=	0.0	0.0	6.0	6.0	6.0
		0	3.2	3.4	3.3	3.1	3.1
		6	4.9	5.1	5.3	5.1	5.3
		8	0'0		1.3	1.1	1.3
		7	9815.6	8916.7	8751.1	8591.1	9207.8
		9	9398.4	8408.4	0.1918	8114.3	8600.1
		5	19.2	18.9	18.7	18.9	18.7
		4	29.0	34.2	43.9	39.0	43.2
		က	27.1	20.8	28.6	28.3	32.7
		2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22	0.00 981.6 27.1 29.0 19.2 9398.4 9815.6 0.9 4.9 3.2 0.9 3.8 51.1 1.1 7.1 102.7 153.8 9969.3 9969.0 0.00 98.46 1.54	0.04 891.7 29.8 34.2 18.9 8408.4 8916.7 1.1 5.1 3.4 0.9 3.9 58.7 1.2 7.2 123.2 181.9 9098.5 9969.0 9.07 89.44 1.82	0.10 875.1 28.6 43.9 18.7 8191.0 8751.1 1.3 5.3 3.3 0.9 3.8 54.2 1.5 7.5 164.2 218.4 8969.5 9969.0 10.41 87.78 2.19	0.19 859.1 28.3 39.0 18.9 8114.3 8591.1 11 5.1 3.1 0.9 3.6 50.4 1.5 7.5 147.2 197.7 8788.8 9969.0 12.29 86.18 1.98	0.27 920.8 32.7 43.2 18.7 8600.1 9207.8 1.3 5.3 3.1 0.9 3.6 59.0 1.7 7.7 166.5 225.6 9433.3 9969.0 5.58 92.36 2.26
		-	00.00	0.04	0.10	0.19	0.27

		_										
2.24	2.04	2.24	99.	3.30	3.69	2.73	1.35	0.46	0.48	0.41	0.28	0.51
90.11	81.07	76.83	66.04	16.18	69.97	47.76	28.42	32.12	29.1 0.48	7.61	12.90	5.88
7.94	17.54	21.73	33.54	46.51	27.35	51.42	72.93	70.02	73.1	95.5	90.16	
0.6966	8285.5 9969.0 17.54 81.07	0.6966	0.6966	0.6966	0.6966	0.6966	9969.0 72.93 28.42	0.6966	6966	6966	0.6966	9969.0 97.21
8.1 172.6 223.7 9207.1 9969.0 7.94 90.11	8285.5	164.2 223.7 7882.6 9969.0 21.73 76.83	8.0 157.4 165.7 6749.0 9969.0 33.54 66.04	252.7 329.4 5503.8 9969.0 46.51 51.91	7343.6 9969.0 27.35 69.97	205.7 271.8 5032.9 9969.0 51.42 47.76 2.73	2968.1	45.4 3247.4 9969.0 70.02 32.12	2953	799.3	27.9 1313.5 9969.0 90.16 12.90 0.28	637.2
223.7	203.3	223.7	165.7	329.4		271.8	134.7	45.4	47.7	40.4	27.9	50.6
172.6	160.5 203.3	164.2	157.4	252.7	284.5 368.1	205.7	103.8 134.7 2968.1	41.1	46	27.9	27.9	45.5
8.1	7.8	7.8	8.0	8.6	8.4	8.1	8.4	8.0	0.6	7.49	7.5	7.3
2.1	1.8	1.8	2.0	2.6	2.4	2.1	2.4	2.0	3.0	1.49 7.49	1.5	1.3
3.7 51.2	42.8	59.5	8.3	76.6	83.6	0.99	30.9	4.3	1.69	12.5	0.0	5.1
3.7	3.7	3.5	3.5	3.1	3.5	3.7	3.8	3.7	3.04	0.87 3.82	3.9	3.8
6'0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	0.88	0.87	6.0	6.0
3.3	3.2	3.0	3.0	2.7	3.1	3.3	3.3	3.2	2.69	3.31	3.4	3.3
5.9	5.4	5.3	5.5	5.8	5.9	5.8	6.1	5.7	6.04	5.31	5,4	5.0
1.9	1.4	1.3	1.5	8. 8.	6:1	8.	2.1	1.7	2.04	1.31	1.4	1.0
8983.3	8082.2	7658.9	6583.3	5174.4	6975.6	4761.1	2833.3	3202.1	2905.6	758.89 1.31 5.31	1285.6	586.7
42.4 18.1 8147.9 8983.3	18.6 7500.3	7145.7 7658.9	6083.0	18.2 4716.5 5174.4	6319.9	4339.8	24.8 17.9 2530.2 2833.3	2928.3 3202.1	18.0 2609.2 2905.6 2.04 6.04 2.69 0.88 3.04	709.18	1194.9	556.2
18.1	18.6		18.5	18.2			17.9		18.0	18.7	18.6	19.0
42.4	41.2	41.9 18.7	39.1	58.4	67.9 18.1	51.0 18.2	24.8	10.2 18.3	10.2	7.44	7.4	12.6 19.0
27.4	23.4	34.0	4. 80.	49.1	47.8	35.7	16.4	2.3	1.11		0.0	2.7
898.3	808.2	6.597	658.3	517.4	9.769	476.1	283.3	320.2	290.56	75.889 6.56	128.6	58.7
0.85	0.94	1.10	1.27	1.38	1.38	85'1	1.58	1.94	2.10	2.44	3.00	16.94

