



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

**EFFECTO DE LA SALINIDAD EN LA ADSORCIÓN Y MINERALIZACIÓN  
DE ATRAZINA EN SUELOS**

## **T E S I S**

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA

LUIS CARLOS GONZÁLEZ MÁRQUEZ

JURADO EXAMINADOR  
ANNE M. HANSEN HANSEN  
FERNANDO GONZÁLEZ FARÍAS  
RAMIRO RODRIGUEZ CASTILLO  
BLANCA JIMÉNEZ CISNEROS  
MARIO VILLALOBOS PEÑALOSA

**COMITÉ TUTORAL:** ANNE M. HANSEN HANSEN  
CHRISTINA SIEBE GRABACH  
ROSARIO ITURBE ARGUELLES



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**OFICIO/PCT/ELFM/453/10.**

Asunto: Aprobación de título, asesor de  
Tesis y jurado para examen de grado.

**LUIS CARLOS GONZALEZ MARQUEZ**  
Estudiante de Doctorado  
Geología Ambiental  
Presente.

El Comité Académico del Posgrado, reunido en sesión ordinaria el día 27 de abril del presente año, analizó y APROBÓ el tema de tesis titulado "Efecto de la Salinidad en la Adsorción y Mineralización de Atrazina en Suelos" y a los siguientes investigadores como su jurado para examen de grado:

Dr. Fernando González Farías	Presidente
Dr. Ramiro Rodríguez Castillo	Vocal
Dr. Anne M. Hansen	Secretario
Dra. Blanca Jiménez Cisneros	Suplente
Dr. Mario Villalobos Peñalosa	Suplente

Así mismo le informo que la Dra. Anne M. Hansen fue designada como su asesora de tesis.

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente,

**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**  
Ciudad Universitaria a 6 de mayo de 2010  
LA COORDINADORA DEL PROGRAMA

  
**DRA. ELSA LETICIA FLORES MARQUEZ**

C.c.p.- Archivo

ELFM\*gaba

*Questa tesi è dedicata alla mia famiglia per il sostegno e motivazione ad iniziare e terminare questa avventura. In particolare a mia moglie e al nostro figlio che sarà presto con noi.*

## **Agradecimientos**

Ha llegado el momento de escribir esta tesis y con ello la oportunidad para agradecer a todas las personas e instituciones que de una u otra forma han hecho posible la culminación de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero otorgado para la realización de mis estudios de Doctorado. Así como al fondo CNA-CONACYT (Proyecto CNA-2000-01-032) y al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), proyecto TH-0803.1, por los recursos aportados para la realización de una parte del trabajo presentado en esta tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por el apoyo brindado durante mis estudios de Doctorado, a través de sus múltiples instancias.

Al Posgrado en Ciencias de la Tierra, lugar donde realicé mis estudios de Doctorado.

Al Instituto de Geología, particularmente a las secretarías Gloria Alba Benítez y María Luisa Reyes Ochoa por su ayuda en la realización de trámites académicos.

Al IMTA, especialmente al personal de la Subcoordinación de Hidrología Subterránea, por permitirme llevar a cabo mi etapa experimental en el Laboratorio de Hidrogeoquímica.

También quiero hacer patente mi agradecimiento a la Dra. Anne M. Hansen Hansen, directora de esta tesis, a la Dra. Christina Siebe Grabach y a la Dra. Rosario Iturbe Argüelles, integrantes de mi comité tutorial, por su valiosa dirección y apoyo para la conclusión de la misma.

Asimismo, deseo expresar mi reconocimiento a mis sinodales: Dr. Fernando A. González Arias, Dr. Mario Villalobos Peñalosa, Dra. Blanca Jiménez Cisneros y Dr. Ramiro Rodríguez Castillo, por sus valiosas aportaciones para enriquecer este trabajo.

I want to thank Dr. James O. Leckie, for inviting me to the Environmental Engineering Research Laboratory at Stanford University and for let me to carry out part of my experimental research there.

A mis compañeros de trabajo, Diana, Carlos, Henry y Arturo, por el esfuerzo compartido.

Mi último agradecimiento, no por ello menos importante, es para mi familia, en especial para mi madre y mi abuela, sin ustedes nada de esto hubiese sido posible. A la memoria de tata, quien siempre ha estado a mi lado.

## Resumen

El trabajo presentado en esta tesis fue originado por el interés de entender como las interacciones de atrazina con materia orgánica pueden afectar la atenuación natural de este herbicida en suelo. Se investigó el efecto de los componentes del suelo en los procesos de adsorción y mineralización de atrazina en suelos agrícolas; así como el efecto de la concentración de sales de Na y Ca en la conformación y composición de materia orgánica (M.O.) y en la capacidad de adsorción y desorción de atrazina. El trabajo se realizó en tres etapas.

La primera etapa consistió en la evaluación de la adsorción y mineralización de atrazina y su relación con parámetros de suelos del Distrito de Riego 063 (DR 063), Guasave, Sinaloa. Se evaluó la adsorción y la mineralización del herbicida aplicando las guías recomendadas por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) y utilizando atrazina con trazador radiactivo ( $^{14}\text{C}$ -atrazina). Los resultados muestran coeficientes de adsorción de atrazina en el rango de 0.18 y 1.54  $\text{L kg}^{-1}$ , con un promedio de 0.49  $\text{L kg}^{-1}$  y vidas medias por mineralización entre 0.76 y 25.32 a, con un promedio de 4.93 a. Las isothermas de adsorción del herbicida fueron lineales y los coeficientes obtenidos están en el intervalo de los valores reportados en la literatura para adsorción de atrazina en suelos agrícolas. La mineralización del herbicida fue relativamente lenta, lo cual es un indicador de la falta de microorganismos degradadores de este herbicida en las muestras de suelo, debido probablemente a que no ha sido aplicado en años recientes. El análisis de correlación entre la atenuación natural de atrazina y parámetros del suelo, muestran una relación negativa entre la adsorción y la profundidad del suelo así como entre la mineralización de atrazina y el contenido de M.O., la concentración de amonio y la conductividad eléctrica, indicando una mayor movilidad y vida media del herbicida con el incremento de las concentraciones de tales parámetros.

En la segunda etapa se investigó el efecto del incremento en la concentración de sales de Na y Ca en un ácido húmico comercial (Sigma-Aldrich) purificado y su efecto en la adsorción de atrazina. Las soluciones de trabajo consistieron en 0.5  $\text{g L}^{-1}$  de ácido húmico Aldrich purificado (AHAP) y diferentes concentraciones de sales de NaCl,  $\text{CaCl}_2$  y NaCl+ $\text{CaCl}_2$  (relación 5 a 1, en base molar), 1, 10, y 100 mM, respectivamente. El rango de concentraciones de atrazina utilizado en los experimentos de adsorción fue de 0.01 a 10  $\text{mg L}^{-1}$ . A través de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) se evaluó la evolución de la aglomeración del AHAP por los cambios en la concentración de sales y con espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) se evaluaron los cambios en

los grupos funcionales del AHAP como indicadores de los mecanismos que originan su aglomeración. La aglomeración del AHAP se favoreció al incrementar la concentración de las sales, principalmente en presencia de Ca. A salinidades bajas, se observó el inicio de la aglomeración del AHAP, el cual formó estructuras de forma lineal y globular constituidas por partículas esféricas o unidades estructurales de ~ 35 nm de diámetro. Al incrementar la salinidad se observó un incremento en la aglomeración de las partículas de AHAP, presentándose aglomerados más densos, que a su vez, también estaban constituidos por las mismas unidades estructurales. En partículas de AHAP > 0.45  $\mu\text{m}$  y a salinidad alta (100 mM) la adsorción de atrazina fue menor que a bajas salinidades (1 y 10 mM), aún cuando la masa de AHAP disponible para la adsorción fue menor. El incremento de la salinidad favoreció la aglomeración del AHAP e inhibió la adsorción de atrazina en el AHAP.

Los resultados obtenidos en la etapa dos se utilizaron parcialmente para la investigación de la tercera etapa. Se evaluó el efecto del incremento de la concentración de sales de sodio y calcio en las cinéticas e isothermas de adsorción y desorción de atrazina en suelos agrícolas. Se utilizaron tres suelos del Distrito de Riego 063 (DR 063), Guasave, Sin., y un suelo del Distrito de Temporal Tecnificado 002 (DTT 002), Cárdenas, Tab. Los experimentos se llevaron a cabo a diferentes concentraciones de sales de Na y Ca, en la solución del suelo. El incremento de la concentración de Na (8mM) con Ca como electrolito de referencia (10 mM), afectó el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción de atrazina, el cual fue de ~ 24 h. En presencia de Ca (10 mM) como único electrolito de referencia en la solución del suelo, el tiempo para alcanzar el equilibrio de adsorción fue de ~ 5 h. Asimismo el incremento de Na, favoreció la capacidad de adsorción e inhibió la desorción de los suelos, respectivamente. Sin embargo, el incrementar la concentración de Na (a 39 mM) y Ca (a 58 mM) no afectó el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción y la capacidad de adsorción de los suelos. Las isothermas de adsorción y desorción de atrazina se ajustaron al modelo de adsorción de Freundlich. Los porcentajes de adsorción y desorción de atrazina en los suelos fueron de 23 a 32% y de 34 a 48%, respectivamente.

El efecto de la concentración de sales en la adsorción de atrazina en suelos o componentes específicos del suelo es complejo, y depende tanto de la naturaleza del medio adsorbente como del tipo de sales involucradas. Ejemplo de ello es el aumento parcial en la adsorción de atrazina en los suelos estudiados y la inhibición de la adsorción del herbicida en AHAP por el incremento de la concentración de sales. El incremento de la adsorción de atrazina con la salinidad indica que la M.O. del suelo no fue el principal adsorbente involucrado en la adsorción del herbicida.

# Contenido

<b>Agradecimientos</b> .....	<b>iv</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>v</b>
<b>1 Introducción</b> .....	<b>12</b>
1.1. Objetivos .....	13
1.2. Hipótesis .....	13
<b>2 Antecedentes</b> .....	<b>15</b>
2.1. Atrazina .....	15
2.2. Factores que afectan la adsorción y degradación de plaguicidas en suelo .....	16
2.3. Química de suelos salinos .....	23
2.4. Análisis de modelos de degradación y adsorción de plaguicidas.....	25
<b>3 Adsorción y mineralización de atrazina y relación con parámetros de suelos del DR 063 Guasave, Sinaloa<sup>1</sup></b> .....	<b>29</b>
3.1. Resumen.....	30
3.2. Introducción .....	30
3.3. Área de estudio .....	31
3.4. Materiales y métodos .....	35
3.5. Resultados y discusión.....	39
3.6. Conclusiones .....	48
<b>4 Efecto de la salinidad en la conformación y composición de un ácido húmico y en la adsorción de atrazina<sup>1</sup></b> .....	<b>49</b>
4.1. Resumen.....	50
4.2. Introducción .....	50
4.3. Materiales y métodos .....	52
4.4. Resultados y discusión.....	55
4.5. Conclusiones .....	64

<b>5</b>	<b>Efecto de la salinidad en la adsorción y desorción de atrazina en suelos agrícolas<sup>1</sup>.....</b>	<b>65</b>
5.1.	Resumen.....	66
5.2.	Introducción.....	66
5.3.	Materiales y métodos.....	68
5.4.	Resultados y discusión.....	73
5.5.	Conclusiones.....	79
<b>6</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>80</b>
	<b>Referencias.....</b>	<b>82</b>

## Figuras

<b>Figura 1</b>	Procesos que rigen la dinámica de plaguicidas en el suelo.....	15
<b>Figura 2</b>	Fórmula estructural de la molécula de atrazina. ....	16
<b>Figura 3</b>	Dispersión mecánica A y B; difusión molecular C (adaptado de Frezze y Cherry, 1979). .....	17
<b>Figura 4</b>	Localización del DR 063.....	32
<b>Figura 5</b>	Corrientes y cuerpos de agua superficial, tipos de suelo y ubicación de estaciones de muestreo en el DR 063.....	34
<b>Figura 6</b>	Superficies sembradas con maíz y sorgo, periodo 1969-2006.....	35
<b>Figura 7</b>	Vía de biodegradación y mineralización de atrazina (adaptado de Kruger <i>et al.</i> 1993)..	38
<b>Figura 8</b>	Isotermas de adsorción de atrazina en perfiles de suelo; las estaciones de muestreo se indican con números romanos. Los resultados para las estaciones IV, V y VI fueron obtenidos de Márquez-Pacheco (2009).....	41
<b>Figura 9</b>	Cinéticas de mineralización de atrazina en perfiles de suelo del DR 063; las estaciones de muestreo se indican con números romanos. Los resultados para las estaciones IV, V y VI fueron obtenidos de Márquez-Pacheco (2009) .....	43
<b>Figura 10</b>	Distribuciones de frecuencia; a) Vidas medias de atrazina, b) Coeficientes de adsorción de atrazina .....	45
<b>Figura 11</b>	Carbono total disuelto en función de la concentración de sales, a pH 7.5 y 8.5.....	55
<b>Figura 12</b>	Carbono total disuelto (CTD) en función de la concentración de sales. Composición de las sales: NaCl + CaCl <sub>2</sub> (relación molar de 5:1); [AHAP] = 500 mg L <sup>-1</sup> ; a pH 7.5 y 8.5. .....	56
<b>Figura 13</b>	Imágenes del AFM de la aglomeración del AHAP. Imágenes de la vista superior y 3D del AHAP tratado con NaCl + CaCl <sub>2</sub> (relación molar de 5:1), en placas de silicio: (a) 1 mM, (b) 10 mM, y (c) 100 mM; a pH 8.5.....	57
<b>Figura 14</b>	Efecto de la concentración de sales en la aglomeración del AHAP. Imágenes del TEM del AHAP tratado con NaCl + CaCl <sub>2</sub> (relación molar de 5:1): (a) 1 mM, (b) 10 mM, y (c) 100 mM; a pH 8.5.....	58

<b>Figura 15</b>	Espectros de AHAP (0.5 g L <sup>-1</sup> ) a pH 8.5 tratados con a) 1,10 y 100 mM CaCl <sub>2</sub> y b) 1 y 10 mM NaCl.....	59
<b>Figura 16</b>	Espectros de AHAP tratados con 1, 10 y 100 mM NaCl+CaCl <sub>2</sub> ; a) pH 7.5 y b) pH 8.5.....	60
<b>Figura 17</b>	Interacciones entre metales y carboxilatos. I) iónicas, II monodentadas, III) quelatos bidentados, IV) bidentadas puente .....	60
<b>Figura 18</b>	Cinéticas de adsorción de atrazina en AHAP tratados con soluciones 1, 10 y 100 mM NaCl+CaCl <sub>2</sub> ; a pH 8.5.....	62
<b>Figura 19</b>	Isotermas de adsorción de atrazina en AHAP (partículas >0.45 μm) tratado con soluciones 1, 10 y 100 mM NaCl+CaCl <sub>2</sub> ; a pH 8.5 .....	63
<b>Figura 20</b>	Relación entre $K_f$ y salinidad. AHAP = 500 mg L <sup>-1</sup> ; atrazina =0.01-10 mg L <sup>-1</sup> ; pH=8.5.....	64
<b>Figura 21</b>	Cinética de mineralización de atrazina en suelo de la estación de muestreo III .....	74
<b>Figura 22</b>	Cinéticas de adsorción (símbolos con relleno) y desorción (símbolos sin relleno) de atrazina en suelos tratados con diferentes soluciones salinas (Tabla 10) .....	75
<b>Figura 23</b>	Isotermas de adsorción (símbolos con relleno) y desorción (símbolos sin relleno) de atrazina en suelos tratados con diferentes soluciones salinas (Tabla 10) .....	77
<b>Figura 24</b>	Isotermas de desorción de atrazina en suelo de la estación de muestreo III, tratado con 10 mM CaCl <sub>2</sub> . *una etapa de desorción; **dos etapas de desorción.....	79

## Tablas

<b>Tabla 1</b>	Superficies afectadas por sales y superficies con drenaje subterráneo (CNA-IMTA, 2001) .....	34
<b>Tabla 2</b>	Ubicación y tipos de suelo en las estaciones de muestreo .....	36
<b>Tabla 3</b>	Propiedades físicas y químicas de muestras de los perfiles de suelo.....	40
<b>Tabla 4</b>	Resultados de adsorción de atrazina .....	42
<b>Tabla 5</b>	Resultados de mineralización de atrazina .....	44
<b>Tabla 6</b>	Correlación entre la atenuación natural de atrazina y componentes del suelo .....	47
<b>Tabla 7</b>	Frecuencias de vibración asimétrica y simétrica, para diferentes tipos de interacciones entre metales y carboxilatos .....	61
<b>Tabla 8</b>	Parámetros de adsorción de atrazina en AHAP, a diferentes salinidades y pH 7.5 y 8.5	63
<b>Tabla 9</b>	Coordenadas de estaciones de muestreo y características de los suelos.....	71
<b>Tabla 10</b>	Concentraciones de sodio y calcio en soluciones utilizadas para tratar los suelos .....	72
<b>Tabla 11</b>	Coefficientes de adsorción, desorción y coeficiente de histéresis .....	78

# 1 Introducción

En México, las principales causas de la degradación de suelos son las actividades agrícolas y pecuarias. La degradación química es el proceso dominante de degradación de suelos (17.8% de la superficie nacional), siendo la disminución de la fertilidad, originada por la disminución de los elementos minerales y de la materia orgánica disponible en el suelo (16.6%), y la salinización de suelos (0.6%) los tipos dominantes (Semarnat, 2009). El Distrito de Riego 063 (DR 063) es un reflejo de lo que pasa con los suelos en el país. En el año de 1991 se reportaban 8,680 ha afectadas por sales, mientras que para el año 2001 la superficie afectada fue de 19,209 ha (17.6% de la superficie agrícola) (CNA-IMTA, 2001). En el 2008 se aplicaron en este distrito más de 800 toneladas de plaguicidas (IMTA, 2008) y actualmente poco se sabe sobre el destino ambiental de estos compuestos.

La identificación y evaluación de la contaminación del suelo y cuerpos de agua por la frecuente aplicación de agroquímicos en zonas agrícolas, debería ser uno de los principales temas por considerar en las políticas de sustentabilidad ambiental. Así también debería ser prioritario el desarrollo e implementación de soluciones para mejorar el estado actual del ambiente y no comprometer la calidad de vida de las generaciones futuras. Sin embargo, para ello se requiere conocer los mecanismos de interacción de los agroquímicos con las matrices que los contienen y el efecto de factores físicos, químicos y biológicos en el transporte y destino ambiental de tales compuestos.

La mayoría de los estudios existentes sobre plaguicidas en el suelo se han enfocado a los procesos de transporte, adsorción y biodegradación. Sin embargo, existen pocos estudios sistemáticos que consideren el efecto de las actividades antropogénicas, a través de cambios en la concentración de los componentes del suelo, en los procesos de adsorción-desorción y degradación de plaguicidas. Asimismo, existe una carencia de modelos teóricos y conceptuales que describan el efecto de parámetros del suelo en los procesos de adsorción y degradación. Por ello es importante investigar sistemáticamente el efecto de los componentes del suelo en la estructura y composición de las principales fracciones adsorbentes del suelo, para así conocer los mecanismos de interacción y poder desarrollar modelos que describan de mejor manera el comportamiento de los plaguicidas. Un mejor entendimiento de los cambios en la composición y estructura de la materia orgánica, por cambios en la concentración de sales en la solución del suelo, permitirán entender de mejor manera los procesos

de adsorción de plaguicidas en la fracción orgánica del suelo y formular escenarios más realistas sobre la lixiviación de plaguicidas en suelos agrícolas.

### 1.1. **Objetivos**

El objetivo de este estudio es investigar el efecto de la concentración de sales en los procesos de adsorción y mineralización de atrazina en suelos agrícolas; así como las implicaciones referentes a la contaminación de cuerpos de agua.

Los objetivos específicos son:

1. Investigar la adsorción y mineralización de atrazina y la relación con propiedades de suelos agrícolas.
2. Evaluar el efecto de la salinidad en la conformación y composición de la materia orgánica y en la adsorción de atrazina.
3. Evaluar el efecto de la salinidad en la adsorción y desorción de atrazina en suelos agrícolas.

### 1.2. **Hipótesis**

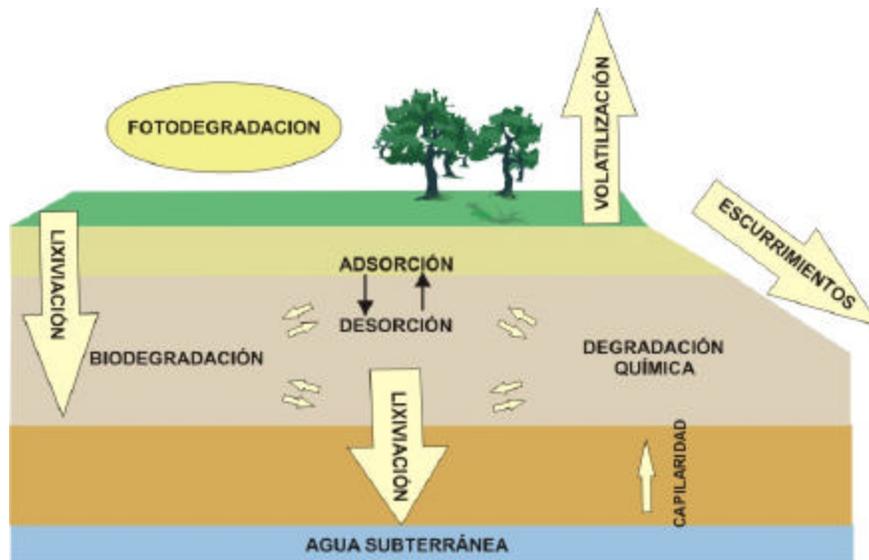
El incremento de la salinidad del suelo inhibe la adsorción-desorción y mineralización de atrazina, debido a cambios en la conformación y estructura de la materia orgánica, incrementando el riesgo de contaminar el agua subterránea.