o(días)
Tiemp
ıa l
Column

Columna 2 Radiactividad promedio en 2 mL de sobrenadante(cpm)

Radiactividad promedio en 2 mL de extracto de acetona - agua - ácido acético(cpm) Radiactividad promedio en 2 mL de extracto de NaOH(cpm) Columna 3 Columna 4

columna 5 Volumen de sobrenadante recuperado (mL)

Calculo de las cuentas totales obtenidas en el sobrenadante recuperado(cpm) columna 6

columna 7 Radiactividad total en el sobrenadante (20 mL)

Volumen de sobrenadante remanente en el tubo (mL)

columna 8

Solución de agua- extracto de acetona - agua - ácido acético remanente en el tubo (mL) Peso de la solución agua - extracto acetona - agua - ácido acético recuperado (g) Volumen de la solución agua -extracto de acetona - agua - ácido acético (mL) Volumen total de solución en el tubo después de adicionar la acetona (mL) Radiactividad total en el la solución acetona - agua - ácido acético (mL) Densidad del agua con extracto acetona - agua - ácido acético (g/mL) columna 10 columna 12 columna 13 columna 14 columna 11 columna 9

Total de la solución después de adicionar la NaOH (mL)
Radiactividad en la solución de NaOH (cpm)
Total de la radiactividad en los extractos (cpm)

columna 15 columna 16 columna 17 columna 18 Total de la radioactividad en los extractos y sobrenadante (cpm)
columna 19 Radiactividad total adicionada (cpm)
columna 20 % de herbicida degradado
columna 21 % de herbicida disuelto
columna 22 % de herbicida adsorbido

Datos experimentales de la degradación de atrazina en suelo suspendido Vertisol

EXPERIMENTO: Degradación de un herbicida en sistema batch.

NOMBRE DEL SUELO: Módulo experimental del CP, Tab., serie limón

MINERALOGIA: Cuarzo, plagioclasas, mica, posiblemente anfiboles, y minerales arcillosos tales como, vermiculita, cuarzo y MUESTREO: Suelo superficial Mica. Paragonita.