La tesis está integrada por siete capítulos. En los capítulos 1,2, 6 y 7 se presenta la introducción, antecedentes, conclusiones y recomendaciones y referencias, respectivamente. En el capítulo dos se presenta una revisión de la literatura; se hace una introducción a los conceptos de adsorción y mineralización de plaguicidas en suelos y se describe sus relación con los componentes del suelo. Asimismo, se hace una descripción de los mecanismos que rigen la estabilidad, agregación y depositación de partículas en sistemas acuosos y su relación con la concentración de sales. El capítulo tres ha sido publicado, como artículo técnico, en la Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. En el se investiga la adsorción y mineralización de atrazina y su relación con componentes del suelo. Encontrando que la adsorción de atrazina se relaciona de manera positiva con la materia orgánica. Por lo que en el capítulo cuatro, se investiga el efecto de la salinidad en la aglomeración y composición de la materia orgánica, así como en la adsorción de atrazina. Encontrando que la salinidad favorece la aglomeración de la materia orgánica e inhibe la adsorción

de atrazina. Para saber si se presentaba el mismo efecto en suelos, en el capítulo cinco se evaluó el efecto de la salinidad en la adsorción y desorción de atrazina en suelos agrícolas. Encontrando un efecto inverso, la adsorción se favoreció al incrementar la salinidad. Los capítulos cuatro y cinco serán enviados a las revistas *Environmental Toxicology and Chemistry* y a la *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, respectivamente, para su posible publicación como artículos técnicos. En el capítulo seis se presentan las conclusiones generales de la tesis, haciendo referencia a los resultados de todos los capítulos. Se concluye que la salinidad inhibe la adsorción de atrazina en materia orgánica y la favorece en suelos agrícolas, por lo que en los suelos estudiados la adsorción del herbicida es principalmente controlada por la fracción inorgánica de los suelos.

## 2 Antecedentes

El uso de plaguicidas en la agricultura juega un papel esencial para el control de las plagas y enfermedades de las plantas. Sin embargo, produce efectos indeseables para el ambiente tales como la destrucción de especies no blanco, el desarrollo de inmunidad por las plagas, la acumulación en la cadena alimenticia, así como la acumulación en cuerpos de agua (Barceló y Hennion, 1997; Gilliom *et al.*, 2006). En el suelo, la concentración de plaguicidas disminuye con el tiempo, debido a escurrimientos superficiales y lixiviación, así como por transformaciones químicas, físicas y biológicas. Esta disminución en la concentración de los componentes originales a través del tiempo ha sido referida a menudo como disipación (Nash, 1988). En la Figura 1 se muestran los principales procesos que rigen la dinámica de los plaguicidas en el suelo.

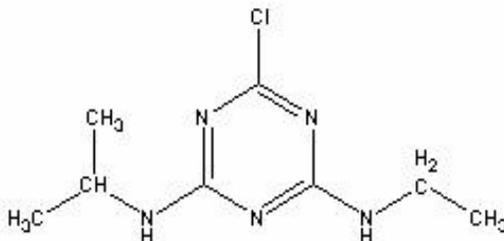


**Figura 1** Procesos que rigen la dinámica de plaguicidas en el suelo.

### 2.1. Atrazina

Es un herbicida pre y post emergente usado para el control selectivo de malezas, principalmente en cultivos de maíz, sorgo y caña de azúcar. Uno de los nombres comerciales de la atrazina es Gesaprim y su nombre químico, según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), es 6-cloro-N2-etil-N4-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina. Este herbicida se desarrolló e introdujo al mercado en los años 1950's y actualmente se utiliza en varios países debido a su bajo costo y a su efectividad para evitar la pérdida de los cultivos por la proliferación de hierbas. La atrazina es un herbicida que pertenece al grupo de las triazinas. La fórmula estructural de

la molécula de atrazina se presenta en la Figura 2. La atrazina es moderadamente soluble ( $33 \text{ mg L}^{-1}$ ) y moderadamente hidrofóbica ( $\log K_{ow} = 2.61$ ); no presenta hidronación de manera significativa a valores de pH dos unidades o más arriba de su  $pK_a$  de aproximadamente 1.7. Asimismo, presenta hidronación de manera significativa sólo a pH bajo ( $\sim 3.7$ ) y es propenso a adquirir un carácter ligeramente polar en soluciones acuosas. Los principales productos de degradación de atrazina son hidroxiatrazina, desisopropilatrazina y desetilatrazina (Devitt y Mark 1998; ATSDR 2004).



**Figura 2** Fórmula estructural de la molécula de atrazina.

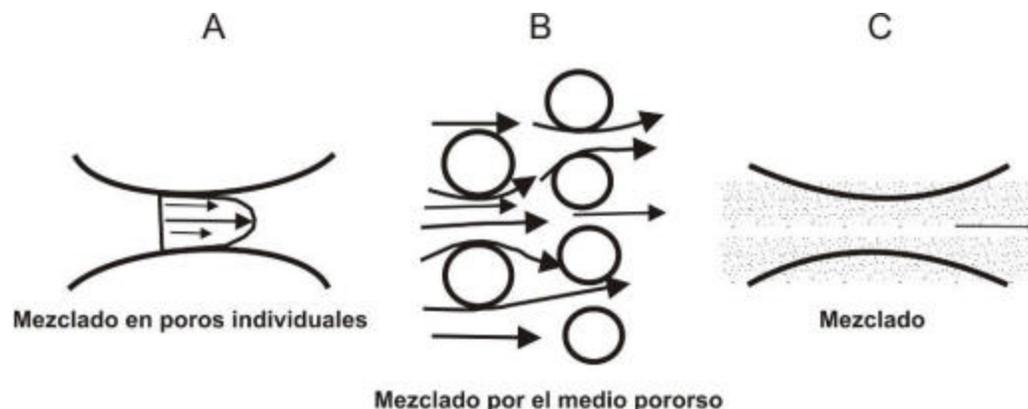
## 2.2. Factores que afectan la adsorción y degradación de plaguicidas en suelo

La capacidad de adsorción y la vida media de plaguicidas son propiedades que determinan la movilidad y persistencia de plaguicidas en el ambiente. A continuación se hace una descripción de algunos de los principales factores que influyen en la adsorción y degradación de plaguicidas en suelo.

**Transporte.** El transporte de plaguicidas puede ocurrir a través de diferentes rutas, incluyendo la migración con agua en estado disuelto o suspendido, adsorbido a partículas de suelo o con aire en estado de vapor. Sin embargo, desde el punto de vista de la contaminación del agua subterránea, el movimiento de plaguicidas con el flujo de agua es el de mayor importancia. Desde el punto de vista superficial, cuando los aportes de agua exceden la capacidad de infiltración del suelo, los escurrimientos son la principal ruta para la pérdida de plaguicidas del suelo. La capa de suelo que interactúa con el escurrimiento es de alrededor de 2 a 10 mm. Los plaguicidas en esta capa se disipan a través de los procesos de volatilización, fotólisis, lixiviación y degradación. Los plaguicidas con solubilidades menores a  $2 \text{ mg L}^{-1}$  se transportan principalmente adsorbidos a partículas de suelo suspendidas (Wauchope, 1978). Dos procesos de particular importancia en el movimiento de solutos disueltos a través del subsuelo son la advección y dispersión.

**Advección.** Es el proceso por el cual los solutos son transportados por el flujo de agua (Freeze y Cherry, 1979).

*Dispersión.* Combina efectos de difusión molecular, causados por gradientes de concentraciones, y mezclado mecánico (dispersión hidrodinámica) causado por el flujo a través del medio poroso. La difusión molecular ocurre como resultado del movimiento térmico de las moléculas. La dispersión hidrodinámica es atribuida a la no uniformidad de la distribución de velocidades, que resultan del flujo a través de poros de diferentes tamaños y de complejas geometrías del sistema poroso (Nielson y Biggar, 1961; Biggar y Nielson, 1962; citados en Honeycutt y Schabacker, 1994.). En la Figura 3 se esquematiza el proceso de dispersión.



**Figura 3** Dispersión mecánica A y B; difusión molecular C (adaptado de Frezze y Cherry, 1979).

*Adsorción y desorción.* La adsorción es la acumulación de una especie química en la intercara de una fase sólida y una acuosa. La especie química que se acumula es llamada adsorbato y la superficie donde la acumulación se lleva a cabo se llama adsorbente. La desorción es el proceso inverso. La adsorción y desorción de plaguicidas en suelos depende de las propiedades del adsorbato y el adsorbente; así como de las condiciones físicas, químicas y biológicas bajo las cuales se lleva a cabo el proceso (Sposito, 1989). La adsorción puede ser lineal, cuando ocurre en una superficie infinita de potencial uniforme, o no lineal cuando hay limitaciones en el número de sitios disponibles o si la superficie tiene un potencial de adsorción heterogéneo (Xing *et al.*, 1996). La influencia de la adsorción en la degradación de compuestos orgánicos es confusa. La mayoría de las investigaciones realizadas sobre este tema sugieren que la adsorción de compuestos orgánicos a materiales del suelo reduce la velocidad de biodegradación. Esto, bajo la hipótesis de que solamente los compuestos en solución pueden ser utilizados por los microorganismos y por tanto, los compuestos adsorbidos no están biodisponibles para que ocurra la biodegradación (Barbash y Resek, 1997). Jeong-Hun *et al.* (2003) estudiaron la mineralización de atrazina adsorbida en suelo y en soluciones agua-arcilla, encontrando que en algunos casos la degradación sólo ocurre en la fase líquida, y en otros, que en el suelo que presentó la concentración más alta de atrazina adsorbida se

observó un incremento en la cinética de mineralización del herbicida. La posible explicación a dicho incremento es que las bacterias accedieron a las regiones donde atrazina estaba adsorbida y que las concentraciones encontradas dieron soporte a las altas cinéticas de mineralización presentadas. Los factores considerados a contribuir en la biodisponibilidad de atrazina adsorbida fueron: la alta concentración de atrazina adsorbida, la quimiotaxis y la adsorción de microorganismos al suelo.

**Degradación.** Previo a los años 1960's se suponía que los plaguicidas aplicados al suelo experimentaban degradación completa de su ingrediente activo, principalmente a través de la acción de los microorganismos del suelo. Sin embargo, la detección de plaguicidas en lugares remotos a las zonas donde se aplicaron inicialmente (Majewski y Capel, 1995; citado en Barbash y Resek, 1997) e investigaciones de estos compuestos en agua y suelo (Walker *et al.*, 1983; Nair y Schnoor, 1992; Alexander, 1994) han demostrado que algunos de ellos son mucho más resistentes de lo que originalmente se esperaba.

La degradación de plaguicidas puede llevarse a cabo a través de reacciones biológicas y químicas. La degradación biológica o biodegradación ocurre a través de la actividad microbiana y es considerada el principal proceso por el cual se transforman los plaguicidas en el suelo. Durante la biodegradación, los microorganismos pueden utilizar los plaguicidas como fuente de energía y de nutrientes. La biodegradación se define como la reducción de la complejidad de compuestos químicos. Asimismo, la degradación completa del compuesto químico a productos inorgánicos se conoce como mineralización. Dependiendo de las condiciones donde se desarrollan los microorganismos, la biodegradación puede ser aerobia o anaerobia. La degradación aerobia es un proceso de oxidación catalítico donde los microorganismos tienen como último aceptor de electrones al oxígeno. En la degradación anaerobia los microorganismos tienen como último aceptor de electrones a compuestos como nitratos, sulfatos y dióxido de carbono (Alexander, 1994). La degradación química de plaguicidas puede llevarse a cabo en forma tanto disuelta como adsorbida a superficies sólidas, mediante reacciones redox, fotólisis e hidrólisis, siendo las dos primeras las más frecuentes en agua y sedimentos (Honeycutt y Schabacker, 1994). La degradación de plaguicidas en condiciones anaeróbicas es más lenta que en condiciones aeróbicas (Nair y Schnoor, 1992). Druliner (1989) reportó este mismo comportamiento para atrazina en agua subterránea y observó una correlación inversa entre las concentraciones de atrazina y oxígeno disuelto. La degradación de atrazina puede ocurrir bajo diferentes condiciones redox, de -2400 a 400 mV, las cuales comprenden estados redox característicos de escenarios anaeróbicos y aeróbicos, respectivamente (Crawford *et al.*, 2000).

**Temperatura.** Uno de los factores más importantes involucrados en las interacciones suelo-plaguicidas, es la temperatura (Li *et al.*, 1996). Elevadas temperaturas tienden a acelerar la desorción de compuestos orgánicos en suelos (Young y Weber, 2005). González-Pradas *et al.* (2000) investigaron el efecto de la temperatura (15°C y 35°C) en la adsorción de paraquat y atrazina sobre minerales arcillosos, encontrando que para paraquat no existe un efecto claro sobre la adsorción. Sin embargo, la adsorción de atrazina disminuyó con el aumento de la temperatura. Este mismo comportamiento fue mostrado por Ureña-Amate *et al.* (2004) y Kovaivos *et al.* (2006), en estudios realizados sobre adsorción de atrazina en kerolita y silica gel, respectivamente, en el rango de 10 a 40°C, encontrando que a temperaturas más bajas se favorece la adsorción del herbicida.

La dependencia de la vida media de los plaguicidas respecto a la temperatura puede ser representada a través de la ecuación de Arrhenius (ecuación 1) (Rocha y Walker, 1995; Wu y Nofziger, 1999).

$$t_{1/2}(T) = t_{1/2}^{ref} \exp \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \right] \quad (1)$$

donde  $t_{1/2}^{ref}$  es una vida media de referencia, determinada a una temperatura de referencia  $T_{REF}$ ,  $E_a$  es la energía de activación de los compuestos reaccionantes,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura del suelo, en grados Kelvin. La ecuación de Arrhenius es válida sólo para temperaturas entre 10 y 50°C, donde las enzimas de los microorganismos degradadores son estables (Paul y Clark, 1989; Tabatabai, 1994). Cuando la temperatura es mayor a 50°C, la degradación disminuye debido a la inactivación de las enzimas; la ecuación de Arrhenius no predice ésta disminución, por lo tanto sólo es apropiada para temperaturas inferiores a 50°C (Wu y Nofziger, 1999).

**pH.** Los plaguicidas con constantes de equilibrio iónicas cercanas al rango de pH del suelo presentan coeficientes de adsorción que son sensibles al pH. Las especies aniónicas (de ácidos) tienen bajos coeficientes de adsorción debido a que son repelidos por las cargas negativas de las superficies del suelo, mientras que las especies catiónicas (de bases) son fuertemente adsorbidas y generalmente presentan una mejor correlación con el contenido de arcilla que con el de materia orgánica. Ejemplo de ello son algunas triazinas, que incrementan sus coeficientes de adsorción en suelos ácidos (Honeycutt y Schabacker, 1994).

Cambios en el pH del suelo también pueden influenciar las velocidades y rutas de degradación de plaguicidas, tanto de manera directa, a través de cambios en la concentración de los reactivos, o

indirectamente a través del efecto del pH sobre los microorganismos o las superficies involucradas. La hidrólisis es una de las principales reacciones químicas influenciadas por los cambios en el pH, en la cual un componente de la molécula de plaguicida es remplazado por un grupo hidroxilo. Hance (2006) investigó el efecto del pH en la degradación de atrazina en dos suelos, encontrando que la degradación del herbicida aumenta ligeramente con el aumento del pH en un suelo y en el otro, la degradación disminuye. Tyess *et al.* (2006) reportó una correlación positiva entre la mineralización de atrazina y el pH del suelo (en el rango de 5.5 a 7.3) mientras que a pH mayor a 8.3 no hubo mineralización de atrazina.

**Materia Orgánica (MO).** La materia orgánica puede estar presente tanto en la fracción sólida como en la fracción líquida del suelo y puede asociarse a los herbicidas. La MO es el principal adsorbente de compuestos orgánicos en el suelo, siempre y cuando su fracción masa de carbón orgánico exceda el 0.1% del peso total del suelo (McCarty *et al.*, 1981).

El incremento en la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos se da por el aumento de la aromaticidad y disminución de la polaridad en la MO del suelo. En la mayoría de los suelos, la dinámica de los procesos de adsorción-desorción es regida por la rapidez con que los compuestos orgánicos hidrofóbicos alcanzan la MO y/o son transportados a través de ella; así como por la rapidez con que las reacciones de adsorción-desorción ocurren una vez que los compuestos alcanzan los sitios activos (Young y Weber, 1995). La MO es un adsorbente dual (Xing *et al.*, 1996); la adsorción ocurre por mecanismos de partición y por adsorción sobre sitios específicos o huecos. Los huecos son conceptualizados como sitios específicos dentro de la matriz de la MO, donde la complejación del adsorbato sigue el comportamiento de las isothermas de Langmuir y existe un grado de especificidad. En el mecanismo de partición, el coeficiente de actividad del adsorbato, bajo condiciones diluidas, es independiente de la concentración, resultando en una isoterma lineal y ausencia de competencia entre los solutos adsorbidos. Wan-ting *et al.* (2005) reportó que la adsorción de atrazina en suelo se ve favorecida por la presencia de MOD a concentraciones de carbono orgánico disuelto (COD) inferiores a 25 mg COD L<sup>-1</sup>. Sin embargo, a concentraciones mayores, la formación de complejos entre MOD y atrazina inhiben la adsorción del herbicida al suelo; esto siempre y cuando la MOD no sea adsorbida al suelo (Ben-Hur *et al.*, 2003).

**Humedad.** Los ciclos de secado e hidratación de suelos pueden causar cambios en la estructura de la materia orgánica del suelo, manifestados principalmente por el cambio en las estructuras (de lineales a enrolladas) de los compuestos húmicos (Conte y Piccolo, 1999; Hosse y Wilkinson, 2001).

Muestras de suelos secadas al aire presentan mayores capacidades de adsorción que las muestras que son mantenidas a humedad de campo, debido a que el secado origina regiones hidrofóbicas en la interfase aire-suelo y grupos funcionales hidrofílicos en el interior de los agregados del suelo (Shelton *et al.*, 1995; citado en Tabatabai y Sparks, 2005). Este reajuste de la estructura de la materia orgánica probablemente hace más lenta la penetración de agua al interior de la materia orgánica, limitando la competencia entre moléculas de agua y de compuestos orgánicos no polares, por los sitios de adsorción y proporcionando así una capacidad adicional de adsorción para compuestos orgánicos hidrofóbicos (Rutherford y Chiou, 1992). Shelton *et al.* (1995) reportaron que los ciclos de secado e hidratación del suelo incrementan la adsorción de atrazina. Posteriormente, Koskinen y Rochette (1996) reportaron que la desorción de atrazina en suelos no saturados aumenta con el incremento del contenido de agua en el suelo.

La humedad del suelo también es un factor importante en la degradación de herbicidas (Walker *et al.*, 1983). García-Valcárcel y Tadeo (1999) reportaron que las cinéticas de degradación de hexazinona y simazina se incrementan al aumentar el contenido de agua en el suelo.

**Concentración del adsorbato.** Cuando surgen limitaciones en las velocidades de adsorción a causa de los procesos de difusión, se presentan coeficientes de adsorción decrecientes. En sistemas agua-suelo, al incrementar la concentración de los compuestos orgánicos hidrofóbicos aumenta el coeficiente de difusión de dichos compuestos, así como la velocidad de adsorción (Braidá *et al.*, 2001). Esto indica que el equilibrio de adsorción es alcanzado más rápidamente cuando la concentración del soluto aplicado es mayor. Este mismo comportamiento se ha manifestado en estudios de adsorción de atrazina en suelos (Dehghani *et al.*, 2005). Otra razón por la cual puede aumentar la velocidad de adsorción con el incremento de la concentración del soluto, puede establecerse en base a las similitudes entre los procesos de adsorción en suelos y los llevados a cabo en polímeros sintéticos (Pignatello y Xing, 1996; Weber *et al.*, 2001). Cuando la masa de un compuesto orgánico hidrofóbico en solución es adsorbida en la estructura vítrea de un polímetro, en algunos casos éste se expande facilitando el movimiento de segmentos de las cadenas del polímero. Arriba de este nivel, la estructura del polímero se vuelve flexible y presenta un incremento significativo en el coeficiente de difusión, relativo a los observados cuando el polímero era vítreo (Tabatabai y Sparks, 2005). Los resultados de investigaciones sobre el efecto de la concentración en la velocidad de adsorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos son confusos, debido a que altas concentraciones del soluto tienden a incrementar las velocidades de adsorción y simultáneamente, la disminución del gradiente de concentraciones tiende a disminuir dichas velocidades. En general, el

efecto de la concentración en la velocidad de adsorción depende de qué factor predomine (Tabatabai y Sparks, 2005).

**Fase mineral.** Debido a la relativa naturaleza hidrofóbica de la atrazina, por muchos años se supuso que este herbicida era principalmente adsorbido al suelo a través de la materia orgánica (Chiou *et al.*, 1979; Karickhoff, 1981; Chiou *et al.*, 1983). Sin embargo, a principios de los años 1990's, la generación de nuevos conocimientos sobre la naturaleza de las superficies minerales arcillosas revelaron que estos componentes del suelo también pueden jugar un papel importante en la determinación del destino ambiental de atrazina y de otras moléculas orgánicas poco polares (Chappell *et al.*, 2005). Lee *et al.* (1990) demostraron la existencia de una relación inversa entre la adsorción de compuestos aromáticos en sistemas acuosos y la carga de las capas de esmectita. Laird *et al.* (1992) demostraron esta misma relación con atrazina y argumentaron que a pH's neutros las moléculas de atrazina se adsorben a una amplia variedad de esmectitas y que tal comportamiento puede resultar de la formación de complejos entre atrazina y cationes en la intercapa de las esmectitas.

**Salinidad y sodicidad.** Los cambios en la salinidad y sodicidad afectan las propiedades físicas y químicas del suelo, alterando la permeabilidad, dispersión de conglomerados, el ciclo de los nutrientes y la actividad biótica, así también como la solubilidad de la MO y por lo tanto, pérdida del carbón orgánico del suelo (Wong *et al.*, 2006).

El método más común para evaluar la salinidad del suelo es a través de la medición de la conductividad eléctrica de la solución del suelo o de un extracto agua-suelo (relaciones suelo: agua 1:2 o 1:5). La conductividad eléctrica refiere a la habilidad de un material o una solución para conducir una corriente eléctrica. A medida que las sales solubles del suelo aumentan, la solución del suelo se convierte en un mejor conductor de electricidad y por lo tanto la conductividad eléctrica aumenta. Para relaciones suelo: agua 1:2, se consideran suelos salinos aquellos que presentan conductividades eléctricas  $> 0.4 \text{ mS cm}^{-1}$  (Gartley, 1995).

Estudios realizados por Moon y Kuivila (2001) sobre el efecto de la salinidad en la hidrólisis de nueve plaguicidas en agua de manglares encontraron que hubo una variación en las cinéticas de degradación y en la influencia de la salinidad sobre la degradación de los plaguicidas. Seis de ellos (diazinon, metolacloro, molinate, pebulate, simazina, y tiobencarb) no se degradaron durante los experimentos mientras que tres (carbaril, malatión y metidatión) si presentaron degradación. La salinidad aceleró la degradación de carbaril y malatión.

La interacción eléctrica entre partículas coloidales (especialmente es sistemas acuosos) es una de las influencias más importantes en la estabilidad, agregación y depositación de partículas. En una solución electrolítica, la distribución de iones en torno una partícula con carga no es uniforme y da lugar a una doble capa eléctrica (Hunter 1981, 1987; Lyklema, 1991). El punto esencial es que la carga de, digamos, la superficie de una partícula es balanceada por un número equivalente de contra iones de carga opuesta en la solución. Estos contra iones están sujetos a dos influencias opuestas: atracciones electrostáticas tendientes a situar a los contra iones cerca de las partículas y la tendencia de los iones de difundirse aleatoriamente a través de la solución, debido a su propia energía térmica. En conjunto, la carga superficial sobre la partícula y la carga asociada de los contra iones constituyen la doble capa eléctrica. La carga de superficie y la distribución de contra iones cerca de la superficie dependen en gran medida de la naturaleza y concentración de sales en solución, siendo así un medio relativamente sencillo de modificar las interacciones entre coloides. En la mayoría de los casos, el único medio práctico de manipular la estabilidad de las partículas y su tendencia a depositarse sobre superficies es cambiando la interacción eléctrica a través de cambios en la química de la solución. Los dos tipos más conocidos de interacciones coloidales son las interacciones de van der Waals y la repulsión eléctrica de la doble capa, que constituyen la base de la bien conocida teoría DLVO de estabilidad de coloides, desarrollada independientemente por Derjaguin y Landau (1941) y Verwey y Overbeek (1948). Si bien esta teoría permite la explicación de la agregación y depositación de una gran cantidad de datos experimentales, al menos de manera semicuantitativa, hay muchos casos donde otros tipos de interacción tienen que ser implicados. Inicialmente, estos datos se agruparon bajo algún concepto genérico, como fuerzas estructurales, pero los avances recientes han dado considerable comprensión en estas fuerzas no DLVO. Esencialmente, atracciones de van der Waals y repulsiones eléctricas de la doble capa se supone que son aditivas y se combinan para dar la energía total de interacción entre las partículas como una función de sus distancias de separación. Cuando dos partículas cargadas se aproximan entre sí, en una solución electrolítica, sus dobles capas difusas se superponen y, en el caso de las partículas con las mismas cargas, se repelen (Elimelech *et al.*, 1995).

### 2.3. **Química de suelos salinos**

La formación de suelos salinos se da principalmente en regiones áridas, donde hay poca lluvia y temperaturas elevadas y existe siempre una tendencia a la acumulación de sales solubles cerca de la superficie del suelo. Durante la temporada de lluvias dichas sales pueden lixiviarse, hasta alcanzar

las capas inferiores del suelo, aunque en la temporada de estiaje las evaporaciones intensas las regresan de nuevo a la superficie (Suarez, 2005).

La química de los suelos salinos difiere significativamente de los no salinos y entre las diferencias más importantes se encuentran la mineralogía (en los salinos predominan las esmectitas sobre las kaolinitas), pH's neutros a elevados y saturación de bases en los sitios de intercambio. Los suelos afectados con sales contienen comúnmente calcita y aunque con menor frecuencia, también yeso. Estos suelos comúnmente contienen altas concentraciones de sodio intercambiable (Cepeda, 1999).

**Origen de las sales.** Existen varios procesos que conducen a la formación de los suelos salinos, los cuales se describen a continuación.

*Intemperismo.* La fuente original de todas las sales son los minerales y las rocas. El intemperismo de minerales es un proceso importante en la formación de suelos salinos. Las velocidades de disolución o erosión de minerales son lentas, así las sales sólo se acumulan bajo condiciones que combinan evaporaciones altas y precipitaciones pluviales bajas en zonas con drenaje deficiente (Suarez, 2005).

*Deposición atmosférica.* La deposición atmosférica de sales se da a través de la entrada por lluvias y deposición húmeda. El agua de la lluvia está comúnmente en el rango de conductividades eléctricas de 0.01 a 0.05 dS m<sup>-1</sup>. La salinidad de la lluvia generalmente disminuye a medida que las tormentas se mueven tierra adentro, ocasionando una disminución aún más rápida de la concentración de sodio y cloruro. La deposición promedio anual de sales está en el rango de 10 a 20 kg ha<sup>-1</sup> en zonas continentales y de 100 a 200 kg ha<sup>-1</sup> en zonas costeras (Mason, 1964).

*Factores antropogénicos.* Las principales causas del incremento de la salinidad en suelos son las actividades humanas. Dentro de estos usos el que más ha influido en la salinidad es el uso agrícola, principalmente donde se han introducido sistemas de riego en áreas con drenaje deficiente y donde los niveles freáticos son someros; las sales no tienden a lixiviarse y se acumulan en la superficie de los suelos (Suarez, 2005). Otras fuentes de sales son los fertilizantes, abonos de animales y los lodos de las aguas residuales municipales (Cepeda, 1999).

**Procesos que afectan la química de los suelos salinos.** El intercambio catiónico es uno de los principales procesos que afectan la química de los suelos salinos. A medida que aumenta la salinidad del agua disminuye la preferencia por los iones divalentes, caso contrario ocurre con los monovalentes. Este proceso ocasiona la liberación de Ca y Mg hacia la solución del suelo y remueve Na de la solución, ocasionando que los sitios intercambiables se saturen con Na.

La calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) es un mineral que casi siempre se encuentra en los suelos salinos, con excepción de suelos ácidos. Se considera relativamente insoluble. Sin embargo, su solubilidad es favorecida por la presencia  $\text{CO}_2$ . Generalmente es el primer mineral en precipitar durante la evaporación del agua, resultando en la pérdida de calcio y alcalinidad en la solución. En zonas áridas donde hay presencia de calcita en los suelos y la evapotranspiración es alta, la solución del suelo y las aguas subterráneas someras se encuentran generalmente sobresaturadas con calcita (Suarez, 2005).

El yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) es generalmente la segunda fase en precipitarse en suelos áridos y puede presentarse tanto en suelos ácidos como alcalinos. Los suelos salinos y ácidos son derivados de la oxidación de minerales sulfurosos, generando ácido sulfúrico que a su vez reacciona con los minerales del suelo. El yeso precipita en estos suelos cuando se presentan pequeñas concentraciones de carbonatos y otros minerales fuentes de calcio. Estos tipos de suelo se presentan típicamente en zonas costeras (Suarez, 2005).

La dolomita  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  comúnmente está presente en suelos salinos. La disolución de dolomita, bajo condiciones no ácidas, generalmente es muy lenta. Sin embargo, con el tiempo viene a ser una fuente de magnesio a la solución del suelo (Suarez, 2005).

#### 2.4. **Análisis de modelos de degradación y adsorción de plaguicidas**

En las siguientes secciones se presenta un análisis de algunos de los modelos de adsorción y degradación de compuestos orgánicos más utilizados.

**Modelos de adsorción.** Los procesos de adsorción en suelos pueden ser descritos por modelos empíricos y químicos. Los modelos empíricos proveen una descripción del comportamiento de los datos experimentales sin una base teórica. Por otra parte, los modelos químicos proveen una descripción molecular de los procesos de adsorción, considerando un enfoque de equilibrio en el sistema (Goldberg, 2005).

*Modelos empíricos:* Históricamente, los procesos de adsorción en suelos han sido descritos con ecuaciones empíricas, isotermas de adsorción. Tales ecuaciones describen de buena manera los datos experimentales a pesar de la falta de una base teórica.

*Coefficiente de distribución:* La ecuación de la isoterma de adsorción más simple y más ampliamente usada es una función lineal. Comúnmente la ecuación de la isoterma de adsorción es expresada en términos del coeficiente de distribución,  $K_d$  (ecuación 2).

$$C_s = K_d C_e \quad (2)$$

donde  $C_s$  es la concentración del compuesto adsorbido por unidad de masa de suelo y  $C_e$  es la concentración del compuesto disuelto. Debido a la consideración de linealidad, el coeficiente de distribución usualmente describe los datos de adsorción en un rango muy restringido de concentraciones (Goldberg, 2005).

*Ecuación de la Isoterma de Langmuir:* Se basa en conceptos básicos, esto es, en las ideas de un equilibrio dinámico entre las velocidades de adsorción-desorción y en un tiempo de adsorción finito. Las suposiciones en las que se basa la isoterma de Langmuir son las siguientes (Goldberg, 2005).

- Toda la superficie del adsorbente tiene la misma actividad para la adsorción
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas
- La adsorción se limita a una capa monomolecular en la superficie

La ecuación de Langmuir es (ecuación 3):

$$C_s = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

donde  $C_s$  es la concentración del compuesto adsorbido por unidad de masa de suelo,  $K_L$  es la constante de Langmuir,  $C_e$  es la concentración del compuesto disuelto y  $b$  es la cantidad máxima del compuesto que puede ser adsorbido por el suelo.

*Ecuación de la Isoterma de Freundlich:* Es la más antigua de las isotermas no lineales y su uso implica heterogeneidad de los sitios de adsorción. La ecuación de Freundlich es (ecuación 4):

$$C_s = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

donde  $C_s$  es la concentración del compuesto adsorbido por unidad de masa de suelo,  $C_e$  es la concentración del compuesto en la solución,  $K_F$  es la constante de Freundlich y  $n$  es un parámetro que indica la heterogeneidad de los sitios de adsorción (Kinniburgh, 1985).

*Ecuación de la Isoterma Temkin:* La ecuación de Temkin considera una disminución lineal de la energía de adsorción a medida que los sitios son ocupados por el adsorbato (Travis y Etnier, 1981). La ecuación de Temkin es (ecuación 5):

$$C_s = a + b \log C_e \quad (5)$$

donde  $C_s$  es la concentración del compuesto adsorbido por unidad de masa de suelo,  $C_e$  es la concentración del compuesto disuelto y,  $a$  y  $b$  son constantes.

Aunque las ecuaciones de las isothermas anteriormente mencionadas describen la adsorción de compuestos orgánicos en suelo, deben de ser consideradas sólo como relaciones numéricas usadas para el ajuste de datos. Ya que el uso de las ecuaciones de las isothermas de adsorción esencialmente constituye el ajuste de datos experimentales a una curva, los parámetros de las isothermas son válidos sólo para las condiciones físicas y químicas a las cuales se desarrolló el experimento. No se deben usar estas ecuaciones para predecir el comportamiento de los procesos de adsorción bajo condiciones variables de factores como el pH, fuerza iónica y concentración de adsorbato (Goldberg, 2005).

*Modelos químicos:* Los modelos químicos de complejación en superficie han sido desarrollados principalmente para describir la adsorción de iones en la intercara de óxidos en solución. Los modelos de complejación en superficie proveen una descripción molecular de la adsorción de iones, usando una aproximación de equilibrio que define especies de superficie, reacciones químicas, balances de masa y balances de carga. La aplicación de estos modelos a óxidos minerales de referencia ha sido muy amplia, pero su uso para la descripción de iones en suelos ha sido limitado (Goldberg, 2005).

Los procesos de adsorción de plaguicidas en suelos generalmente son descritos por modelos empíricos, debido principalmente a que estos modelos representan de buena manera su adsorción en suelo (Tang et al., 2009; González-Márquez y Hansen, 2009a). Así también, debido a la falta de parámetros para alimentar los modelos químicos (Calvet et al., 2007). La adsorción de atrazina en suelo comúnmente es representada por el coeficiente de distribución y la isoterma de Freundlich (Laird et al., 1992; González-Márquez y Hansen, 2009a).

*Modelos de degradación.* Existen dos modelos generales para representar la degradación de plaguicidas: el modelo de potencia y el hiperbólico (Hill y Wright, 1978).

*Modelo de potencia:* En este modelo la velocidad de degradación es proporcional a la concentración del plaguicida elevada a una potencia y puede ser expresada a través de la ecuación 6 (Alexander, 1994).

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad (6)$$

donde  $C$  es la concentración del plaguicida,  $t$  es el tiempo,  $k$  es la constante de degradación y  $n$  representa el orden de la reacción.

*Modelo hiperbólico:* En este modelo la velocidad de degradación depende de la concentración del plaguicida y otros términos (ecuación 7). En el más simple de los casos, estos otros términos son una constante (Alexander, 1994).

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 C}{k_2 + C} \quad (7)$$

donde  $k_1$  es la constante que representa la máxima velocidad de degradación, aproximada con un incremento de concentración y  $k_2$  es la constante de pseudo equilibrio, que depende de la concentración de un agente catalítico, por ejemplo las enzimas (Alexander, 1994).

### **3 Adsorción y mineralización de atrazina y relación con parámetros de suelos del DR 063 Guasave, Sinaloa<sup>1</sup>**

González-Márquez Luis Carlos\* y Anne M. Hansen\*\*

\*Posgrado en Ciencias de la Tierra, Geología Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México.

\*\*Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Paseo Cuauhnáhuac 8532, 62550 Jiutepec, Mor.

<sup>1</sup>*Publicado en Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, Diciembre 2009.*

### 3.1. Resumen

Se investigó el efecto de los componentes del suelo en la atenuación natural del herbicida atrazina en muestras de suelos agrícolas. Se evaluó la adsorción y la mineralización del herbicida utilizando atrazina con trazador radiactivo ( $^{14}\text{C}$ -atrazina). Los límites de confianza de 99% de la media para coeficientes de adsorción fueron 0.297-0.587 L kg<sup>-1</sup> y para la vida media 2.0-5.8 años. Las isotermas de adsorción del herbicida fueron lineales y los coeficientes obtenidos están en el intervalo de los valores reportados en la literatura para adsorción de atrazina en suelos agrícolas. La mineralización del herbicida fue relativamente lenta, lo cual es un indicador de la falta de microorganismos degradadores de este herbicida en las muestras de suelo, debido probablemente a que no ha sido aplicado en años recientes. Las muestras de suelo fueron caracterizadas por su contenido de arena, limo, arcilla, materia orgánica, nitratos y amonio; así como el pH, la conductividad eléctrica (como indicador de la salinidad) y la profundidad del suelo. El análisis de correlación entre la atenuación natural de atrazina y estas propiedades del suelo, muestra una relación negativa entre la adsorción y la profundidad del suelo, así como también entre la mineralización de atrazina y el contenido de materia orgánica, la concentración de amonio y la conductividad eléctrica. Esto significa que la atrazina es más móvil debido a la menor adsorción del herbicida a mayor profundidad y la mayor persistencia con el incremento de la concentración de tales componentes. Estos resultados permitirán formular escenarios más realistas sobre la lixiviación de atrazina en suelos agrícolas.

### 3.2. Introducción

La superficie utilizada para la agricultura en México varía entre 20 y 25 millones de hectáreas de las que aproximadamente 3.5 Mha corresponden a 85 Distritos de Riego (CONAGUA, 2007a). Entre los diversos medios utilizados para el control de plagas y enfermedades que afectan la producción agrícola destacan los plaguicidas; en el año 2006, el consumo aparente de plaguicidas en México fue de 95,025 toneladas de los cuales el 47% correspondió a herbicidas (SENER, 2007). Atrazina es un herbicida ampliamente utilizado en zonas agrícolas de México; aproximadamente en 59% de los DR se aplica atrazina en dosis que van de 0.1 a 4 kg ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup> (Villada-Canela, 2006). Pertenece al grupo de los herbicidas triazínicos y es usada para el control selectivo de malezas en cultivos de maíz y sorgo. En el DR 063 se ha aplicado una gran variedad de herbicidas, entre los cuales atrazina fue una de los más utilizados (SEMARNAP-IMTA, 2000). Por ser un compuesto persistente, atrazina puede representar un riesgo para el ambiente y se asocia a riesgos para la salud, dado que se ha encontrado que llega a contaminar cuerpos de agua (Tappe *et al.*, 2002; Gilliom *et al.*, 2006). En agua, la atrazina se ha relacionado positivamente con cáncer de estómago (Van Leewen *et al.*, 1999)

y con afectación al sistema endocrino e inmune de ranas (Hayes *et al.*, 2002; Brodtkin *et al.*, 2007). Este herbicida fue introducido al mercado nacional en el año de 1975 (SAGARPA, 2007). Sin embargo, como aún no ha sido incluido en las guías ambientales y de salud, no se incluye en los programas de monitoreo de agua ni en los métodos analíticos rutinarios, por lo que se desconoce el destino ambiental de este herbicida en México. Caso contrario a los plaguicidas organoclorados y organofosforados, que se han detectado en agua, sedimentos y biota de ecosistemas costeros del estado de Sinaloa (Galindo-Reyes *et al.*, 1999; González-Farías *et al.*, 2002).

En estudios anteriores se ha encontrado que cambios en diversos componentes del suelo pueden favorecer o inhibir la adsorción y mineralización de atrazina en suelos: fertilizantes (Abdelhafid *et al.*, 2000; Blume *et al.*, 2004; Guillén-Garcés *et al.*, 2007), pH (Weber, 1993 y 1995; Honeycutt y Schabacker, 1994; Houot *et al.*, 2000; Tyess *et al.*, 2006) y contenido de arcillas y de materia orgánica (M.O.) (Ben-Hur *et al.*, 2003; Ling *et al.*, 2005). Con el fin de evaluar la capacidad de retención y persistencia de atrazina, diferentes autores han investigado los procesos de adsorción y degradación del herbicida en suelos agrícolas (Li *et al.*, 1996; Socías-Viciana *et al.*, 1999; Krutz *et al.*, 2003; Dorado *et al.*, 2003; Coquet 2003; Drori *et al.*, 2005; Inoue *et al.*, 2006). González-Márquez (2005) reporta una vida media (tiempo requerido para que la concentración de atrazina se reduzca a la mitad de su concentración inicial) de atrazina de 120 d para una muestra de suelo del DR 063, Guillén-Garcés *et al.* (2007) reportan vidas medias en suelos superficiales que van de 4.5 a más de 35 d, mientras que Márquez-Pacheco (2009) reporta vidas medias entre 0.8 y 1.12 años en perfiles de suelo del DR 063. Estudios realizados por Villada-Canela (2006) sobre los procesos de migración de atrazina en suelos de este distrito, indican que existe un riesgo de contaminación del agua subterránea por aplicación del herbicida, principalmente debido a la persistencia de atrazina y la poca profundidad de la zona vadosa. La adsorción y la mineralización de atrazina son los principales procesos involucrados en la atenuación natural de plaguicidas en suelos. Para poder formular escenarios más realistas sobre la lixiviación de atrazina en suelos agrícolas, en este trabajo se investiga el efecto de los componentes del suelo, así como de la profundidad de suelos del DR 063, en la adsorción y la mineralización de atrazina; considerando datos generados en este trabajo, así como datos generados por Márquez-Pacheco (2009).

### 3.3. Área de estudio

El DR 063 se ubica en el Norte del estado de Sinaloa (Figura 4), cuenta con una superficie agrícola de 108,865 ha en los municipios de Guasave y Sinaloa de Leyva. Limita al Norte con el municipio de Choix y con la Sierra Madre Occidental, al Sur con el Golfo de California, al Este con el DR 074

Mocorito y al Oeste con la primera y segunda unidad del DR 075 (CNA-IMTA, 2001). Su localización geográfica está entre los meridianos 108° 18' 00'' y 108° 42' 00'' de longitud Oeste y los paralelos 25° 52' 00'' y 25° 37' 00'' de latitud Norte, a una altitud promedio de 40 msnm (SARH, 1982; CONAGUA, 2007b).



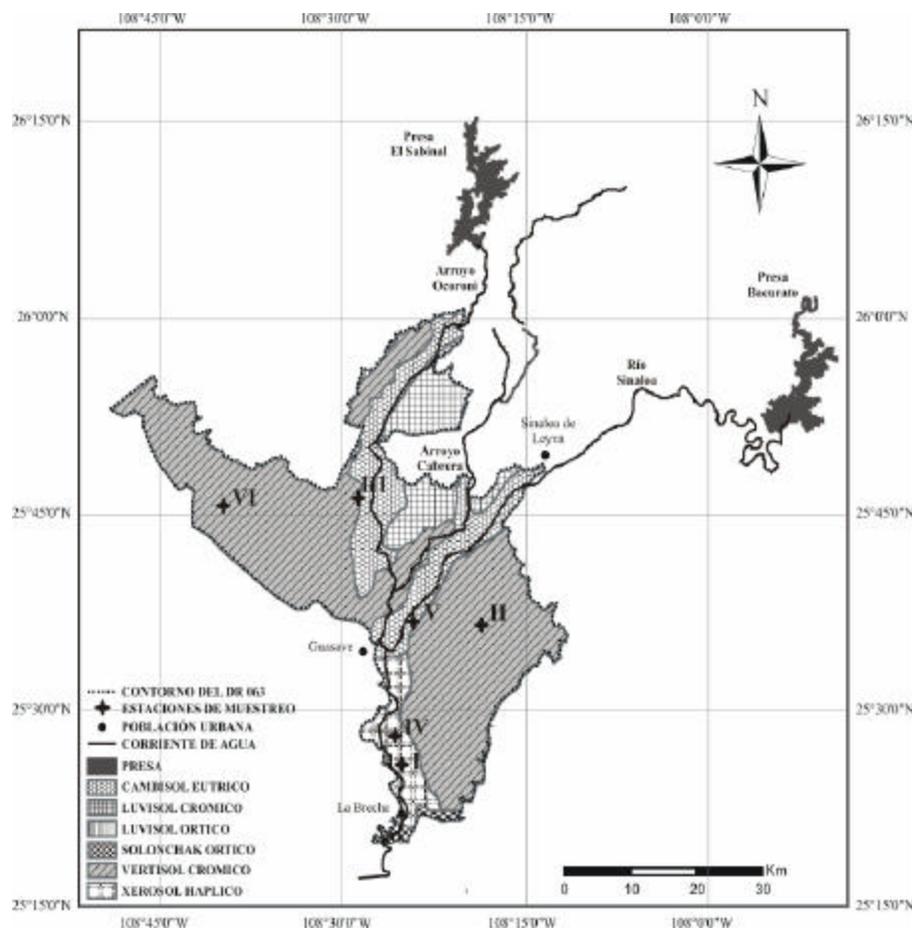
**Figura 4** Localización del DR 063

El clima en la zona de influencia del DR 063 es seco sin excedente de humedad durante el año; cálido con régimen normal de calor e invierno benigno. La temperatura media anual es de 23.9°C; las temperaturas máximas y mínimas son de 42.0°C y 4.4°C, respectivamente. La precipitación media anual oscila en los 409 mm y la evaporación media anual es de 2,202 mm (SARH, 1982). El DR 063 cuenta con dos fuentes de abastecimiento de agua superficial: el Río Sinaloa y el Arroyo Ocoroni (Figura 5). Las aguas del Río Sinaloa se captan en la presa Bacurato, que abastece una superficie de 112,000 ha de riego; mientras que las aguas del Arroyo Ocoroni se captan en la presa El Sabinal, abasteciendo una superficie de 11,235 ha de riego (CNA-IMTA, 2001). En el año 2000 se reportaban conductividades eléctricas (C.E.) de 0.14 mS cm<sup>-1</sup> en el agua de dichas presas (CNA-IMTA, 2001). El DR 063 se ubica sobre el acuífero Río Sinaloa, que en el 2001 contaba con una

recarga media anual de aproximadamente 300 Mm<sup>3</sup> (Payan y Carvajal, 2001) y presentaba condiciones de subexplotación (Valle, 2002). La C.E. del agua en los pozos utilizados para riego era de 1.4 a 2.3 mS cm<sup>-1</sup> (CNA-IMTA, 2001), un orden de magnitud mayor que el agua de las presas. La red general de canales contaba con 1,271 km para riego y 848 km para drenaje (CNA-IMTA, 2001). Entre 1997 y 2001, el agua distribuida en el distrito fue en 87% de presas y 13% de pozos (CNA, 1999a, 2000a, 2001a, 2002a). Las corrientes superficiales no contribuyeron de manera directa en el volumen distribuido para el riego. El DR 063 se encuentra transferido a cinco asociaciones de productores agrícolas, que conforman igual número de módulos de riego (Payan y Carbajal, 2001).