% de COT: 2,31

CONCENTRACIÓN DE SUELO EN CADA RECIPIENTE DE REACCIÓN: 2 g/20 mL de electrolito

HERBICIDA: atrazina

CONCENTRACIÓN DE HERBICIDA ADICIONADO: 1 mg/kg

ACTIVIDAD DEL HERBICIDA MARCADO ISOTÓPICAMENTE: 16 000 cpm/recipiente de reacción

CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO: CaCI2 0.01 M

	14	0.00	11.17	12.37	14.40	12.70	11.73
	13	100.00	73.54	72.20	67.50	60.85	56.20
	12	0.00	15.30	15.44	18.10	26.45	32.07
	11 12	18610.00	18610.00	18610.00	18610.00	18610.00	18610.00
	01 6	780.44 1612.78 17.00 13708.61 16127.78 8.00 3121.78 702.61 16830.39 18610.00 0.00 100.00	1.00 1032.67 1368.56 17.00 11632.72 13685.56 8.00 4130.67 2077.83 15763.39 18610.00 15.30 73.54	1079.22 1343.56 17.00 11420.22 13435.56 8.00 4316.89 2301.56 15737.11 18610.00 15.44 72.20	3.00 1141.11 1256.11 17.00 10676.94 12561.11 8.00 4564.44 2680.28 15241.39 18610.00 18.10 67.50 14.40	4.00 1015.67 1132.44 17.00 9625.78 11324.44 8.00 4062.67 2364.00 13688.44 18610.00 26.45 60.85	7.00 938.00 1045.83 17.00 8889.58 10458.33 8.00 3752.00 2183.25 12641.58 18610.00 32.07 56.20
	6	702.61	2077.83	2301.56	2680.28	2364.00	2183.25
Columnas	∞	3121.78	4130.67	4316.89	4564.44	4062.67	3752.00
Colu	7	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
	9	16127.78	13685.56	13435.56	12561.11	11324.44	10458.33
	3 4 5 6	13708.61	11632.72	11420.22	10676.94	9625.78	8889.58
	4	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00
	3	1612.78	1368.56	1343.56	1256.11	1132.44	1045.83
	2	780.44	1032.67	1079.22	1141.11	1015.67	938.00
	1	00.00	1.00	2.00	3.00	4.00	7.00

							,	,					,	,		,		,
12.52	13.97	12.51	14.26	12.26	11.75	9.36	11.89	13.11	8.81	8.75	10.58	9.28	6.85	6.62	90.9	9.40	7.20	80.6
51.29	49.24	47.88	47.68	37.56	42.27	36.70	36.50	32.27	23.62	17.51	23.06	17.61	10.45	11.94	13.87	13.88	19.03	14.82
36.19	36.79	39.61	38.06	50.19	45.98	53.94	51.61	54.63	67.58	73.74	66.36	73.11	82.71	81.44	80.08	76.72	73.77	76.10
18610.00	18610.00	18610.00	18610,00 38.06	18611.00	18612.00	18613.00	18614.00	18615.00	18616.00	18617.00	18618.00	18619.00	18620.00 82.71	18621.00	18622.00	18623.00	18624.00	18625.00
11874.61	11762.61	11239.33	11527.22	9270.83	10053.33	8573.11	9007.28	8446.11	6035.83	4888.78	6262.67	5005.72	3219.94	3456.06	3709.11	4334.56	4884.33	4450.94
2329.06	2599.28	2328.22	2653.89	2280.83	2186.67	1742.00	2212.83	2439.44	1639.17	1628.78	1969.33	1726.83	1274.39	1232.72	1126.89	1750.11	1339.89	1689.83
3760.89	3973.78	3664.89	3984.89	3329.33	3366.67	2766.67	3232.00	3340.44	2298.67	2117.78	2613.33	2218.67	1566.22	1566.22	1514.22	2137.78	1871.56	2104.00
8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
9545.56	9163.33	8911.11	8873.33	00.0669	7866.67	6831.11	6794.44	6006.67	4396.67	3260.00	4293.33	3278.89	1945.56	2223.33	2582.22	2584.44	3544.44	2761.11
8113.72	7788.83	7574.44	7542.33	5941.50	6686.67	5806.44	5775.28	5105.67	3737.17	2771.00	3649.33	2787.06	1653.72	1889.83	2194.89	2196.78	3012.78	2346.94
17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00
954.56	916.33	891.11	887.33	00'669	786.67	683.11	679.44	600.67	439.67	326.00	429.33	327.89	194.56	222.33	258.22	258.44	354.44	276.11
940.22	993.44	916.22	996.22	832.33	841.67	691.67	808.00	835.11	574.67	529.44	653.33	554.67	391.56	391.56	378.56	534.44	467.89	526.00
8.00	9.00	10.00	11.00	14.00	15.00	16.04	17.13	18.04	21.04	22.04	23.17	24.21	25.04	29.04	30.04	32.04	33.04	36.04