Los suelos de la zona costera del DR 063 provienen de productos de la meteorización y descomposición de las rocas que constituyen la Sierra Madre Occidental, cuyos materiales son transportados por las corrientes fluviales quedando depositados en la planicie costera y en parte llegan al mar, originando suelos aluviales de diferente grado de desarrollo (SARH, 1982). En la Figura 5 se presentan los principales tipos de suelo en el distrito (CONABIO-INIFAP, 1995), de acuerdo al sistema de clasificación FAO/UNESCO de 1970. Estos suelos son de textura media y fina. Los principales tipos de suelo en el distrito son Vertisol crómico (64.9%), Cambisol eútrico (18.3%), Luvisol crómico (9.4%) y Xerosol háplico (6.2% de la superficie del distrito).

En el distrito se presentan problemas de salinidad debido a las altas tasas de evaporación, los niveles freáticos someros, el uso de aguas salinas para el riego y a la brisa salina (CNA, 2002c). En el año de 1991 se reportaba que 8,680 ha estaban afectadas por sales y para el año 2001, la superficie afectada aumentó a 19,209 ha (17.6% de la superficie agrícola), de las cuales sólo 934 ha contaban con drenaje subterráneo (CNA-IMTA, 2001). En la Tabla 1 se presenta la cantidad de superficie afectada por sales y la superficie que cuenta con drenaje subterráneo en el DR 063 (CNA-IMTA, 2001).



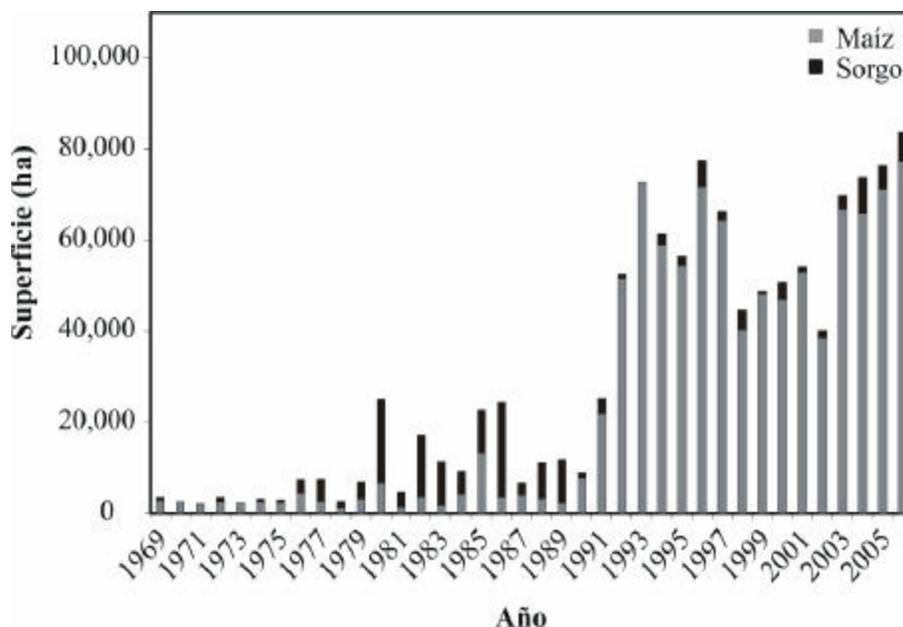
**Figura 5** Corrientes y cuerpos de agua superficial, tipos de suelo y ubicación de estaciones de muestreo en el DR 063

**Tabla 1** Superficies afectadas por sales y superficies con drenaje subterráneo (CNA-IMTA, 2001)

Módulo	Superficie (ha)	Superficie afectada	Superficie con drenaje
		por sales (ha)	subterráneo (ha)
I-1	29,009.46	384	8
I-2	24,618.37	5,423	710
II-1	24,242.25	1,812	11
II-2	20,305.09	355	205
III-1	10,689.83	11,235	0
Total	108,865.00	19,209	934

Desde el punto de vista de superficies sembradas, en el distrito los diez principales cultivos son: maíz, trigo, garbanzo, soya, frijol, tomate, papa, ejote, sorgo y algodón. Estos productos se

comercializan en el mercado nacional e internacional. Los cultivos donde se ha utilizado atrazina son los de maíz y sorgo (CNA, 1999b, 2000b, 2001b, 2002b). El análisis de información referente al DR 063 indica que atrazina ha sido uno de los herbicidas más utilizados, con dosis de aplicación de aproximadamente  $0.9 \text{ kg ha}^{-1}$  (Villada-Canela, 2006). Sin embargo, no se tiene información completa sobre el historial de aplicación del herbicida y de las zonas donde se ha aplicado. Una referencia respecto a la aplicación histórica de atrazina en el distrito son las superficies sembradas con los cultivos de maíz y sorgo, donde se podría aplicar el herbicida, y que presentaron un incremento del 2,385% en el periodo de 1969 al 2006. En la Figura 6 se presenta el historial de las superficies sembradas con estos cultivos (CNA, 1999b, 2000b, 2001b, 2002b). Durante el ciclo otoño-invierno 98-99 se estimó que en todo el distrito se consumió un total de 13.5 toneladas de atrazina (SEMARNAP-IMTA, 2000). Para el ciclo primavera-verano 2004, la aplicación de atrazina en el DR 063 se había reducido a 250 kg (Villada-Canela, 2006), mientras que para el 2007 no se tienen registros del uso este herbicida (Hernández-Antonio, 2008).



**Figura 6** Superficie s sembradas con maíz y sorgo, periodo 1969-2006

### 3.4. Materiales y métodos

**Muestreo y caracterización de suelos.** El muestreo de suelos se realizó durante el mes de marzo de 2007. Las estaciones de muestreo (I, II y III) se situaron sobre tres de los principales tipos de suelo en el DR 063 (Vertisol crómico, Cambisol eutrítico y Xerosol háplico) en parcelas donde se siembra maíz. La localización de las estaciones se presenta en la Figura 5. Se tomaron 12 muestras de suelo, en tres perfiles del DR 063. Las muestras se colectaron con una barrenadora manual, obteniendo 2

kg de suelo que se colocaron en bolsas de plástico y bajo refrigeración en hielo durante el transporte al laboratorio. En la Tabla 2 se presentan las coordenadas geográficas y los tipos de suelo en las estaciones; así como la profundidad de muestreo. Las muestras de suelo fueron secadas a temperatura ambiente, disgregadas, tamizadas (= 2 mm) y almacenadas a 4°C. En todas las muestras de suelo se midió pH, C.E. en una suspensión suelo:agua destilada (relación 1:2), nitratos y amonio, así como el contenido de M.O. y textura, acorde a los métodos propuestos por Eckert y Sims (1995), Gartley (1995), Griffin *et al.* (1995), ASTM (2000) y ASTM (1998), respectivamente. Con la información de la textura de las muestras de suelo y el programa Soil Water Characteristics Hydraulic Properties Calculador (USDA, 2003) basado en funciones de pedotransferencia (Saxton, 1986) se estimó la capacidad de campo (C.C.). Las muestras de suelo de las estaciones de muestreo (IV, V y VI) fueron colectadas y caracterizadas por Márquez-Pacheco (2009) acorde a las metodologías descritas anteriormente (Figura 5).

**Tabla 2** Ubicación y tipos de suelo en las estaciones de muestreo

Estación	Muestra	Profundidad (cm)	Latitud W (Grados)	Longitud N (Grados)	Tipo de suelo
I	1a	0-20	25.43067	108.41975	Xerosol háplico
	1b	40-50			
	1c	90-100			
	1d	120-130			
II	2a	0-20	25.60887	108.31118	Vertisol crómico
	2b	40-50			
	2c	90-100			
	2d	120-130			
III	3a	0-20	25.77028	108.47945	Cambisol eútrico
	3b	40-50			
	3c	90-100			
	3d	120-130			
IV*	4a	0-20	25.48138	108.44032	Xerosol háplico
	4b	40-50			
	4c	90-100			
V*	5a	0-20	25.59120	108.40900	Cambisol eútrico
	5b	40-50			
	5c	90-100			
VI*	6a	0-20	25.77045	108.66373	Vertisol crómico
	6b	40-50			
	6c	90-100			

\* Estaciones caracterizadas por Márquez-Pacheco (2009)

## ***Evaluación de la atenuación natural de atrazina en suelos***

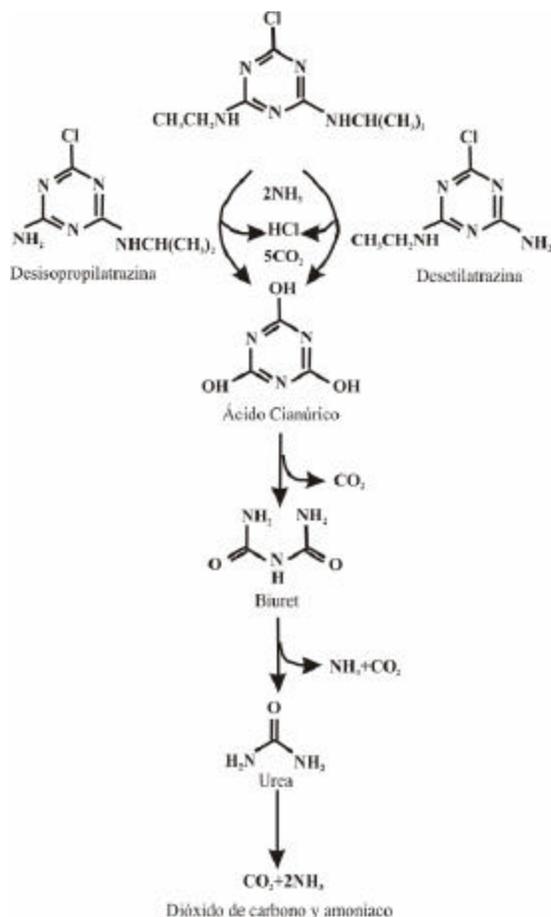
***Adsorción de atrazina.*** La adsorción de atrazina en el suelo se determinó acorde a la guía 106 de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE, 2000). Los experimentos se llevaron a cabo en seis recipientes de Teflon<sup>®</sup>, poniendo en contacto 4 g de suelo y 10 ml de 0.01 M CaCl<sub>2</sub> en un rotador (Cole Palmer, modelo 7637) a 100 rpm durante 16 hrs para hidratar los suelos. Posteriormente, se les agregaron a los recipientes diferentes concentraciones de atrazina con trazador radiactivo (<sup>14</sup>C-atrazina). Se utilizó un recipiente adicional sin suelo para evaluar la cantidad total de trazador radiactivo agregado. A uno de los recipientes no se le agregó trazador radiactivo para cuantificar la radiactividad de fondo. Se completaron los volúmenes en cada recipiente a 20 ml con 0.01 M CaCl<sub>2</sub> y la concentración final de atrazina en los recipientes fue de 0.002, 0.02, 0.2 y 2 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Los recipientes se agitaron durante 3 hrs a 25 ± 1°C, que se había establecido previamente como el tiempo de equilibrio para la adsorción de atrazina en los suelos (Márquez-Pacheco, 2009). Posteriormente, los recipientes fueron centrifugados a 12,000 rpm, durante 15 min. Se homogeneizó un mililitro de sobrenadante con 9 ml de cóctel de centelleo (BSC<sup>®</sup> Amersham Biosciences) y se cuantificaron las emisiones beta del <sup>14</sup>C-atrazina en un equipo de centelleo líquido (LS 6500 Beckman Coulter). La eficiencia del equipo es del 96.5%, con base en el conteo de 10<sup>4</sup> decaimientos de un estándar de <sup>14</sup>C (Beckman Coulter, lote S312102). La concentración de atrazina adsorbida se calculó con base en la diferencia entre atrazina total aplicada y la concentración disuelta, cuantificada en el sobrenadante. Los coeficientes de adsorción fueron calculados acorde a la ecuación 8.

$$K_d = \frac{C_{ads}}{C_{dis}} \quad (8)$$

donde  $K_d$  es el coeficiente de adsorción de atrazina,  $C_{ads}$  es la concentración de atrazina adsorbida y  $C_{dis}$  es la concentración de atrazina disuelta.

***Mineralización de atrazina.*** Los experimentos de mineralización se llevaron a cabo acorde a la guía 307 de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE, 2002). A reactores de vidrio de 250 mL se le agregaron 50 g de suelo (base seca), humedecidos con agua MilliQ<sup>®</sup> para alcanzar 50% de la C.C., 1 mg kg<sup>-1</sup> de suelo de atrazina con trazador radiactivo (3.688 kBq de <sup>14</sup>C por reactor). Los reactores, conteniendo además frascos abiertos con 10 mL de NaOH 1 N, fueron tapados herméticamente e incubados a 30 ± 1°C. La mineralización de atrazina se refiere a la

transformación de la molécula en CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> (Figura 7) y se evaluó a través de la medición de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> capturado en la solución alcalina colocada en frascos dentro de cada reactor.



**Figura 7** Vía de biodegradación y mineralización de atrazina (adaptado de Kruger *et al.* 1993)

La solución alcalina fue renovada después de cada muestreo y el sistema fue monitoreado durante cinco meses. En cada muestreo se tomaron alícuotas de 1 ml de solución alcalina, mismas que fueron homogeneizadas con 9 ml de cóctel de centelleo (BSC<sup>®</sup> Amersham Biosciences). Las emisiones beta producidas por el decaimiento radiactivo de <sup>14</sup>C fueron cuantificadas en un contador de centelleo líquido (LS 6500 Beckman Coulter). Los coeficientes cinéticos de mineralización y la vida media de atrazina se calcularon considerando cinéticas de primer orden (ecuación 9).

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (9)$$

donde  $C$  es la concentración de atrazina,  $k$  es el coeficiente cinético de mineralización de atrazina y  $t$  es el tiempo.

Las vidas medias de atrazina fueron calculados acorde con la ecuación 10.

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (10)$$

donde  $t_{1/2}$  es la vida media de atrazina.

**Análisis estadístico.** Los datos individuales de los parámetros coeficientes de adsorción y vidas medias fueron procesados con el programa ODESYS para el manejo de datos univariados derivados de una distribución normal (Verma y Díaz-González, 2009). ODESYS se basa en los nuevos valores críticos más precisos y exactos para 33 pruebas de discordancia (Verma y Quiroz-Ruiz, 2006a, 2006b, 2008; Verma *et al.*, 2008). El análisis se realizó antes de hacer el ajuste de curvas entre datos experimentales y el modelo de adsorción, para eliminar valores atípicos. La relación entre las propiedades físicas y químicas de los suelos estudiados (profundidad, textura, pH, C.E., M.O., nitratos y amonio) y la atenuación natural de atrazina (adsorción y mineralización) se evaluó a través del método de correlación lineal de Pearson (Berthouex y Brown, 2002).

### 3.5. Resultados y discusión

**Muestreo y caracterización de suelos.** Los resultados de la caracterización de las muestras de suelo del DR 063 se presentan en la Tabla 3. Se observa que los suelos de todas las estaciones muestran algún grado de salinidad. Las muestras de suelo varían entre Muy fuertemente salinos y No salinos según la clasificación propuesta por Gartley (1995). La textura de los suelos es principalmente limosa y arcillosa, y el pH varía entre 7.1 y 8.0, con un promedio de 7.7. El contenido de M.O. está en el rango de 0.5 a 3.7% y el promedio es de 1.7%, estas concentraciones son típicas de suelos minerales (Tinsley, 2004). La concentración de nitrógeno disponible (suma de  $\text{NO}_3\text{-N}$  y  $\text{NH}_4\text{-N}$ ) en los suelos es de 5.9 a 170  $\text{mg kg}^{-1}$ , con un promedio de 32  $\text{mg kg}^{-1}$ .

**Tabla 3** Propiedades físicas y químicas de muestras de los perfiles de suelo

Estación	Muestra	Profundidad (cm)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	C.C. (% v/v)	NH <sub>4</sub> -N (mg kg <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> -N (mg kg <sup>-1</sup> )	M.O. (%)	pH	C.E.* (mS cm <sup>-1</sup> )	Grado de salinidad
I	1a	0-20	11.8	75.7	12.5	31.8	13	157.2	1.4	7.5	6.24	MFS
	1b	40-50	10.3	78.5	11.2	31.9	21	35.7	1.4	7.7	2.30	FS
	1c	90-100	25.4	68.1	6.5	24.2	35	14.9	0.9	8.0	1.14	MS
	1d	120-130	18.1	74.9	7.0	26.8	22	9.5	1.2	7.9	0.70	MLS
II	2a	0-20	12.8	44.7	42.5	40.5	11	9.5	3.5	7.9	0.43	MLS
	2b	40-50	11.1	34.9	54.0	43.4	19	22.6	2.9	7.8	0.29	NS
	2c	90-100	7.8	42.2	50.0	42.4	19	5.0	1.3	7.9	0.38	NS
	2d	120-130	7.6	46.4	46.0	1.3	11	9.5	2.2	7.8	0.38	NS
III	3a	0-20	16.5	54.5	29.0	35.6	7	24.4	3.7	7.7	0.43	MLS
	3b	40-50	12.2	54.3	33.5	37.6	7	33.9	3.1	7.8	1.62	FS
	3c	90-100	16.0	51.5	32.5	37.5	17	21.7	3.2	7.7	3.09	FS
	3d	120-130	14.1	50.4	35.5	37.4	19	26.2	1.1	7.7	2.91	FS
IV**	4a	0-20	5.4	65.0	29.6	37.4	11.7	6.8	1.2	7.7	0.59	MLS
	4b	40-50	12.3	62.3	25.4	35.3	3.9	8.1	0.9	7.7	0.61	MLS
	4c	90-100	8.9	70.5	20.6	34.7	3.3	7.2	1.0	7.7	0.52	MLS
V**	5a	0-20	9.6	38.5	51.9	42.9	5.1	7.5	1.4	7.6	0.31	NS
	5b	40-50	44.2	25.2	30.5	32	9.8	8.8	1.0	7.9	0.85	MS
	5c	90-100	43.0	21.4	35.7	34.5	2.7	3.6	1.1	8.0	0.15	NS
VI**	6a	0-20	21.8	34.5	43.7	39.9	1.8	4.1	0.9	7.4	0.48	MLS
	6b	40-50	22.6	35.5	41.9	39.1	0.9	6.5	0.8	7.2	0.25	NS
	6c	90-100	48.2	28.8	23.0	27.8	0.5	7.2	0.5	7.1	0.35	NS

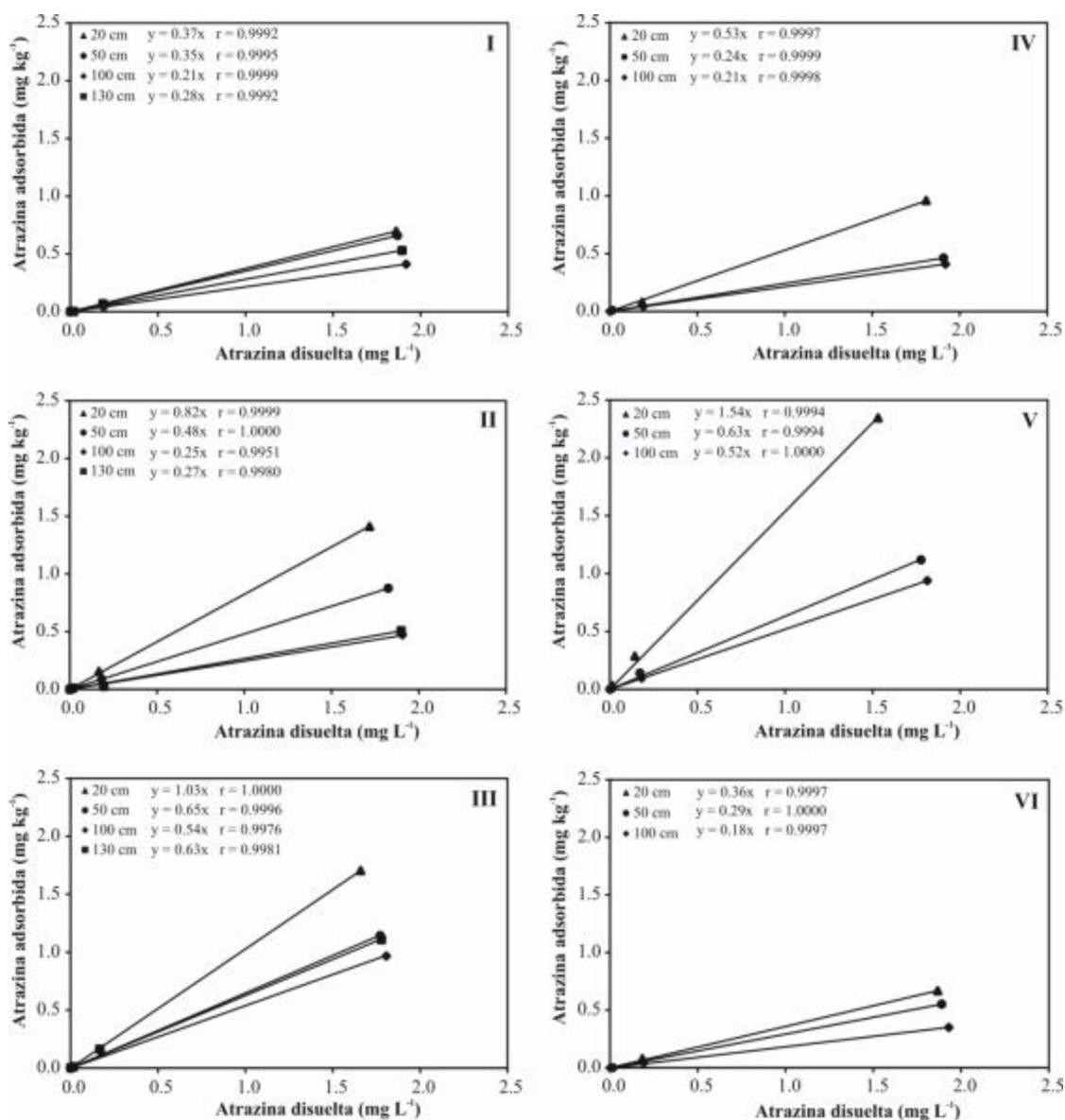
<sup>1</sup> Gartley (2005)

NS No salino, MLS Muy ligeramente salino, MS Moderadamente salino, FS Fuertemente salino, MFS Muy fuertemente salino

\* Relación suelo:agua 1:2 (v/v)

\*\* Estaciones caracterizadas por Márquez-Pacheco (2009)

**Adsorción de atrazina.** Las isotermas de adsorción de atrazina en las muestras de suelo se presentan en la Figura 8. Las isotermas de adsorción del herbicida fueron lineales, permitiendo describirlas a través del modelo de adsorción lineal,  $K_d$ .



**Figura 8** Isotermas de adsorción de atrazina en perfiles de suelo; las estaciones de muestreo se indican con números romanos. Los resultados para las estaciones IV, V y VI fueron obtenidos de Márquez-Pacheco (2009)

En la Tabla 4 se presentan los coeficientes de adsorción de atrazina en las muestras de suelo. Los resultados muestran coeficientes de adsorción de atrazina en el rango de 0.18 y 1.54 L kg<sup>-1</sup>, con promedio de 0.49 L kg<sup>-1</sup>. Los coeficientes de adsorción obtenidos están en el intervalo de los valores reportados en la literatura para adsorción de atrazina en suelos agrícolas (Socías-Viciano *et al.*,

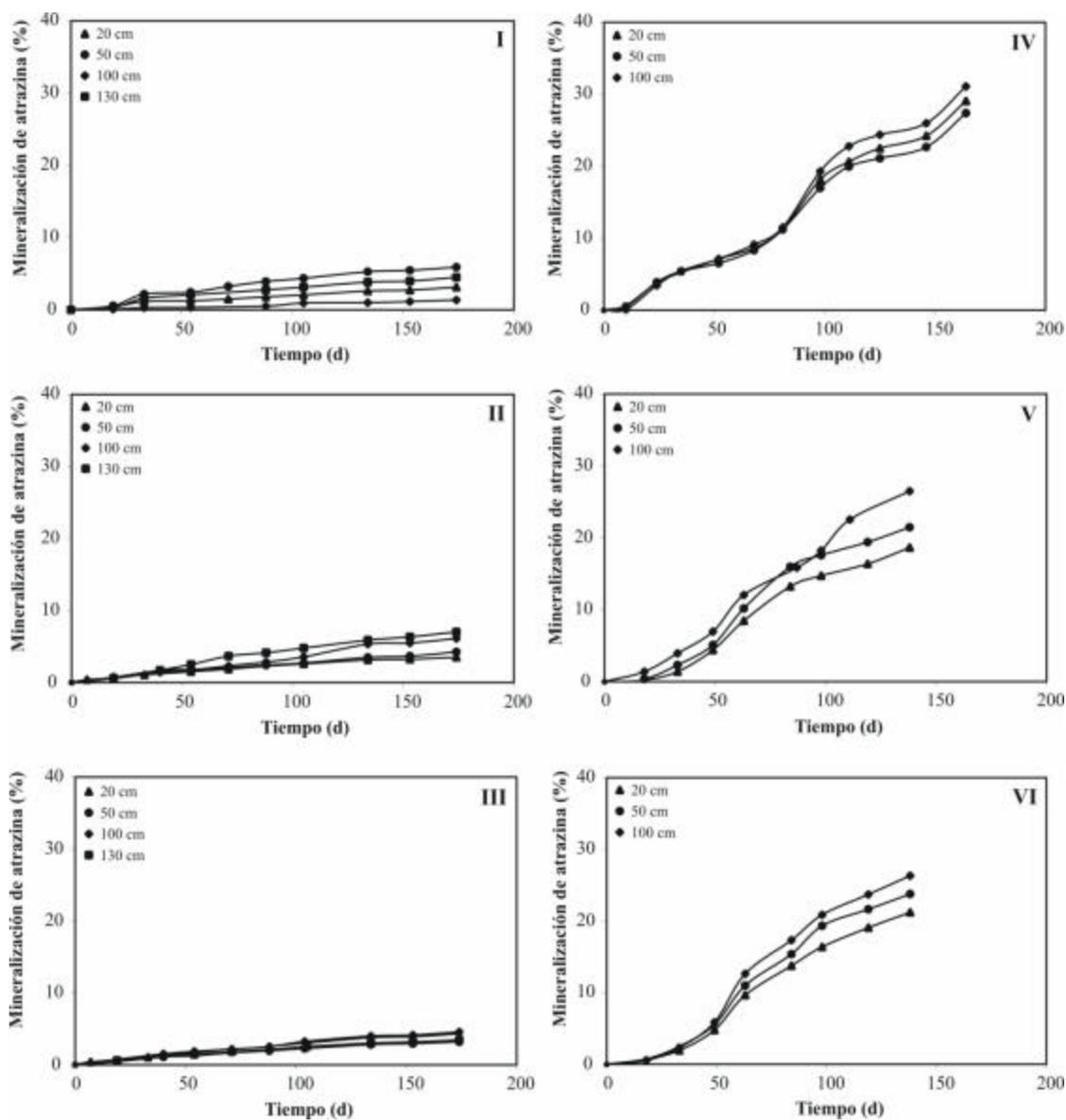
1999; Coquet, 2003; Drori *et al.*, 2005). Se observa una tendencia a disminuir la adsorción de atrazina respecto a la profundidad en los perfiles de suelo.

**Tabla 4** Resultados de adsorción de atrazina

Estación	Muestra	Profundidad (cm)	$K_d$ (L kg <sup>-1</sup> )
I	1a	0-20	0.37
	1b	40-50	0.35
	1c	90-100	0.28
	1d	120-130	0.21
II	2a	0-20	0.82
	2b	40-50	0.48
	2c	90-100	0.25
	2d	120-130	0.27
III	3a	0-20	1.03
	3b	40-50	0.65
	3c	90-100	0.54
	3d	120-130	0.63
IV*	4a	0-20	0.53
	4b	40-50	0.24
	4c	90-100	0.21
V*	5a	0-20	1.54
	5b	40-50	0.63
	5c	90-100	0.52
VI*	6a	0-20	0.36
	6b	40-50	0.29
	6c	90-100	0.18

\* Estaciones caracterizadas por Márquez-Pacheco (2009)

**Mineralización de atrazina.** Los resultados de la mineralización de atrazina en las muestras de suelo del DR 063 se presentan en la Figura 9. Se observan cinéticas muy lentas, mineralizándose entre 1.4 y 31.1% del herbicida en más de cinco meses de experimentación. A diferencia de lo publicado anteriormente (Kruger *et al.*, 1993; Accinelli *et al.*, 2001; Hang *et al.*, 2003; Blume *et al.*, 2004) en este trabajo no se observó relación directa entre la profundidad y la mineralización de atrazina (Figura 9).



**Figura 9** Cinéticas de mineralización de atrazina en perfiles de suelo del DR 063; las estaciones de muestreo se indican con números romanos. Los resultados para las estaciones IV, V y VI fueron obtenidos de Márquez-Pacheco (2009)

Sin embargo, en la mayoría de los perfiles de suelo estudiados se presentaron cinéticas de mineralización más rápidas en las muestras con menor adsorción de atrazina, es decir, a profundidades de 100 cm o más. Esto obedece a que los compuestos disueltos están disponibles para los microorganismos mientras que los compuestos adsorbidos no lo están (Barbash y Resek, 1997). Se calcularon los coeficientes de la cinética de mineralización de atrazina, así como las vidas medias, considerando cinéticas de primer orden (Tabla 5).

**Tabla 5** Resultados de mineralización de atrazina

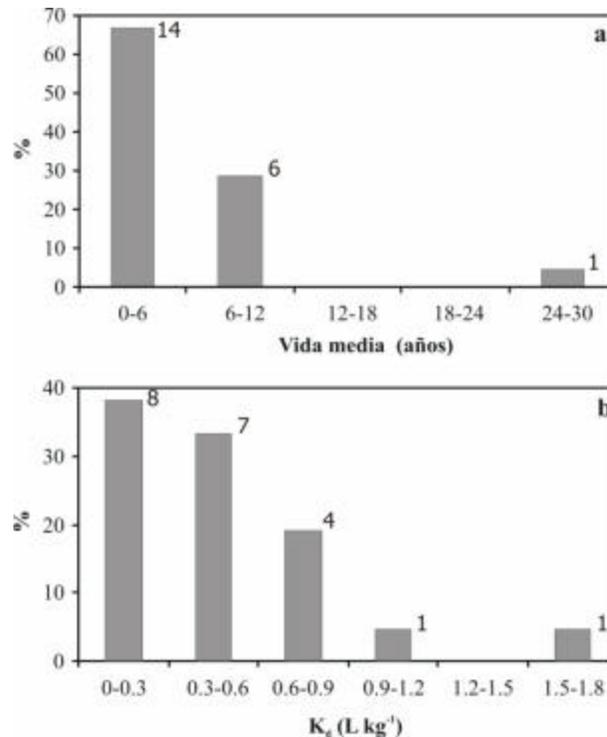
Estación	Muestra	Profundidad (cm)	k (d <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	t <sup>1/2</sup> (años)
I	1a	0-20	- 0.000210	0.90	9.04
	1b	40-50	- 0.000450	0.96	4.22
	1c	90-100	- 0.000075	0.90	25.32
	1d	120-130	- 0.000330	0.94	5.75
II	2a	0-20	- 0.000260	0.98	7.30
	2b	40-50	- 0.000290	0.91	6.55
	2c	90-100	- 0.000340	1.00	5.59
	2d	120-130	- 0.000480	0.99	3.96
III	3a	0-20	- 0.000310	0.98	6.13
	3b	40-50	- 0.000230	0.99	8.26
	3c	90-100	- 0.000320	0.97	5.93
	3d	120-130	- 0.000260	0.98	7.30
IV*	4a	0-20	- 0.002100	0.97	0.90
	4b	40-50	- 0.002000	0.98	0.95
	4c	90-100	- 0.002300	0.97	0.83
V*	5a	0-20	- 0.001700	0.96	1.12
	5b	40-50	- 0.002000	0.96	0.95
	5c	90-100	- 0.002400	0.98	0.80
VI*	6a	0-20	- 0.001900	0.97	1.00
	6b	40-50	- 0.002200	0.97	0.86
	6c	90-100	- 0.002500	0.97	0.76

\* Estaciones caracterizadas por Márquez-Pacheco (2009)

De acuerdo con Beulke y Brown (2001), la cinética de primer orden es aceptable cuando el valor del coeficiente de ajuste ( $r$ ) es mayor que 0.87; aquí, los valores de  $r$  fueron superiores a 0.9. Los resultados muestran vidas medias de atrazina entre 0.76 y 25.32 años, la vida media promedio es de 4.93 años. Las vidas medias de atrazina en los suelos estudiados son altas comparadas con resultados publicados en la literatura (Kruger *et al.*, 1993; Accinelli *et al.*, 2001) y son similares a las reportadas en suelos sin historial de aplicación del herbicida (Hang *et al.*, 2003; Blume *et al.*, 2004). Por lo que, la lenta mineralización de atrazina puede relacionarse a que los microorganismos de los suelos están poco adaptados al herbicida, probablemente por no haber aplicación reciente del herbicida.

**Análisis estadístico.** El análisis de la distribución de frecuencias de las vidas medias de atrazina en los suelos analizados se presenta en la Figura 10a. El 66.7% de las muestras de suelo tiene vidas medias en el rango de 0 a 6 años, mientras que 28.5% presenta vidas medias entre 6 y 12 años y 4.8% presenta vidas medias superiores a 24 años. Esto clasifica a la atrazina como persistente en

95.2% de las muestras de suelo y permanente en 4.8% (CICLOPLAFEST, 2004). En la Figura 10b se presenta la distribución de frecuencias de los coeficientes de adsorción ( $k_d$ ) de atrazina en suelo, donde 90.5% de las muestras presentan coeficientes de adsorción inferiores a  $0.9 \text{ L kg}^{-1}$ , mientras que el 9.5% de las muestras presenta coeficientes mayores a  $1.0 \text{ L kg}^{-1}$ .



**Figura 10** Distribuciones de frecuencia; a) Vidas medias de atrazina, b) Coeficientes de adsorción de atrazina

El análisis de valores atípicos se realizó sobre los  $k_d$  y los resultados de mineralización en las muestras de suelo, así como a los resultados experimentales de las isothermas de adsorción. En estos conjuntos de datos se encontró un valor desviado para cada uno de estos parámetros cuando fueron aplicadas solamente las pruebas tipo sencillos ( $k=1$ ). Los límites de confianza de 99% de la media para coeficientes de adsorción fueron  $0.297\text{-}0.587 \text{ L kg}^{-1}$  y para la vida media  $2.0\text{-}5.8$  años. Como los valores discordantes no difieren del resto de la población, en este estudio se incluyen todos los resultados experimentales en la optimización y en el análisis de correlación (FOCUS, 2006).

Los resultados del análisis de correlación entre la atenuación natural de atrazina y los componentes del suelo se presentan en la Tabla 6, en cuya región sombreada se presentan los niveles de significancia entre los parámetros comparados, mientras que en la parte no sombreada se muestran los coeficientes de correlación de Pearson. Se consideró que los parámetros están relacionados

cuando el nivel de significancia es menor que 0.05 ( $p < 0.05$ ). Los coeficientes de correlación de Pearson para estos casos han sido marcados con celdas negras y letras blancas.

Se observa que los coeficientes de mineralización de atrazina,  $k$ , presentan correlaciones significativas negativas con la conductividad eléctrica, el pH, el nitrógeno amoniacal y la materia orgánica del suelo y positivas con el contenido de arena. Asimismo, el coeficiente de adsorción presentó correlación negativa con la profundidad del suelo y positiva con la materia orgánica. Estos resultados sugieren que la movilidad de atrazina aumenta con la profundidad del suelo, ya que a mayor profundidad la adsorción de atrazina disminuye, debido a que hay menor cantidad de materia orgánica en el suelo.

Típicamente, la atrazina se adsorbe a través de interacciones hidrofóbicas (Barriuso y Calvet, 1992) y tiende a acumularse en la materia orgánica del suelo. Mientras que incrementos en salinidad, fertilización o alcalinidad pueden causar que la atrazina se vuelva más persistente, ya que el aumento en la concentración de estos componentes desfavorece la mineralización del herbicida. La relación inversa entre la velocidad de mineralización de atrazina y el contenido de nitrógeno en el suelo se debe a la mayor disponibilidad del nitrógeno inorgánico que el nitrógeno del anillo de la molécula de atrazina (Figura 7) (Guillén-Garcés *et al.*, 2007). Por otro lado, al aumentar la salinidad del suelo, la materia orgánica que a su vez favorece la adsorción de atrazina, tiende a aglomerarse (González-Márquez y Hansen, 2009b), haciendo menos disponible la atrazina para los microorganismos y disminuyendo así su mineralización. Los microorganismos también pueden estar siendo afectados por la salinidad al afectar su actividad metabólica (Irshad *et al.*, 2005). La relación positiva entre  $k$  y el contenido de arena puede deberse a que los suelos con mayor contenido de arena presentaron mejor aeración y por lo tanto mayor actividad de los microorganismos del suelo (USEPA, 2008).

**Tabla 6** Correlación entre la atenuación natural de atrazina y componentes del suelo

	Profundidad	Arena	Limo	Arcilla	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	M.O.	pH	C.E.	k	K <sub>d</sub>
Profundidad		0.43	0.91	0.41	0.13	0.28	0.33	0.31	0.84	0.54	0.04
Arena	0.18		0.01	0.48	0.28	0.40	0.12	0.36	0.42	0.03	0.57
Limo	0.03	-0.58		0.00	0.03	0.05	0.96	0.43	0.03	0.06	0.31
Arcilla	-0.19	-0.16	-0.71		0.12	0.12	0.20	0.87	0.07	0.68	0.07
NH <sub>4</sub> -N	0.34	-0.25	0.47	-0.35		0.51	0.68	0.01	0.20	0.00	0.85
NO <sub>3</sub> -N	-0.25	-0.19	0.43	-0.35	0.15		0.68	0.59	0.00	0.08	0.83
M.O.	-0.23	-0.35	0.01	0.29	0.10	0.10		0.14	0.82	0.00	0.05
pH	0.23	-0.21	0.18	-0.04	0.57	-0.13	0.33		0.73	0.03	0.43
C.E.	-0.05	-0.19	0.47	-0.41	0.29	0.89	0.05	-0.08		0.05	0.80
k	-0.14	<b>0.47</b>	-0.42	0.10	<b>-0.73</b>	-0.39*	<b>-0.60</b>	<b>-0.48</b>	<b>-0.43</b>		0.73
K <sub>d</sub>	<b>-0.49</b>	-0.13	-0.23	<b>0.40*</b>	-0.16	-0.03	<b>0.44</b>	0.14	-0.07	-0.09	

\* Nivel de significancia menor que 0.1 ( $p < 0.1$ )

### 3.6. Conclusiones

Los suelos analizados son principalmente salinos y alcalinos, con concentraciones de M.O. típicas de suelos minerales. La atrazina presentó un comportamiento de adsorción lineal respecto a su concentración. Los coeficientes de adsorción obtenidos para las muestras de suelo del DR 063 representan valores típicos para suelos agrícolas.

La mineralización de atrazina fue lenta. La vida media promedio del herbicida en los suelos estudiados es de 4.93 años, lo cual es un indicador de suelos con microorganismos poco adaptados al herbicida, ya sea por no haber aplicación reciente del herbicida en los suelos o por la presencia de componentes que inhiben su mineralización como amonio, materia orgánica, pH y salinidad.

La adsorción de atrazina presenta una tendencia a disminuir respecto a la profundidad en los perfiles de suelo, indicando un mayor riesgo de lixiviación conforme el herbicida migra hacia el manto freático. Además, conforme aumenta la salinidad de los suelos y el grado de fertilización, incrementa la persistencia del herbicida. Estos resultados tienen implicaciones importantes para el riesgo de contaminar el agua subterránea de la zona de estudio.

## **4 Efecto de la salinidad en la conformación y composición de un ácido húmico y en la adsorción de atrazina<sup>1</sup>**

González-Márquez Luis Carlos\* y Anne M. Hansen\*\*

\*Posgrado en Ciencias de la Tierra, Geología Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México.

\*\*Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Paseo Cuauhnáhuac 8532, 62550 Jiutepec, Mor.

<sup>1</sup>Traducción del artículo que será enviado a Environmental Toxicology and Chemistry.

#### 4.1. Resumen

Se investigó el efecto de la salinidad en la aglomeración y composición de un ácido húmico y en la adsorción de atrazina a éste. Se trabajó con un ácido húmico comercial (Sigma-Aldrich®), el cual fue purificado para eliminar remanentes de sales, metales pesados, ácidos fúlvicos, humín y cenizas. Las soluciones de trabajo consistieron en 0.5 g L<sup>-1</sup> de Ácido Húmico Aldrich Purificado (AHAP) y diferentes concentraciones de sales de NaCl, CaCl<sub>2</sub> y NaCl+ CaCl<sub>2</sub> (relación 5 a 1, en base molar), 1, 10, y 100 mM, respectivamente. El rango de concentraciones de atrazina utilizado fue de 0.01 a 10 mg L<sup>-1</sup>, y los valores de pH investigados fueron 7.5 y 8.5. A través de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés) y Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) se evaluó la evolución de la aglomeración del AHAP por los cambios en la concentración de sales; así como los cambios en los grupos funcionales del AHAP como indicadores de los mecanismos que originan su conglomeración. La aglomeración se favoreció con el incremento de la concentración de las sales. A salinidades bajas se observó el inicio de la aglomeración del AHAP, el cual formó estructuras de forma lineal y globular constituidas por partículas esféricas de ~ 35 nm de diámetro. Al incrementar la concentración de las sales se observó un aumento en la aglomeración de las partículas del AHAP, presentándose aglomerados más densos que a su vez también estaban constituidos por partículas esféricas de 35 nm. La aglomeración del AHAP, producto de la formación de complejos con calcio y sodio, inhibió la adsorción de atrazina. En partículas > 0.45 µm y a salinidad alta (100 mM) la adsorción de atrazina fue 2.5 veces menor que a bajas salinidades (1 y 10 mM). La salinidad ocasiona la aglomeración del AHAP y por tanto, inhibe la adsorción de atrazina en el AHAP.

#### 4.2. Introducción

La materia orgánica (M.O.) en suelos es referida a menudo como humus y es derivada principalmente de la degradación de plantas y animales. Las sustancias húmicas pueden dividirse en *humina*, material que no puede ser extraído con agentes alcalinos; *ácido húmico*, material que precipita de extractos alcalinos durante la acidificación; y *ácido fúlvico*, material que permanece en solución (Aiken *et al.*, 1985). La materia orgánica es uno de los principales componentes del suelo; fuente importante de nutrientes y adsorbente de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Stevenson, 1994). Las principales unidades estructurales de las sustancias húmicas son los grupos aminos, amidas, alcoholes, hidroxilos, aldehídos, carboxilos, cetonas, metoxilos, fenoles, hidroxilos, fragmentos de quinonas/hidroquinonas y unidades peptídicas (Orlov y Sadovnikova, 2005). Siendo

los grupos fenólicos y carboxílicos, los que más influyen en la carga superficial y reactividad de las sustancias húmicas (Stevenson, 1994). Esta complejidad y diversidad de componentes le otorgan la capacidad para ligar compuestos orgánicos e inorgánicos. Las sustancias húmicas pueden presentar diferentes formas, se han reportando estructuras en forma de esferas, esponjas, laminas, glóbulos, anillos y conos (Namjesnik-Dejanovic y Maurice, 1997; Balnois *et al.*, 1999; Maurice y Namjesnik-Dejanovic, 1999; Liu *et al.*, 2000). Los principales factores que influyen en la formación de estas estructuras son el origen de las sustancias húmicas y las propiedades de la solución (Namjesnik-Dejanovic y Maurice, 1997; Plaschke *et al.*, 1999; Balnois *et al.*, 1999). En general las sustancias húmicas son agregados moleculares, unidos a través de enlaces con metales divalentes y trivalentes o ligados a minerales arcillosos a través de uniones electrostáticas (enlaces metálicos entre arcillas-metales-humus), puentes de hidrógeno o fuerzas de Van de Waals (Orlov y Sadovnikova, 2005). Estos enlaces se ven afectados por cambios en el pH y la concentración de sales, ocasionando cambios en los grupos funcionales, la conformación de la estructura y en la coagulación o disolución de las sustancias húmicas (Yuan *et al.*, 2000; Weng *et al.*, 2002; Álvarez-Puebla y Garrido 2005; Xiao-Hong *et al.*, 2006).