2 4 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	columna 1 columna 2 Columna 3 Columna 4 Columna 5 Columna 6 Columna 7 Columna 9 Columna 10 Columna 11 Columna 11	Radiactividad promedio en 2 mL de extracto de metanol (cpm) Radiactividad promedio en 2 mL de sobrenadante(cpm) Radiactividad promedio en 2 mL de sobrenadante(cpm) Volumen de sobrenadante recuperado (mL) Calculo de las cuentas totales obtenidas en el sobrenadante recuperado(cpm) Radiactividad total en el sobrenadante (20 mL) Volumen total de solución en el tubo después de adicionar la MeOH (mL) Calculo de los conteos obtenidos en la solución metanol-agua Radiactividad en todo el metanol (cpm) Total de la radioactividad en los extractos y sobrenadante (cpm) Radiactividad total adicionada (cpm) % de herbicida disuelto
---	--	---

Datos experimentales de la degradación de atrazina en suelo suspendido Vertisol

EXPERIMENTO: Degradación de un herbicida en sistema batch.

NOMBRE DEL SUELO: Módulo experimental del CP, Tab., serie limón

MINERALOGIA: Cuarzo, plagioclasas, mica, posiblemente anfiboles, y minerales arcillosos tales como, vermiculita, cuarzo y MUESTREO: Suelo superficial

% de COT: 2.31

Mica: Paragonita

CONCENTRACIÓN DE SUELO EN CADA RECIPIENTE DE REACCIÓN: 2 g/20 mL de electrolito

HERBICIDA: atrazina

ACTIVIDAD DEL HERBICIDA MARCADO ISOTÓPICAMENTE: 26 000 cpm/recipiente de reacción CONCENTRACIÓN DE HERBICIDA ADICIONADO: 10 mg/kg

CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO: CaCI2 0.01 M

	Ι	74	80	7.0	6	80
	14	ŏ	0.08	0.	o.	0.
		96	88	16	87	32
	Ε	o	o	O.	0	o.
	2	00.	8	20.	8	00.
			Ľ			_
İ		5.17	5.17	5.17	5.17	5.17
	9 10 11 12 13	2603	2603	2603	2603	2603
İ		17	17	19	82	20
	으	035	070	559	978	209.
		52	25	25	24	56
İ		8.50	1.28	4.11	3.22	7.28
)	Ξ	219	182	244	219
		8	Ξ	44	95.	Ξ
nas	∞	4856	5623	5384	5823	5799
Columnas	\vdash	8	8	8	8	8
ပြ	7	οö	တ်	တ်	œί	8
		29.	8.8	.56	5.56	22
	9	4916	2878	373	253	4012
		7 2	6 2	2 2	2 2	9
	<u>ا</u>	79.1	47.0	75.2	55.2	10.3
	5 6	211	194	201	191	204
		00.	8	8	8	8
	4	17	17	17	17	17
	ِ مدا	1.67	7.89	3.56	3.56	1.22
	2 3	0.00 1214.00 2491.67 17.00 21179.17 24916.67 8.00 4856.00 1118.50 26035.17 26035.17 0.00 0.96 0.04	0.04 1405.78 2287.89 17.00 19447.06 22878.89 8.00 5623.11 2191.28 25070.17 26035.17 0.04 0.88	0.17 1346.11 2373.56 17.00 20175.22 23735.56 8.00 5384.44 1824.11 25559.67 26035.17 0.02 0.91 0.07	1.04 1455.89 2253.56 17.00 19155.22 22535.56 8.00 5823.56 2443.22 24978.78 26035.17 0.04 0.87 0.09	1.14 1449.78 2401.22 17.00 20410.39 24012.22 8.00 5799.11 2197.28 26209.50 26035.17 0.00 0.92 0.08
		8	78	11.	68.	.78
	2	1214	1405	1346	1455	449
	-	8	4	- 1	4	4
	-	ŏ	ō	0	1.0	-
	ч—		—	Ц	Ь	Ь