Álvarez-Puebla y Garrido (2005) investigaron el efecto del pH en la agregación de un ácido húmico, concluyendo que el aumento de la ionización del ácido húmico, debido al aumento del pH, incrementa la repulsión intra e intermolecular, restringiendo el proceso de agregación del ácido húmico. Esto debido a que con el aumento del pH los grupos funcionales se ionizan (carboxílicos y fenólicos), liberando protones y obteniendo una carga más negativa, la cual es compensada por los iones en la solución. La pérdida de protones consecuentemente evita la formación de puentes de hidrogeno y por lo tanto obstaculiza la agregación del ácido húmico y la disminución del área superficial, así como la destrucción de micro poros. Estos resultados son similares a los reportados por Cameron *et al.*, (1972). Rizzi *et al.*, (2004) encontraron que los ácidos húmicos a pH 3 presentan estructuras relativamente compactas y a pH 6 presentan estructuras alongadas, siendo este proceso controlado por el pH de la solución el cual afecta la carga electrostática de los ácidos húmicos.

La materia orgánica es considerada como el principal componente del suelo involucrado en la retención de plaguicidas (Sparks, 2003). Tramonti *et al.* (1986) encontraron que la presencia de sales origina cambios en la morfología de la materia orgánica y en la capacidad para ligar plaguicidas, mientras que Barriuso *et al.* (1992) y Barriuso y Calvet (1992) reportaron que la adsorción del herbicida atrazina está principalmente asociada a la materia orgánica del suelo. Diferentes estudios han reportado que la atrazina puede interactuar con la materia orgánica a través de transferencia de

protones, puentes de hidrógeno, transferencia de electrones e interacciones hidrofóbicas (Wang *et al.*, 1991; Piccolo *et al.*, 1992; Martín-Neto *et al.*, 1994; Senesi *et al.*, 1995; Martín-Neto *et al.*, 2001; Kulikova y Perminova 2002; Celano *et al.*; 2008). Wang *et al.* (1991) encontraron que la adsorción de atrazina en ácidos húmicos es mayor que en ácidos fúlvicos y concluyen que la principal diferencia en la capacidad de adsorción radica en la diferencia entre las estructuras moleculares, polímeros lineales y flexibles y partículas coloidales tridimensionales, respectivamente; así como que la adsorción de atrazina se ve inhibida a fuerzas iónicas altas, debido a competición con cationes por los sitios de adsorción (grupos carboxilatos). Devitt y Wiesne (1998) investigaron la retención de atrazina, en presencia de M.O., en membranas para diálisis, encontrando que la retención de atrazina se inhibe con el incremento de la salinidad, aún cuando la masa de M.O. disponible para la adsorción aumentó; concluyendo que la aglomeración de la M.O. es la responsable de tal inhibición, al ocluir los sitios disponibles para la adsorción del plaguicida.

En la literatura principalmente se presentan investigaciones sobre el efecto de la presencia de sales en la capacidad de adsorción de plaguicidas en suelos, así como sobre el efecto de sales monovalentes en la capacidad de adsorción de la M.O., sin embargo, estudios donde se investigue de manera sistémica el efecto de la salinidad en la aglomeración y composición de M.O y en la adsorción de plaguicidas no se han identificado. Es por eso que en este trabajo se investiga el efecto de la salinidad en la morfología y composición de un ácido húmico comercial, a través de microscopía de transmisión de electrónica, microscopía de fuerza atómica y espectrometría infrarroja. También se analiza el efecto de la salinidad en la adsorción de atrazina. Esta información es fundamental para entender el proceso de adsorción de atrazina en la fracción orgánica del suelo, en presencia de sales.

#### 4.3. Materiales y métodos

**Purificación de ácido húmico.** El ácido húmico (AHA) utilizado fue Sigma-Aldrich (H16752, grado técnico, St. Louis, MO). El AHA fue purificado (AHAP) para remover sales, metales pesados, ácidos fúlvicos, humín y cenizas. La metodología usada fue la recomendada por la International Humic Substances Society (Swift, 1996), con algunas modificaciones (Tang *et al.*, 2007). El AHA se acidificó hasta pH ~ 1.0 con 6 N HCl, posteriormente se ajustó la concentración de AHA a 0.1 g mL<sup>-1</sup> con 0.1 N HCl. La suspensión se agitó durante una hora y después se centrifugó a 10 000 rpm durante 15 min. Se le adicionó al precipitado 10 N NaOH hasta pH ~13 y se ajustó el volumen con 0.1 N NaOH hasta obtener una concentración de 0.1 g mL<sup>-1</sup> AHA. La mezcla se agitó y centrifugó.

El tratamiento del AHA con ácido fluorhídrico y clorhídrico (Swift, 1996) para reducir el contenido de cenizas se sustituyó por filtración a través de un filtro de polietersulfona de 0.2  $\mu\text{m}$ , bajo atmósfera de nitrógeno. La filtración se realizó dos veces sobre el mismo filtro. La solución filtrada fue acidificada a pH  $\sim$ 1.0 con 6 N HCl y se dejó reposar durante 12 hrs; posteriormente se centrifugó. El precipitado se depositó en tubos para diálisis (Spectrum, Los Angeles, CA; peso molecular al corte de 1000 Dalton) previamente enjuagadas y empapadas en agua MilliQ<sup>®</sup> (MilliQ-Plus; resistividad  $>$  18 MO  $\text{cm}$ ) durante 30 minutos. Los AHA se dializaron en agua MilliQ<sup>®</sup> sustituyendo el agua continuamente, y el proceso se dio por concluido una vez que la conductividad eléctrica del agua fue menor a 1.0  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . El AHAP se liofilizó y almacenó a 4°C en la oscuridad. A partir de los AHAP se preparó una suspensión stock de 0.56 g  $\text{L}^{-1}$ , que se utilizó para evaluar el efecto de sales en el AHAP.

**Preparación de muestras de AHAP.** La preparación de las muestras se realizó en tubos de polietileno de 50 mL; se agregó 22.5 ml de suspensión de AHAP (0.56 g  $\text{L}^{-1}$ ) y dos mililitros de soluciones stock de 1250, 125 y 12.5 mM de NaCl,  $\text{CaCl}_2$  y NaCl +  $\text{CaCl}_2$  (relación 5 a 1, en base molar), respectivamente. El pH se ajustó a 7.5 y 8.5 con 0.1 N NaOH. La concentración resultante de AHAP en cada tubo fue de 0.5 g  $\text{L}^{-1}$  y el rango de concentraciones de las sales fue de 1, 10 y 100 mM. Los tubos se agitaron durante 20 h a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , posteriormente se tomó una alícuota de 2 ml y la suspensión restante fue liofilizada. Las alícuotas de las suspensiones y el AHAP liofilizado se almacenaron en la oscuridad a 4°C para su posterior análisis.

**Carbono Total Disuelto (CTD).** Las suspensiones de AHAP, tratadas con diferentes concentraciones de sales, se filtraron a través de membranas de 0.45  $\mu\text{m}$ . En la solución filtrada se analizó Carbono Total (CT) con un equipo Shimadzu TOC-5000A, con muestreador automático; acorde a la metodología Standard Methods 5310 B.

**Microscopio de Fuerza Atómica.** La caracterización de la morfología y aglomeración del ácido húmico a diferentes concentraciones de sales se realizó con un AFM Multimode<sup>®</sup> SPM, equipado con un escáner piezoeléctrico tipo J y un controlador NanoScope<sup>®</sup> IV (Veeco, Santa Barbara, CA) sobre áreas de 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ . Se utilizaron puntas de silicio (frecuencia de resonancia de 265 a 309 kHz, tasa de escaneo de 0.4 a 1.0 Hz). Las imágenes se analizaron con el software Nanoscope v6.11. La preparación de las muestras fue realizada acorde al método descrito por Balnois y Wilkinson (2002). Los soportes utilizados fueron placas de silicio, las cuales se dejaron en contacto con las suspensiones de AHAP durante cinco minutos para permitir la depositación de éste último.

Posteriormente, el exceso de la suspensión de AHAP se removió con papel filtro y las placas se secaron a temperatura ambiente ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Las imágenes se obtuvieron usando el método Tapping<sup>®</sup> o contacto intermitente (del inglés "*tapping mode*"), el cual consiste en que la punta toque rápidamente la superficie de la muestra y la amplitud de oscilación de la punta, en respuesta a las interacciones con la superficie, es monitoreada por el microscopio para formar la imagen.

**Microscopía de Transmisión Electrónica.** El efecto de las sales en la aglomeración del AHAP también fue analizado con un TEM (JEM 1230 Electron Microscope). La preparación de las muestras se realizó de acuerdo al método descrito por Baalousha *et al.* (2005). Se depositó una gota (10  $\mu\text{L}$ ) de AHAP sobre mallas para TEM (cubierta con una capa de carbono); el exceso de la suspensión de AHAP se removió con papel filtro y las mallas se secaron a temperatura ambiente ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

**Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.** La caracterización cualitativa de los grupos funcionales de las muestras de AHAP se llevó a cabo con un espectrómetro Nicolet 570 FT-IR, usando pastillas de KBr. Se mezclaron dos miligramos de AHAP con 100 mg de KBr. Los espectros fueron medidos en el rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . La resolución de los espectros fue de 1  $\text{cm}^{-1}$  y se realizaron 300 scans para cada espectro.

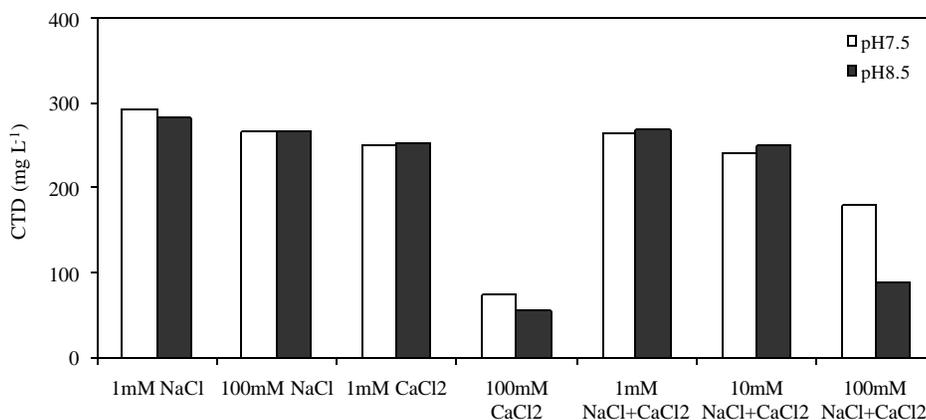
**Cinéticas de adsorción de atrazina.** Las cinéticas de adsorción de atrazina en AHAP se llevaron a cabo en recipientes de Teflon<sup>®</sup> de 50 ml. Las cinéticas se evaluaron a pH 8.5 y tres salinidades 1, 10 y 100 mM NaCl + CaCl<sub>2</sub>. Se mezclaron 6.25 mg de AHAP, previamente tratado con soluciones salinas, y 12.5 ml de una solución de atrazina 10 mg L<sup>-1</sup> con trazador radiactivo (347.4 Bq U-ring-<sup>14</sup>C, Sigma Chemical Company, St. Louis, MO, USA). Se utilizaron recipientes adicionales, sin AHAP para evaluar la cantidad total de trazador radiactivo agregado y recipientes sin trazador radiactivo para cuantificar la radiactividad de fondo. Los recipientes se agitaron durante 0.5, 1, 4, 15 y 24 h, en un rotador (Cole Palmer modelo 7637) a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Posteriormente, se tomaron tres mililitros de suspensión de cada recipiente y se pasaron a través de un filtro de tamaño de poro 0.45  $\mu\text{m}$  de diámetro. Un mililitro de las soluciones filtradas se homogeneizó con 9 ml de cóctel de centelleo (BSC<sup>®</sup> Amersham Biosciences) y se cuantificaron las emisiones beta de <sup>14</sup>C-atrazina en un equipo de centelleo líquido (LS 6500 Beckman Coulter). Las concentraciones de atrazina adsorbida en el AHAP, a los diferentes tiempos de agitación, se calcularon con base en la diferencia entre la atrazina total aplicada y la concentración disuelta, medida en la solución filtrada.

**Isotermas de adsorción de atrazina.** Las isotermas de adsorción de atrazina en AHAP se evaluaron a pH 8.5 y tres salinidades 1, 10 y 100 mM NaCl + CaCl<sub>2</sub>. Se mezclaron 6.25 mg de AHAP, previamente tratado con soluciones salinas y 12.5 ml de atrazina en solución con trazador radiactivo (<sup>14</sup>C-atrazina) en recipientes de Teflon®. La concentración de atrazina en los recipientes fue de 0.01, 0.1, 1, 5 y 10 mg L<sup>-1</sup>. Se utilizó un recipiente adicional sin AHAP para evaluar la cantidad total de trazador radiactivo agregado y un recipiente sin trazador radiactivo para cuantificar la radiactividad de fondo. Los recipientes se agitaron a 25 ± 1°C, en un rotador (Cole Palmer modelo 7637) durante 5 hrs, tiempo establecido previamente como el requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción de atrazina en el AHAP. Posteriormente, se tomaron tres mililitros de solución de cada recipiente y se pasaron a través de filtros de tamaño de poro 0.45 µm de diámetro. El procedimiento para determinar la concentración de atrazina adsorbida en el AHAP fue igual al descrito en la metodología para cinéticas de adsorción.

#### 4.4. Resultados y discusión

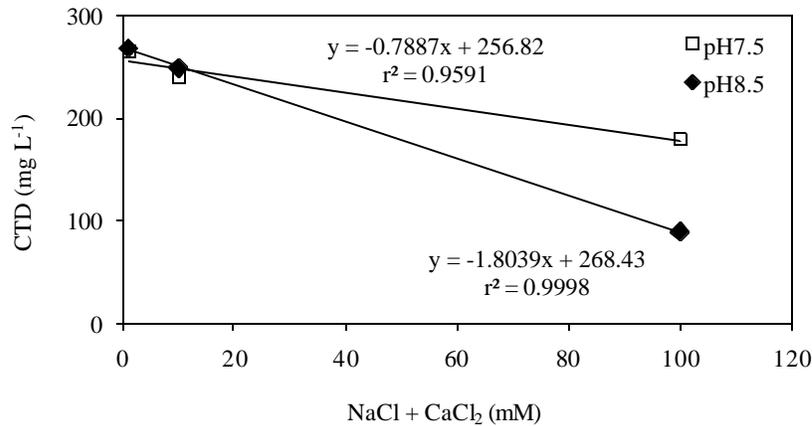
**Agglomeración.** El efecto de la concentración de sales en la concentración de CTD de suspensiones de AHAP se presenta en la Figura 11.



**Figura 11** Carbono total disuelto en función de la concentración de sales, a pH 7.5 y 8.5

La concentración del CTD (partículas = 0.45 µm) disminuye muy ligeramente con el incremento de Na<sup>+</sup> pero considerablemente con el aumento de Ca<sup>2+</sup>. Las caracterizaciones más detalladas del AHAP (conformación y composición) se realizaron sólo para NaCl+CaCl<sub>2</sub> (relación molar 5:1), ya que ésta representa una relación típica para suelos salinos (Yeo y Flowers, 1985). A pH 8.5 la concentración de CTD a baja salinidad es tres veces mayor que a salinidad alta, mientras que a pH 7.5 la diferencia es 1.5 mayor. El porcentaje de carbono en el AHAP es de 77% (±5) y el máximo

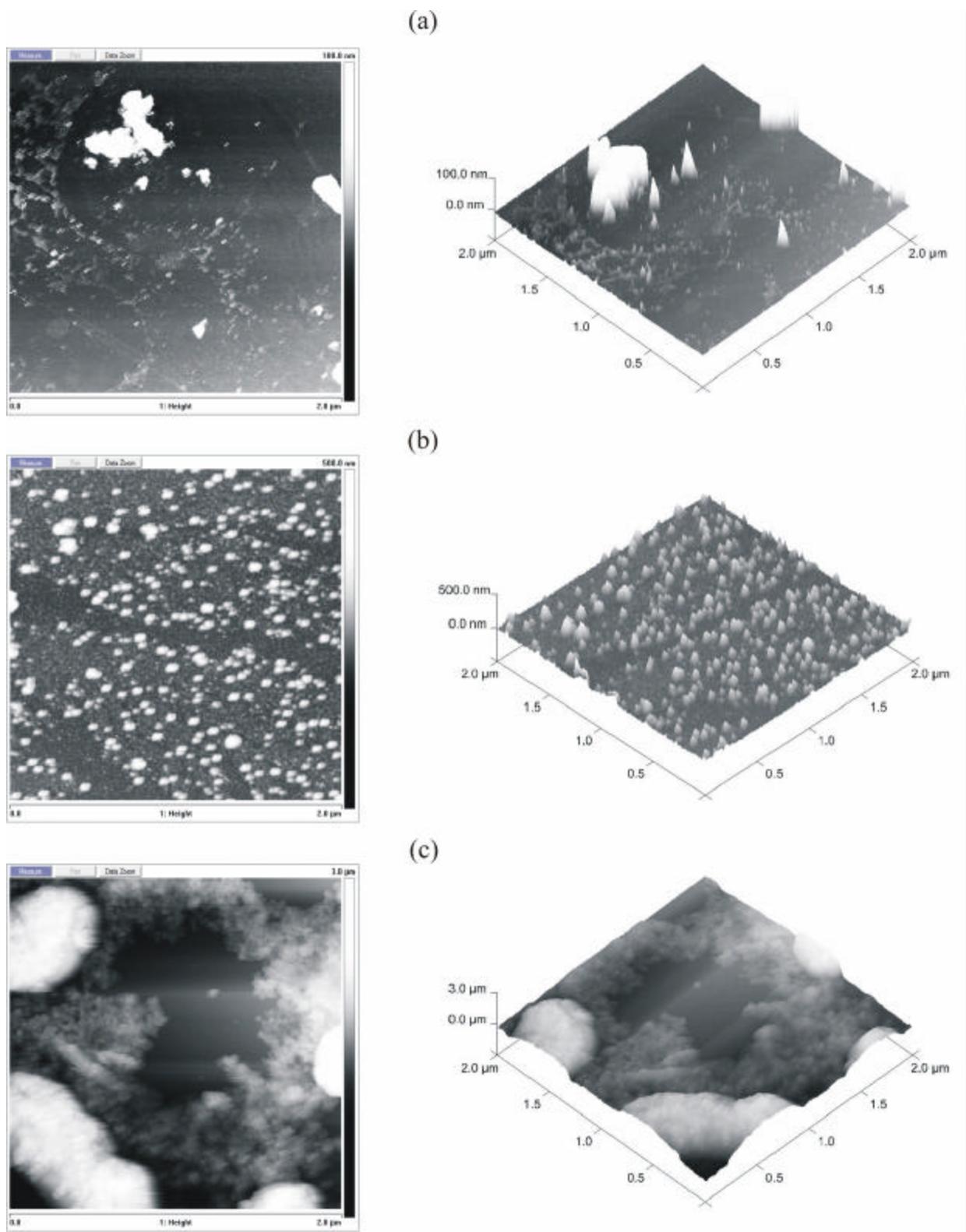
porcentaje de CTD que paso el filtro de 0.45  $\mu\text{m}$  fue de 59.0% ( $\pm 5$ ). La salinidad y el CTD presentaron una relación lineal inversa (Figura 12), indicando que la concentración de partículas menores a 45 nm varía linealmente con la concentración de las sales, bajo las condiciones estudiadas.



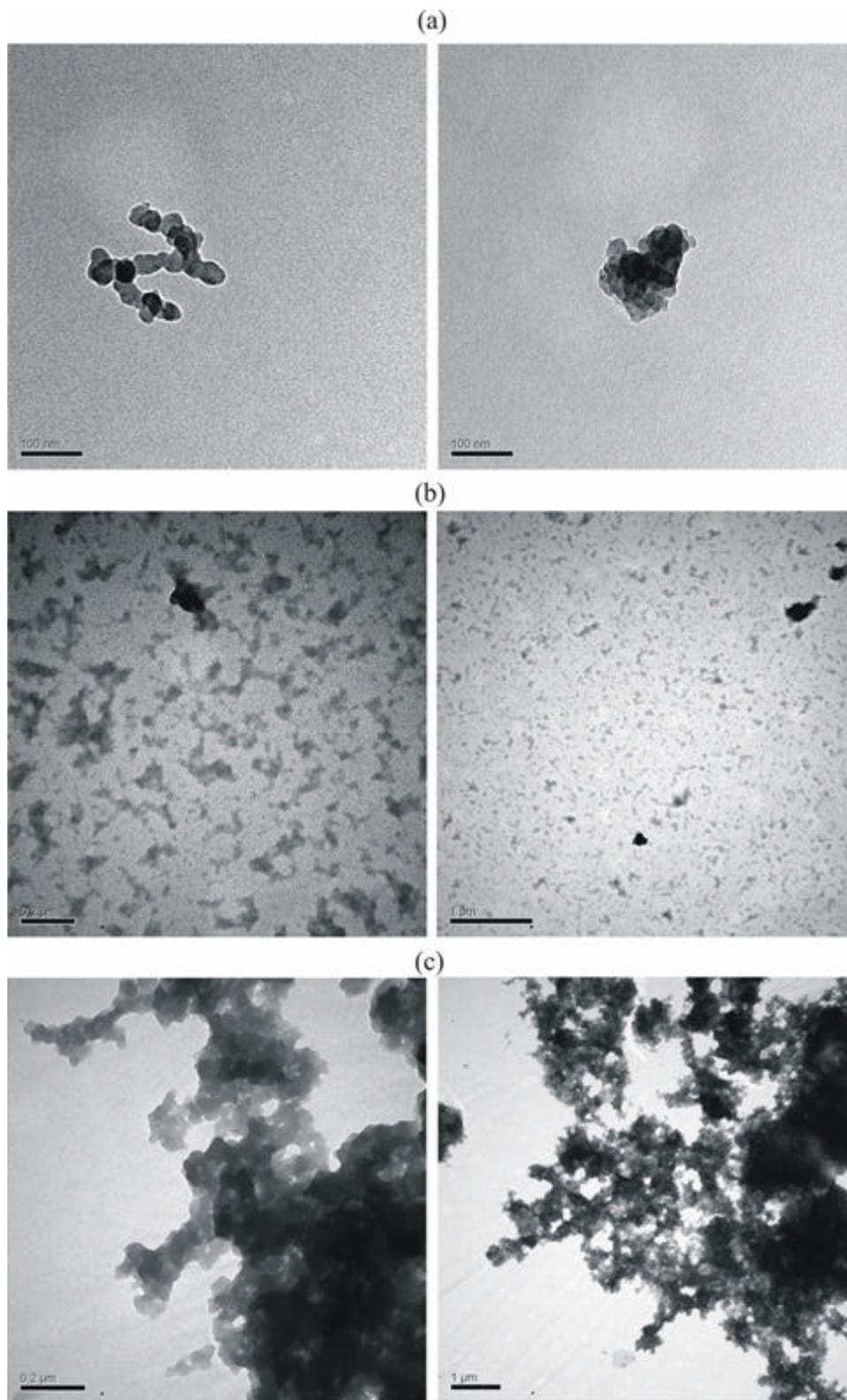
**Figura 12** Carbono total disuelto (CTD) en función de la concentración de sales. Composición de las sales: NaCl + CaCl<sub>2</sub> (relación molar de f 5:1); [AHAP] = 500 mg L<sup>-1</sup>; a pH 7.5 y 8.5.