0.17	0.15	0.17	0.16	0.16	0.11	0.07	90.0	0.03	0.09	0.11	0.08	0.05	0.02	90.0	0.02	0.04
0.79	0.84	0.78	08.0	0.79	0.54	0.45	0.43	0.26	0.40	0.27	0.36	0.33	0.18	0.22	0.16	0.16
0.04	0.01	0.05	0.04	0.05	0.35	0.48	0.51	0.70	0.51	0.62	0.56	0.61	08.0	0.72	0.82	08.0
26035.17	26035.17	26035.17	26035.17	26035.17	26035.17	26035.17	26035.17	26035.17	26035.17	26035.17	26035.17	26035.17	26035.17	26035.17	26035.17	26035.17
25013.94	25730.78	24738.89	24934.83	24756.83	16924.22	13561.50	12668.50	7792.39	12661.56	9853.27	11555.06	10024.86	5275.96	7305.86	4728.63	5282.31
4335.06	3853.00	4387.78	4158.17	4242.39	2875.33	1904.83	1449.61	895.72	2239,33	2883.41	2133.94	1358.75	552.35	1579.75	445.01	996.19
7436.89	7134.67	7440.44	7274.67	7319.56	4982.67	3653.33	3132.44	1930.22	3802.67	3928.89	3547.11	2658.67	1260.89	2438.67	1087.56	1639.11
8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.8	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
20678.89	21877.78	20351.11	20776.67	20514.44	14048.89	11656.67	11218.89	6896.67	10422.22	98.6969	9421.11	8666.11	4723.61	5726.11	4283.61	4286.11
17577.06	18596.11	17298.44	17660.17	17437.28	11941.56	9908.17	9536.06	5862.17	8858.89	5924.38	8007.94	7366.19	4015.07	4867.19	3641.07	3643.19
17.00	17.00	17.00	17,00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00
2067.89	2187.78	2035.11	2077.67	2051.44	1404.89	1165.67	1121.89	79'689	1042,22	66:969	942.11	866.61	472.36	572.61	428.36	428.61
1859.22	1783.67	1860.11	1818.67	1829.89	1245.67	913.33	783.11	482.56	950.67	982.22	886.78	664.67	315.22	29.609	271.89	409.78
2.15	5.16	6.16	7.16	9.16	12.20	13.20	14.06	15.13	15.95	15.95	16.33	17.16	19.20	20.20	21.20	23.20

Columna 1	Tiempo
columna 2	Radiactividad promedio en 2 mL de extracto de metanol (cpm)
Columna 3	Radiactividad promedio en 2 mL de sobrenadante(cpm)
Columna 4	Volumen de sobrenadante recuperado (mL)
Columna 5	Calculo de las cuentas totales obtenidas en el sobrenadante recuperado(cpm)
Columna 6	Radiactividad total en el sobrenadante (20 mL)
Columna 7	Volumen total de solución en el tubo después de adicionar la MeOH (mL)
Columna 8	Calculo de las cuentas obtenidos en la solución metanol-agua
Columna 9	Radiactividad en todo el metanol (cpm)
Columna 10	Total de la radioactividad en los extractos y sobrenadante (cpm)
Columna 11	Radiactividad total adicionada (cpm)
Columna 12	% de herbicida degradado
Columna 13	% de herbicida disuelto
Columna 14	% de herbicida adsorbido

Datos experimentales de la degradación de 2,4-D en suelo húmedo

EXPERIMENTO: Degradación de un herbicida en suelo húmedo

NOMBRE DEL SUELO: Módulo experimental del CP, Tab., serie limón

MUESTREO: Suelo superficial

MINERALOGIA: Cuarzo, plagioclasas, mica, posiblemente anfiboles, y minerales arcillosos tales como, vermiculita, cuarzo y Mica: Paragonita.