**Microscopio de fuerza atómica (AFM).** En la Figura 13 se muestran imágenes de la vista superior y 3D del AHAP tratado con NaCl+CaCl<sub>2</sub>. A baja salinidad, el AHAP se presentó principalmente como una capa de pequeñas partículas <20 nm depositadas en las placas de silicio, representadas por una coloración más clara en la parte inferior de la imagen, así como algunos aglomerados con diámetros >100 nm (Figura 13a). El incremento de la salinidad originó un mayor número de aglomerados (Figura 13b). Los aglomerados de AHAP de mayor tamaño se presentaron a la salinidad más alta (Figura 13c) y formaron redes compuestas de racimos de pequeñas partículas con espacios entre los racimos de ~ 1  $\mu\text{m}$ .

**Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM).** Las imágenes del AHAP tratado con diferentes concentraciones de sales, obtenidas con el TEM, se presentan en la Figura 14. A baja salinidad, el AHAP formó pequeños aglomerados de diferentes formas, compuestos de unidades básicas de aproximadamente 35 nm y de forma globular (Figura 14a). El incremento de la salinidad originó la formación de una red extendida de partículas de AHAP (Figura 14b). A la salinidad más alta, el AHAP presentó una conformación más densa; así como aglomerados de mayor tamaño. Sin embargo, sus unidades básicas fueron las mismas partículas de 35 nm de diámetro (Figura 14c).

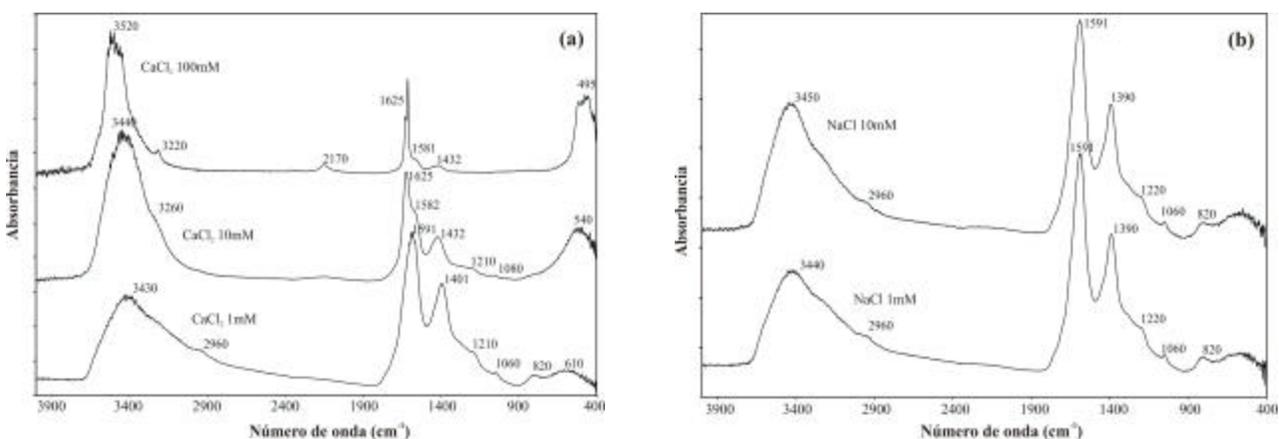


**Figura 13** Imágenes del AFM de la aglomeración del AHAP. Imágenes de la vista superior y 3D del AHAP tratado con  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$  (relación molar de 5:1), en placas de silicio: (a) 1 mM, (b) 10 mM, y (c) 100 mM; a pH 8.5



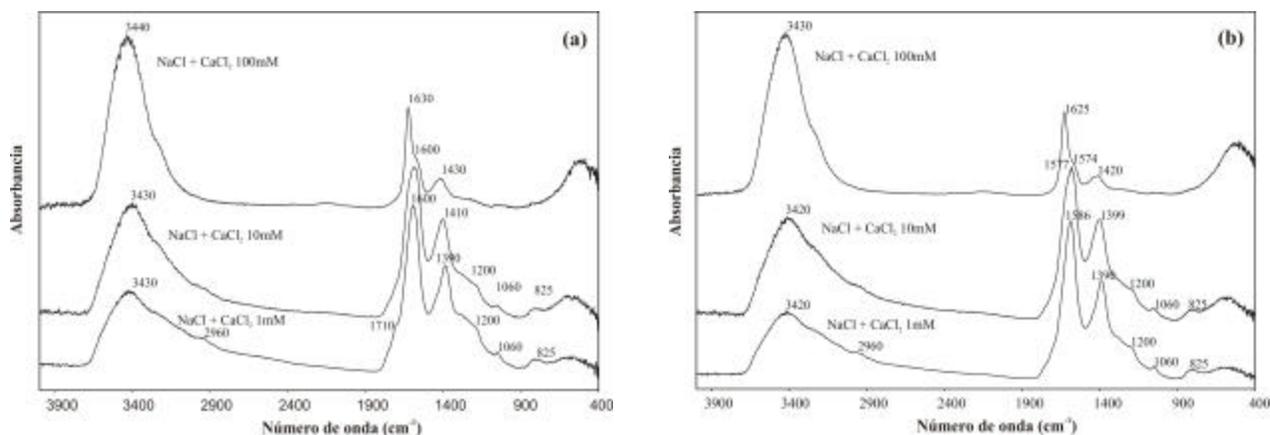
**Figura 14** Efecto de la concentración de sales en la aglomeración del AHAP. Imágenes del TEM del AHAP tratado con NaCl + CaCl<sub>2</sub> (relación molar de 5:1): (a) 1 mM, (b) 10 mM, y (c) 100 mM; a pH 8.5

**Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier.** El uso de FTIR permitió identificar cambios en los grupos funcionales del AHAP a diferentes salinidades. En la Figura 15 se presentan los espectros de adsorción de AHAP tratados con NaCl y CaCl<sub>2</sub> a pH 8.5. El incremento de la concentración de NaCl y CaCl<sub>2</sub> ocasionó la disminución y desplazamiento de las bandas 1210 cm<sup>-1</sup>, características de las vibraciones por estiramiento simétrico  $\nu_s$ (C–O de C aromático) y vibraciones O–H, 1060 cm<sup>-1</sup>  $\nu_s$ (C–O de polisacáridos), 1389-1431 cm<sup>-1</sup>  $\nu_s$ (COO<sup>-</sup> de carboxilatos) y las bandas 1580-1590 cm<sup>-1</sup>, de vibraciones por estiramiento asimétrico  $\nu_{as}$ (COO<sup>-</sup>) de carboxilatos; así como la desaparición de la banda a 2960 cm<sup>-1</sup> de compuesto alifáticos (C–H). La disminución de la banda correspondiente a  $\nu_{as}$ (COO<sup>-</sup>) originó que se descubriera la banda a 1630 cm<sup>-1</sup> (C=O de vibraciones de amidas o quinonas, C=C vibraciones de compuestos aromáticos y N–H de aminas). La intensidad de las bandas de absorción correspondientes a los grupos carboxilato disminuye muy ligeramente con el incremento de la concentración de Na<sup>+</sup> pero considerablemente con el aumento de Ca<sup>2+</sup>, debido a la formación de complejos entre los iones de las sales y los grupos carboxilatos del AHAP (Figura 15).



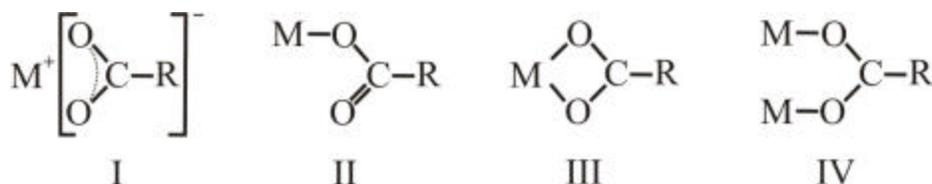
**Figura 15** Espectros de AHAP (0.5 g L<sup>-1</sup>) a pH 8.5 tratados con a) 1, 10 y 100 mM CaCl<sub>2</sub> y b) 1 y 10 mM NaCl

En la Figura 16 se presentan los espectros correspondientes a AHAP a pH 7.5 y 8.5 tratados con 1, 10 y 100 mM NaCl+CaCl<sub>2</sub>. Se observa un comportamiento similar en las bandas de absorción de ambos espectros. Sin embargo, hay una ligera disminución en la intensidad de las bandas de absorción con el incremento del pH, así como la desaparición de la banda correspondiente a los grupos carboxílicos (1710 cm<sup>-1</sup>), producto de la desprotonación de tales grupos funcionales. Los cambios en las bandas de absorción de los grupos funcionales del AHAP son producto de las interacciones con Ca<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup>.



**Figura 16** Espectros de AHAP tratados con 1, 10 y 100 mM NaCl+CaCl<sub>2</sub>; a) pH 7.5 y b) pH 8.5

Los grupos carboxilatos pueden interactuar con cationes metálicos de cuatro formas diferentes (Mehrotra y Bohra 1983), que son, enlaces iónicos, unidentados, quelatos bidentados y bidentados puente (Figura 17). Entre sales metálicas alcalinas y ácidos carboxílicos usualmente se presentan interacciones iónicas. En este caso los iones carboxilatos presentan una estructura simétrica y los dos átomos de oxígeno en el grupo carboxilato están asociados igualmente con el catión metálico.



**Figura 17** Interacciones entre metales y carboxilatos. I) iónicas, II monodentadas, III) quelatos bidentados, IV) bidentadas puente

Un criterio para determinar los tipos de enlace entre carboxilatos y metales es el que considera las diferencias entre las  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  y las  $\nu_s(\text{COO}^-)$ . Sin embargo, estas diferencias entre entre las  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  y las  $\nu_s(\text{COO}^-)$  dependen de la estructura de los grupos carboxilatos, la naturaleza del solvente y las características de los iones metálicos (Colthup, 1990), por lo que la separación de las bandas de absorción  $\nu(\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-))$  es un indicador de la estructura del carboxilato bajo condiciones específicas. En este trabajo las interacciones iónicas (por ejemplo Na(COO<sup>-</sup>)) presentan separaciones entre las bandas de  $\sim 201 \text{ cm}^{-1}$  (Tabla 7). De acuerdo a Nakamoto (1997):

1). Los enlaces monodentados presentan diferencias entre números de onda  $>$  que en los enlaces iónicos, por lo general  $\nu(\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)) > 200 \text{ cm}^{-1}$ .

2). Mientras que diferencias = 110 cm<sup>-1</sup> representan quelatos bidentados (Nakamoto, 1997).

3). Diferencias mayores que los quelatos bidentados y menores que los enlaces iónicos corresponden a enlaces bidentados puente.

A través del análisis de  $\nu(\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-))$  en los espectros de la Figura 15 y Figura 16 y del criterio anterior, se puede deducir que las interacciones entre los iones y el AHAP fueron principalmente a través de enlaces bidentados puente (diferencia de 150 a 190 cm<sup>-1</sup>), (Figura 17 y Tabla 7).

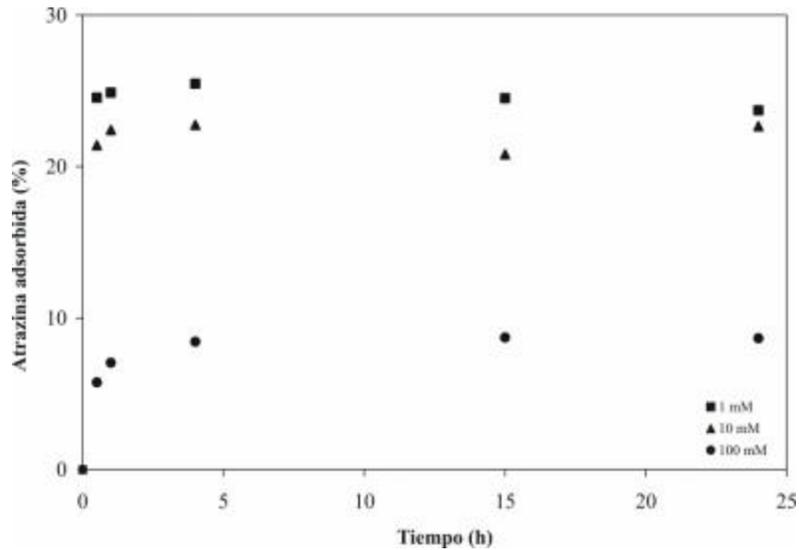
**Tabla 7** Frecuencias de vibración asimétrica y simétrica, para diferentes tipos de interacciones entre metales y carboxilatos

Sales	pH	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\nu(\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-))$	Tipo de enlace
1 mM NaCl		1590.8	1389.7	201.1	Iónico
10 mM NaCl		1590.8	1389.7	201.1	Iónico
1 mM CaCl <sub>2</sub>	8.5	1591.3	1401.3	190.0	Bidentado puente
10 mM CaCl <sub>2</sub>		1582.1	1431.7	150.4	Bidentado puente
100 mM CaCl <sub>2</sub>		1580.5	1431.8	148.7	Bidentado puente
1 mM NaCl + CaCl <sub>2</sub>		1586.4	1389.7	196.7	Bidentado puente
10 mM NaCl + CaCl <sub>2</sub>	8.5	1577.3	1399.4	177.9	Bidentado puente
100 mM NaCl + CaCl <sub>2</sub>		1573.5	1420.0	153.5	Bidentado puente
1 mM NaCl + CaCl <sub>2</sub>		1588.8	1387.8	201.0	Iónico
10 mM NaCl + CaCl <sub>2</sub>	7.5	1585.0	1403.2	181.8	Bidentado puente
100 mM NaCl + CaCl <sub>2</sub>		1574.4	1417.7	156.7	Bidentado puente

**Cinéticas de adsorción de atrazina.** Las cinéticas de adsorción de atrazina en AHAP a diferentes salinidades muestran que el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción es menor a 5 h (Figura 18).

La adsorción de atrazina fue menor al incrementar la salinidad. La máxima adsorción de atrazina fue de ~25%. El incremento de la salinidad desfavoreció la velocidad de adsorción de atrazina. Ésto, debido al aumento del tamaño de las partículas y a la formación de estructuras densas de AHAP que

inhibieron la velocidad de transporte de atrazina desde la solución hasta los sitios de adsorción en el AHAP.



**Figura 18** Cinéticas de adsorción de atrazina en AHAP tratados con soluciones 1, 10 y 100 mM NaCl+CaCl<sub>2</sub>; a pH 8.5

**Isotermas de adsorción de atrazina.** La isoterma de adsorción de atrazina en AHAP se presenta en la Figura 19. Los datos experimentales fueron ajustados a la ecuación de Freundlich (ecuación 11):

$$C_s = K_f C_e^n \quad (11)$$

donde  $K_f$  ( $\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \text{kg}^{-1}$ ) es la capacidad de adsorción,  $C_s$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) es la concentración de atrazina adsorbida,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) es la concentración de atrazina disuelta y  $n$  es un parámetro relacionado a la curvatura de la isoterma que indica la heterogeneidad de los sitios de adsorción.

Las isotermas de adsorción de atrazina a pH 8.5 fueron casi lineales, indicando que no hubo limitación de sitios de adsorción en la superficie adsorbente. Se adsorbió menor cantidad de atrazina a salinidad alta (Devitt y Wiesne, 1998), aún cuando a esa salinidad la masa de AHAP retenida por el filtro, y por lo tanto no presente en la medición de atrazina, fue ~ tres veces mayor que a salinidad baja. A pH 7.5 la isoterma de adsorción fue no lineal, con curvatura cóncava a la abscisa, indicando que la adsorción del herbicida se desfavorece al incrementar su concentración inicial en la solución. La adsorción de atrazina a pH 7.5 fue mayor que a 8.5, esto puede deberse a que a menor pH las partículas disponibles para la adsorción son de menor tamaño (Figura 11, Figura 13 y Figura 14) y por lo tanto, presentan mayor área de contacto para interactuar con el plaguicida (Lu *et al.*, 2009) .

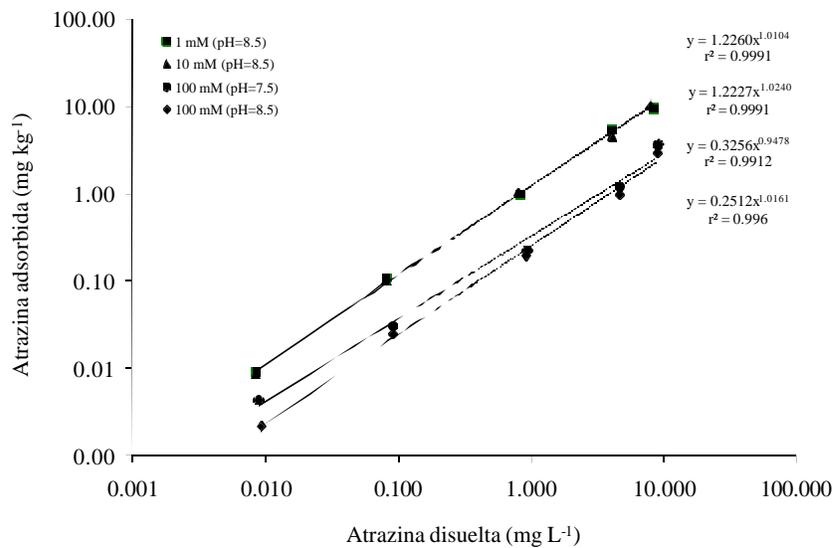
Asimismo, a pH 7.5 el AHAP presenta mayor cantidad de grupos COOH (Figura 16) con los cuales la atrazina puede formar enlaces a través de puentes de hidrógeno (Martín-Neto *et al.*, 1994). En la Tabla 8 se presentan los valores de  $K_f$  así como los valores de  $n$ .

**Tabla 8** Parámetros de adsorción de atrazina en AHAP, a diferentes salinidades y pH 7.5 y 8.5

NaCl + CaCl <sub>2</sub> (relación molar 5:1) (mM)	pH	$K_f^*$ (g <sup>1-n</sup> L <sup>n</sup> kg <sup>-1</sup> )	$n^*$	$r^{2**}$
1	8.5	1.2260	1.0104	0.9991
10	8.5	1.2227	1.0240	0.9991
100	8.5	0.2512	1.0161	0.9960
100	7.5	0.3256	0.9478	0.9912

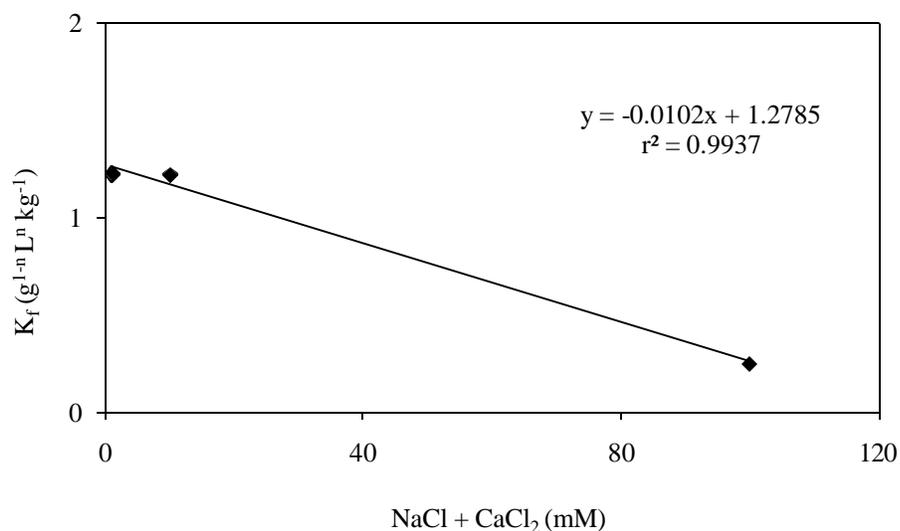
\* Parámetros de adsorción referentes a la isoterma de Freundlich

\*\* Factor de correlación relacionado a la isoterma de Freundlich



**Figura 19** Isothermas de adsorción de atrazina en AHAP (partículas >0.45  $\mu$ m) tratado con soluciones 1, 10 y 100 mM NaCl+CaCl<sub>2</sub>; a pH 8.5

En la Figura 20 se presenta la relación entre  $K_f$  y la concentración de sales. Los valores de  $K_f$  disminuyen linealmente con la salinidad, observándose la inhibición de la adsorción por el incremento de la concentración de Na y Ca.



**Figura 20** Relación entre  $K_f$  y salinidad. AHAP = 500 mg L<sup>-1</sup>; atrazina = 0.01-10 mg L<sup>-1</sup>; pH=8.5

#### 4.5. Conclusiones

El incremento de la salinidad y el pH ocasionó la compresión de la capa difusa y la desprotonación de grupos carboxílicos y fenólicos del AHAP, respectivamente, favoreciendo la interacción entre las especies catiónicas de las sales de Na y Ca con el AHAP. Esta mayor interacción se refleja en el incremento de la aglomeración del AHAP, debido principalmente a la formación de complejos con calcio, a través de enlaces bidentados puente. A baja concentración de Na y Ca se presentan principalmente partículas esféricas, formando estructuras lineales y globulares; así como el inicio de la macro aglomeración del ácido húmico. El incremento de la salinidad, a 100 mM, favoreció la formación de agregados de AHAP más densas; así como aglomerados de mayor tamaño. Sin embargo, las unidades básicas de tales aglomerados son las mismas partículas de 35 nm de diámetro que existen a salinidades bajas. La formación de complejos entre el AHAP y los iones de Ca y Na originó agregados de partículas de mayor tamaño; así como estructuras más densas de AHAP, y por lo tanto, se puede esperar la formación de áreas superficiales más pequeñas y menor cantidad de sitios disponibles para la adsorción de atrazina. La salinidad ocasionó la aglomeración del AHAP e inhibió la adsorción de atrazina en el AHAP.

## **5 Efecto de la salinidad en la adsorción y desorción de atrazina en suelos agrícolas<sup>1</sup>**

González-Márquez Luis Carlos\* y Anne M. Hansen\*\*

\*Posgrado en Ciencias de la Tierra, Geología Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México.

\*\*Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Paseo Cuauhnáhuac 8532, 62550 Jiutepec, Mor.

<sup>1</sup>Artículo que será enviado a la Revista Internacional de Contaminación Ambiental.