% de COT: 2.31

CANTIDAD DE SUELO PARA EL EXPERIMENTO: 100 g

HERBICIDA: 2,4-D

CONCENTRACIÓN DE HERBICIDA ADICIONADO: 1 mg/kg

RADIACTIVIDAD TOTAL PARA EL EXPERIMENTO: 500 000 cpm

PORCENTAJE DE HUMEDAD: 24.9 %

		Col	umnas		
1	2	3	4	5	6
0.0	0.0	40.0	0.0	500000.0	0.0
0.0	14.8	39.0	576.3	487500.0	0.1
0.1	72.0	38.0	2736.0	475000.0	0.6
0.2	125.0	37.0	4625.0	462500.0	1.0
0.3	1389.3	36.0	50016.0	450000.0	11.1
1.0	1549.9	35.0	54246.1	437500.0	12.4
1.1	2129.3	34.0	72397.3	425000.0	17.0
1.2	2469.6	33.0	81495.3	412500.0	19.8
1.3	2742.6	32.0	87761.8	400000.0	21.9
2.0	7192.8	31,0	222976.1	387500.0	57.5
2.0	6567.1	30.0	197013.3	375000.0	52.5
2.1	7179.7	29.0	208210.3	362500.0	57.4
2.2	7233.3	28.0	202533.3	350000.0	57.9
2.3	7382.0	27.0	199314.0	337500.0	59.1

2.3	8554.3	26.0	222412.7	325000.0	68.4
3.1	8554.3	25.0	213858.3	312500.0	68.4
3.1	9020.1	24.0	216482.7	300000.0	72.2
3.2	8892.3	23.0	204523.7	287500.0	71.1
3.3	9477.0	21.0	199017.0	262500.0	75.8
3.3	9094.2	20.0	181884.4	250000.0	72.8
3.3	9052.2	19.0	171992.2	237500.0	72.4
4.0	10179.7	18.0	183234.0	225000.0	81.4
4.1	10105.6	17.0	171794.4	212500.0	80.8
4.2	10412.2	16.0	166595.6	200000.0	83.3
4.3	10640.6	15.0	159608.3	187500.0	85.1
7.1	9867.0	13.0	128271.0	162500.0	78.9
7.2	10573.0	12.0	126876.0	150000.0	84.6
7.3	10509.7	11.0	115606.3	137500.0	84.1
9.1	11238.1	10.0	112381.1	125000.0	89.9
9.2	11193.3	9.0	100740.0	112500.0	89.5
11.1	11903.1	8.0	95224.9	100000.0	95.2

Columna 1 Tiempo días

Columna 2 Radiactividad promedio en 1 mL de NaOH (cpm)

Columna 3 Volumen de NaOH (mL)

Columna 4 Radiactividad total en NaOH (cpm)

Columna 5 Radiactividad total en el experimento

Columna 6 % de herbicida degradado

Datos experimentales de la degradación de atrazina en suelo húmedo

EXPERIMENTO: Degradación de un herbicida en suelo húmedo

NOMBRE DEL SUELO: Módulo experimental del CP, Tab., serie limón

MUESTREO: Suelo superficial

MINERALOGIA: Cuarzo, plagioclasas, mica, posiblemente anfiboles, y minerales

arcillosos tales como, vermiculita, cuarzo y Mica: Paragonita.

% de COT: 2.31

CANTIDAD DE SUELO PARA EL EXPERIMENTO: 100 g

HERBICIDA: Atrazina

CONCENTRACIÓN DE HERBICIDA ADICIONADO: 1 mg/kg

RADIACTIVIDAD TOTAL PARA EL EXPERIMENTO: 500 000 cpm

PORCENTAJE DE HUMEDAD: 24.9 %

Columnas						
1	2	3	4	5	6	
0.00	0.00	40.00	0.00	500000.00	0.00	
0.92	254.22	40.00	10168.89	500000.00	2.03	
1.88	1384.89	39.00	54010.67	487500.00	11.08	
2.71	3238.00	38.00	123044.00	475000.00	25.90	
2.79	3187.33	37.00	117931.33	462500.00	25.50	
2.96	3463.33	36.00	124680.00	450000.00	27.71	
3.71	5237.44	35.00	183310.56	437500.00	41.90	
5.65	7855.11	33.00	259218.67	412500.00	62.84	
6.00	8552.22	32.00	273671.11	400000.00	68.42	
6.88	9112.89	31.00	282499.56	387500.00	72.90	
8.75	9896.56	30.00	296896.67	375000.00	79.17	
9.92	9962.33	29.00	288907.67	362500.00	79.70	
13.00	10327.78	28.00	289177.78	350000.00	82.62	
14.00	10350.33	27.00	279459.00	337500.00	82.80	
15.00	10369.44	26.00	269605.56	325000.00	82.96	

18.71	8879.78	28.00	248633.78	350000.00	71.04
19.75	9956.22	29.00	288730.44	362500.00	79.65
20.75	9139.44	30.00	274183.33	375000.00	73,12
21.75	9002.89	31.00	279089.56	387500.00	72.02

Columna 1 Tiempo dias

Columna 2 Radiactividad promedio en 1 mL de NaOH (cpm)

Columna 3 Volumen de NaOH (mL)

Columna 4 Radiactividad total en NaOH (cpm)

Columna 5 Radiactividad total en el experimento

Columna 6 % de herbicida degradado

Datos experimentales de la degradación de atrazina en suelo húmedo

EXPERIMENTO: Degradación de un herbicida en suelo húmedo

NOMBRE DEL SUELO: Módulo experimental del CP, Tab., serie limón

MUESTREO: Suelo superficial

MINERALOGIA: Cuarzo, plagioclasas, mica, posiblemente anfiboles, y minerales

arcillosos tales como, vermiculita, cuarzo y Mica: Paragonita.

% de COT: 2.31

CANTIDAD DE SUELO PARA EL EXPERIMENTO: 100 g

HERBICIDA: Atrazina

CONCENTRACIÓN DE HERBICIDA ADICIONADO: 10 mg/kg

RADIACTIVIDAD TOTAL PARA EL EXPERIMENTO: 500 000 cpm

PORCENTAJE DE HUMEDAD: 24 9 %

Columnas						
1	2	3	4	5	6	
0.00	0.00	40.00	0.00	500000.00	0.00	
0.92	41.22	40.00	1648.89	500000.00	0.33	
1.88	53.89	39.00	2101.67	487500.00	0.43	
2.71	106.00	38.00	4028.00	475000.00	0.85	
3.71	161.67	37.00	5981.67	462500.00	1.29	
5.65	1505.00	36.00	54180.00	450000.00	12.04	
6.88	2295.89	35.00	80356.11	437500.00	18.37	
8.75	3648.33	34.00	124043.33	425000.00	29.19	
9.92	4490.33	33.00	148181.00	412500.00	35.92	
13.00	7252.56	32.00	232081.78	400000.00	58.02	
14.00	7301.00	31.00	226331.00	387500.00	58.41	
15.00	9260.67	30.00	277820.00	375000.00	74.09	
18.71	8774.89	32.00	280796.44	400000.00	70.20	
20.75	9494.00	34.00	322796.00	425000.00	75.95	
21.75	9621.00	35.00	336735.00	437500.00	76.97	

Columna 1 Tiempo días

Columna 2 Radiactividad promedio en 1 mL de NaOH (cpm)

Columna 3 Volumen de NaOH (mL)

Columna 4 Radiactividad total en NaOH (cpm)

Columna 5 Radiactividad total en el experimento

Columna 6 % de herbicida degradado