## 5.1. Resumen

Se investigó el efecto del incremento de la concentración de sales de sodio y calcio en las cinéticas e isotermas de adsorción y desorción de atrazina en suelos agrícolas. Se utilizaron tres suelos del Distrito de Riego 063 (DR 063), Guasave, Sin., y un suelo del Distrito de Temporal Tecnificado 002 (DTT 002), Cárdenas, Tab. Los experimentos se llevaron a cabo a diferentes concentraciones de sales de sodio y calcio, en la solución del suelo. El incremento de la concentración de sodio (8mM) con calcio como electrolito de referencia (10 mM), afectó el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción de atrazina, el cual fue menor a 24 h. Asimismo, favoreció la capacidad de adsorción e inhibió la desorción de los suelos, respectivamente. Sin embargo, el incremento de la concentración de sodio (39 mM) y calcio (58 mM) no afectó el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción ni la capacidad de adsorción de los suelos. Las isotermas de adsorción y desorción de atrazina se ajustaron al modelo de adsorción de Freundlich. Los porcentajes de adsorción de atrazina en los suelos fueron de 23 a 32% y la desorción de 34 a 48%. En los experimentos de adsorción y desorción se utilizaron suelos sin esterilizar con el fin de no afectar la estructura de los componentes del suelo y alterar su capacidad de interacción con el herbicida. Por lo que se comparó la capacidad de mineralización y adsorción de atrazina en los suelos, encontrando que la mineralización no influyó en las capacidades de adsorción del herbicida.

## 5.2. Introducción

La identificación y evaluación de la contaminación del suelo y cuerpos de agua, por la frecuente aplicación de agroquímicos en zonas agrícolas, debería de ser uno de los principales temas a considerar en las políticas de sustentabilidad ambiental. Así como también el desarrollo e implementación de alternativas de solución, para mejorar el estado actual del ambiente y no comprometer la calidad de vida de las generaciones futuras. Por ello, se requiere conocer los mecanismos de interacción de los agroquímicos con las matrices que los contienen y el efecto de factores físicos, químicos y biológicos en el transporte y destino ambiental de tales compuestos.

La atrazina (2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine) es un herbicida utilizado en zonas agrícolas de México (Villada-Canela, 2006, Hansen *et al.*, 2008); se asocia a riesgos para la salud (Van Leewen *et al.*, 1999) dado que se ha encontrado que llega a contaminar fuentes de abastecimiento de agua (Tappe *et al.*, 2002; Gilliom *et al.*, 2006; Hansen *et al.*, 2008).

La adsorción de atrazina se puede favorecer o inhibir por la influencia de diferentes componentes del suelo (Blume *et al.*, 2004; Ling *et al.*, 2005; González-Márquez y Hansen, 2009a) y tiende a

incrementar la intensidad con que se liga al suelo con el paso del tiempo (Mersie *et al.*, 1998; Gao *et al.*, 1998; Lesan y Bhandari, 2003). Asimismo, se ha reportado que la desorción de atrazina presenta histéresis dependiendo del tipo de suelo y concentración de materia orgánica (M.O.) (Ma *et al.*, 1993; Lesan y Bhandari, 2003). Las posibles causas de la histéresis pueden deberse a la incapacidad del plaguicida para alcanzar el equilibrio durante la adsorción o desorción (Altfelder *et al.*, 2000), interacciones irreversibles del herbicida con la materia orgánica o minerales arcillosos del suelo (Bhandari *et al.*, 1996) y al atrapamiento de moléculas adsorbidas en estructuras con meso y micro poros dentro de estructuras minerales y materia orgánica (Farrell y Reinhard, 1994; Weber *et al.*, 1998).

La concentración de sales en el suelo puede afectar la adsorción de plaguicidas, dependiendo de la composición y concentración de la sal y de las características del plaguicida y del suelo adsorbente (Alva y Singh, 1991; De Jonge y De Jonge, 1999; Clausen *et al.*, 2001; Kah, 2007). Clausen *et al.* (2001) reportó un incremento en la capacidad de adsorción de mesocrop y 2,4-D en caolinita con el aumento en la concentración de  $\text{CaCl}_2$ . Asimismo, Kah (2007) reporta resultados similares sobre la adsorción de 2,4-D y flupyrsulfuron-metil en suelos. Sin embargo, Hyun y Lee (2004) reportaron que el incremento en la concentración de  $\text{CaCl}_2$  disminuyó la adsorción de prosulfuron en un suelo con alta capacidad de intercambio catiónico.

La influencia positiva de las sales en la adsorción resulta en parte, debido a que los cationes que componen las sales sustituyen los protones de la superficie de los componentes del suelo, causando una ligera disminución en el pH y cambiando la carga neta de algunos plaguicidas hacia su forma neutra favoreciendo su adsorción (De Jonge y De Jonge, 1999). Las sales también ocasionan la compresión de la capa difusa del adsorbente, favoreciendo la formación de complejos entre cationes multivalentes en el suelo y plaguicidas como atrazina y glifosato (Laird *et al.*, 1992; De Jonge y De Jonge, 1999). La estabilidad de coloides también puede influenciar la adsorción de plaguicidas, ya que los coloides y materia orgánica tienden a aglomerarse e incrementar su masa específica con el aumento de la salinidad, logrando así favorecer la adsorción (De Jonge and De Jonge, 1999). Sin embargo, resultados reportados por González-Márquez y Hansen (2009b) indican que la adsorción de atrazina en materia orgánica (ácido húmico Aldrich) se inhibe con el incremento de la salinidad, aún cuando la masa específica del adsorbente aumenta.

El efecto de la concentración de sales en la adsorción de plaguicidas en suelos o componentes específicos del suelo no se puede generalizar, ya que las interacciones o mecanismos de adsorción

son complejos y dependen tanto de la naturaleza del plaguicida como del medio adsorbente. Es por ello que en la literatura se han reportado tanto efectos positivos como negativos en la adsorción de atrazina en suelos. En este trabajo se investiga el efecto del incremento de la concentración de sales de sodio y calcio en las cinéticas e isotermas de adsorción y desorción de atrazina en suelos agrícolas del noroeste y sureste de México.

### 5.3. Materiales y métodos

**Caracterización de suelos.** Se utilizaron cuatro muestras de suelo de parcelas agrícolas del noroeste y sureste del país. En la Tabla 9 se presentan las coordenadas de localización de las estaciones de muestreo, así como características físico químicas de las muestras de suelo. Las muestras de suelo de la estación I y II fueron caracterizadas por González-Márquez y Hansen (2009a) y la muestra IV por Guillén-Garcés *et al.* (2007). La muestra III se tomó durante el mes de marzo de 2007, el suelo se colectó de una parcela donde el principal cultivo sembrado era maíz. La muestra se tomó de los primeros 20 cm de la superficie del suelo con una barrenadora manual, obteniendo 2 kg de suelo que se colocaron en bolsas de plástico y bajo refrigeración en hielo durante el transporte al laboratorio. El suelo fue secado a temperatura ambiente, disgregado, tamizado (= 2 mm) y almacenado a 4°C. En el suelo se evaluó el pH (Eckert y Sims, 1995), conductividad eléctrica (C.E.) (Gartley, 1995),  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  (Griffin *et al.*, 1995), M.O. (ASTM, 2000), arena, limo y arcilla (ASTM, 1998); así como calcio a través de un kit Spectroquant® (Merck - Spectroquant, 2009) y sodio por ión selectivo (Instrulab 5771101). En la Tabla 9 se presentan los resultados de la caracterización de los suelos.

**Mineralización de atrazina.** La evaluación de la mineralización de atrazina se llevó a cabo acorde a la guía 307 de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE, 2002). A reactores de vidrio de 250 mL se le agregaron 50 g de suelo (base seca), humedecidos con agua MilliQ® para alcanzar 50% de la C.C., ya que el suelo no debe estar ni muy húmedo ni muy seco para mantener la aireación adecuada y el crecimiento óptimo de los microorganismos del suelo (USEPA, 2008), y 1 mg kg<sup>-1</sup> de suelo de atrazina con trazador radiactivo (3.688 kBq de <sup>14</sup>C por reactor). Los reactores, conteniendo frascos abiertos con 1 N NaOH, fueron tapados herméticamente e incubados a 30 ± 1°C. La mineralización de atrazina se refiere a la transformación de la molécula en CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> y se evaluó a través de la medición de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> capturado en la solución alcalina colocada en frascos dentro de cada reactor. Los frascos con solución alcalina fueron cambiados después de cada muestreo y el sistema fue monitoreado por más de cuatro meses. En cada muestreo se tomaron alícuotas de 1 ml de solución alcalina, mismas que fueron homogeneizadas con 9 ml de cóctel de centelleo (BSC® Amersham Biosciences). Las emisiones beta producidas por el

decaimiento radiactivo de  $^{14}\text{C}$  fueron cuantificadas en un contador de centelleo líquido (LS 6500 Beckman Coulter). Los coeficientes cinéticos de mineralización y la vida media de atrazina se calcularon considerando cinéticas de primer orden (ecuación 12).

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (12)$$

donde  $C$  es la concentración de atrazina,  $k$  es el coeficiente cinético de mineralización de atrazina y  $t$  es el tiempo. Las vidas medias de atrazina fueron calculados acorde a la ecuación 13.

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (13)$$

donde  $t_{1/2}$  es la vida media de atrazina.

**Adsorción de atrazina.** La evaluación de la adsorción de atrazina se llevó a cabo a salinidades, correspondientes a ~ 50% y ~ 200% de las concentraciones de sodio y calcio presentes en el suelo de la estación de muestreo I (Tabla 9), suelo muy fuertemente salino con C.E. de  $6.24 \text{ mS cm}^{-1}$  en la solución del suelo (González-Márquez y Hansen, 2009a) y a  $10 \text{ mM CaCl}_2$ , valor de referencia en la guía TG 106 (OCDE, 2000).

**Cinéticas de adsorción y desorción de atrazina.** Las cinéticas de adsorción y desorción de atrazina en suelo se evaluaron en recipientes de Teflon<sup>®</sup> de 50 mL a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . La reproducibilidad de los resultados se confirmó a través de la realización de 20% de duplicados experimentales. Para evaluar las cinéticas de adsorción en los suelos, se puso en contacto 2 g de suelo de las estaciones de muestreo II, III y IV y 9 mL de solución salina preparada con agua Milli-Q (obtenida a partir de un sistema Millipore<sup>®</sup>, Billerica, MA., resistividad de  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ), para obtener concentraciones de sodio y calcio correspondientes a ~ 50% y ~ 200% de las concentraciones presentes en la muestra de suelo de la estación de muestreo I (Tabla 10). La cinética de adsorción de atrazina en suelo de la estación de muestreo I se realizó utilizando una solución  $10 \text{ mM}$  de  $\text{CaCl}_2$  (OCDE 2000) y la cinética de desorción con agua Milli-Q; esto con el fin de simular el efecto de lavado de suelos, proceso comúnmente utilizado en la desalinización de suelos agrícolas, en la desorción del herbicida. Los recipientes se colocaron en un rotador (Cole Palmer modelo 7637) y se agitaron durante 20 hrs con el fin de hidratar y homogeneizar el suelo. Posteriormente, se agregó 1 mL de una solución de atrazina  $10 \text{ mg L}^{-1}$  a cada recipiente; la solución se preparó a partir de un estándar analítico de atrazina (grado cromatográfico; Chem service, West Chester, PA, USA) y atrazina marcada isotópicamente ( $334 \text{ Bq U-ring-}^{14}\text{C}$ , Sigma Chemical Company, St. Louis, MO, USA). La

concentración final de atrazina en los recipientes fue de 1 mg L<sup>-1</sup>. Se utilizó un recipiente adicional sin suelo para evaluar la adsorción en los recipientes de reacción y un recipiente sin trazador para cuantificar la radiactividad de fondo. Los recipientes se agitaron durante 1, 7, 15, 24, 48 y 72 h y posteriormente, se centrifugaron a 12 000 rpm durante 15 min. Se homogeneizó un mililitro de sobrenadante con 9 mL de cóctel de centelleo (BSC® Amersham Biosciences) y se cuantificaron las emisiones beta del <sup>14</sup>C-atrazina en un equipo de centelleo líquido (LS 6500 Beckman Coulter). La eficiencia del equipo fue del 96.5%, con base en el conteo de 10<sup>4</sup> decaimientos por minuto de un estándar de <sup>14</sup>C (Beckman Coulter, lote S312102).

La concentración de atrazina adsorbida se calculó con base en la diferencia entre la atrazina total aplicada y la concentración disuelta, cuantificada en el sobrenadante. La adsorción del herbicida en los recipientes fue despreciable. Las cinéticas de desorción de atrazina se evaluaron en suelos donde previamente el herbicida había alcanzado el equilibrio de adsorción, tiempo de agitación de 24 hrs. Se retiraron 8.8 ml de la solución salina con atrazina disuelta y se adicionó la misma cantidad de solución salina, sin atrazina, para los suelos de las estaciones de muestreo II, III y IV. Para el suelo de la estación de muestreo I se adicionó agua Milli-Q. Los recipientes se agitaron durante 1, 7, 15, 24, 48 y 72 h a 100 rpm, se centrifugaron y se evaluó la concentración de atrazina en el sobrenadante, como se mencionó anteriormente.

**Tabla 9** Coordenadas de estaciones de muestreo y características de los suelos

<b>Estación de muestreo</b>	<b>Coordenadas (Grados)</b>	<b>Na*</b> (mmol kg <sup>-1</sup> )	<b>Ca*</b> (mmol kg <sup>-1</sup> )	<b>pH</b>	<b>C.E. *</b> (mS cm <sup>-1</sup> )	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>M.O.</b> (%)	<b>Arena</b> (%)	<b>Limo</b> (%)	<b>Arcilla</b> (%)
I (Casa Blanca)	25.43067 O 108.41975 N	14.25	19.76	7.5**	6.24**	157.2**	13.0**	1.4**	11.8**	75.7**	12.5**
II (San Martín)	25.60887 O 108.31118 N	0.8	1.43	7.9**	0.43**	46.0**	11.0**	3.5**	12.8**	44.7**	42.5**
III (San Pedro)	25.54338 O 108.43837 N	0.4	0.5	7.5	0.40	26.0	2.0	1.2	0.6	74.4	25
IV (Tabasco)	17.81666 O 93.38333 N	0.13	0.42	6.4***	-	28.6***	1.0***	2.0***	49***	10***	41***

\* Relación suelo:agua 1:2 (v/v)

\*\* González-Márquez y Hansen (2009a)

\*\*\* Guillén-Garcés *et al.* (2007)

**Tabla 10** Concentraciones de sodio y calcio en soluciones utilizadas para tratar los suelos

Suelo	Solución	Na (mM)	Ca (mM)
I	Ia	-	10
	Ib	AM*	AM*
II	IIa	8.0	11.0
	IIb	38.7	57.5
	IIc	-	10
III	IIIa	9.1	13.9
	IIIb	39.9	60.5
	IIIc	-	10
IV	IVa	9.9	14.2
	IVb	40.7	60.7

\* AM = agua Milli-Q, sin adición de sodio y calcio

**Isotermas de adsorción y desorción.** El procedimiento para evaluar las isotermas de adsorción y desorción de atrazina en suelo fue similar al descrito para cinéticas de adsorción y desorción. Los experimentos se llevaron a cabo en recipientes de Teflon®, poniendo en contacto 2 g de suelo y 9 mL de solución salina, para obtener concentraciones de Na y Ca correspondientes a ~50% y ~200% de las concentraciones en el suelo de la estación de muestreo I. Asimismo, se evaluaron adicionalmente las isotermas de adsorción y desorción de atrazina en suelo de las estaciones de muestreo II y III, utilizando una solución 10 mM de CaCl<sub>2</sub> (OCDE, 2000).

Los recipientes se colocaron en un rotador (Cole Palmer modelo 7637) y se agitaron durante 20 hrs a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Posteriormente, se agregó 1 mL de una solución con diferentes concentraciones de atrazina a cada recipiente; la solución se preparó a partir de un estándar analítico de atrazina (grado cromatográfico; Chem service, West Chester, PA, USA) y atrazina marcada isotópicamente ( $334 \text{ Bq U-ring-}^{14}\text{C}$ , Sigma Chemical Company, St. Louis, MO, USA). El volumen final fue de 10 mL y las concentraciones de atrazina en los recipientes fue de 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 y  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Los recipientes se agitaron durante 24 hrs a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción del herbicida en las muestras de suelo y previamente evaluado en los experimentos de cinéticas de adsorción. Los recipientes se centrifugaron a 12 000 rpm durante 15 min y se removieron 8.8 ml del sobrenadante para evaluar la concentración de atrazina.

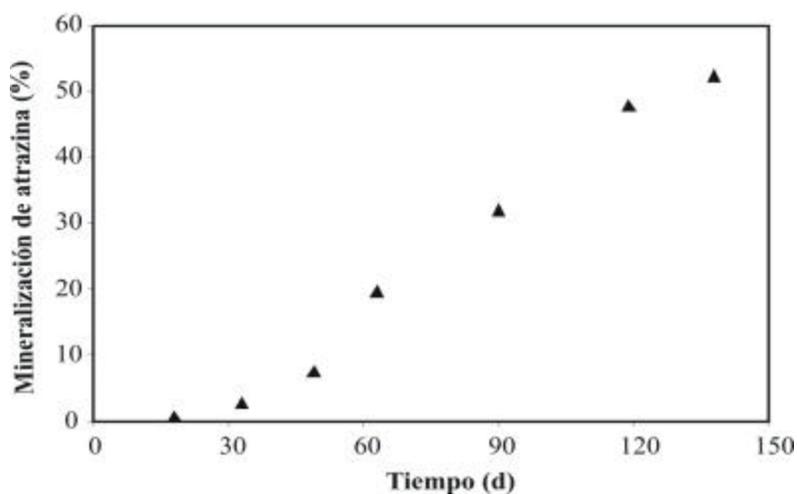
Posteriormente, se les adicionó a los recipientes el mismo volumen removido de solución salina y se agitaron durante 24 h, se centrifugaron y se evaluó la concentración de atrazina en el sobrenadante. Para evaluar la adsorción y desorción de atrazina se midió la concentración de atrazina en los sobrenadantes, como se mencionó en la sección anterior.

***Determinación del efecto de la concentración de sales en la adsorción y desorción de atrazina.*** El efecto de la salinidad en la adsorción y desorción de atrazina fue determinado como se describió anteriormente, bajo condiciones de salinidad correspondientes a ~50% y ~200% de las concentraciones de sodio y calcio presentes en el suelo de la estación de muestreo I y a 10 mM  $\text{CaCl}_2$ , valor de referencia en la guía TG 106 (OCDE, 2000). Las diferencias en los porcentajes de adsorción y desorción considerando el rango completo de concentraciones iniciales del herbicida utilizadas para evaluar las isothermas de adsorción y desorción, fueron evaluadas por análisis de varianza y pruebas t-student.

#### 5.4. Resultados y discusión

***Caracterización de suelos.*** Los resultados de la caracterización de las muestras de suelo se presentan en la Tabla 9. La textura de los suelos es principalmente limosa y arcillosa y el pH varía entre 6.4 y 7.9. El contenido de M.O. está en el rango de 1.2 a 3.5%, valores típicos para suelos minerales (Tinsley, 2004).

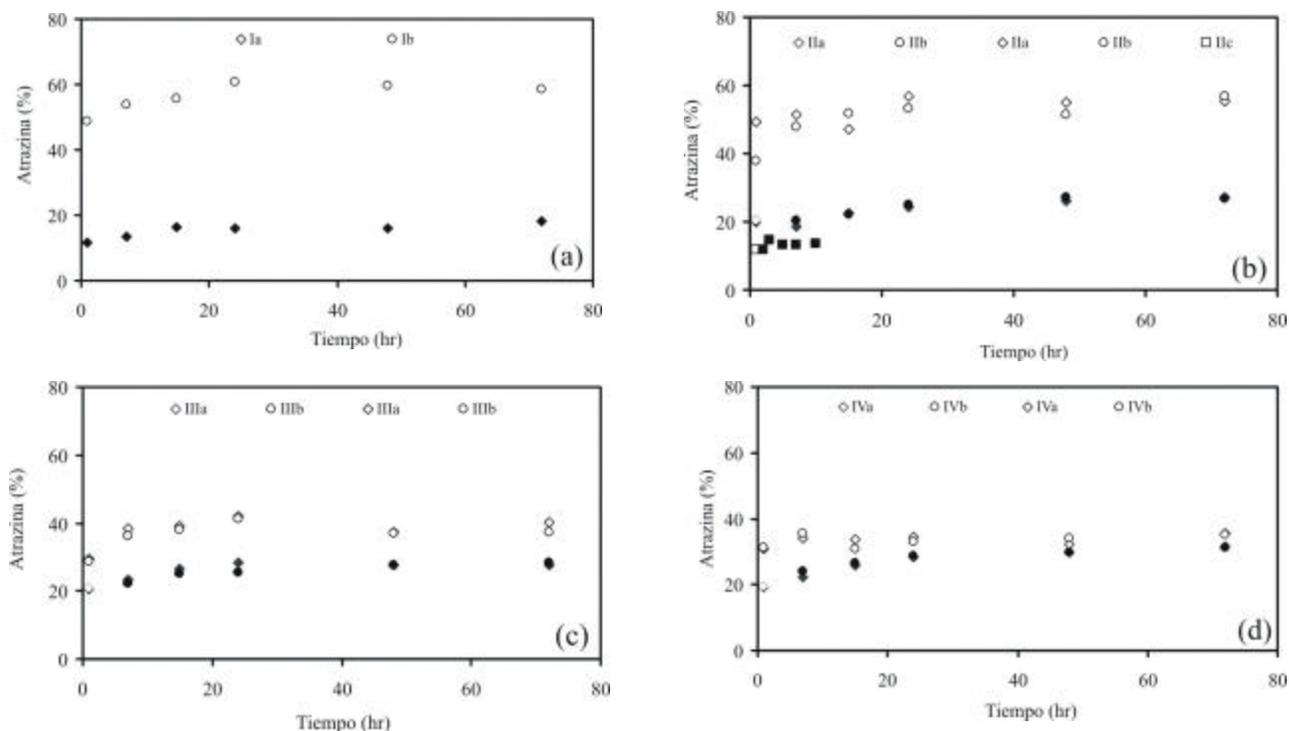
***Cinéticas de mineralización.*** La cinética de mineralización de atrazina en la muestra de suelo de la estación de muestreo III, se presenta en la Figura 21. Se mineralizó más del 50% del herbicida en 138 d. La vida media de atrazina, considerando cinéticas de primer orden, fue de 117.5 d. El coeficiente cinético de mineralización de atrazina fue de  $-0.0059 \text{ d}^{-1}$  y el coeficiente de ajuste (r) fue 0.97. La vida media de atrazina en la muestra de suelo fue corta comparada con las vidas medias en los suelos de las estaciones de muestreo I (9.0 años) y II (7.3 años), presentadas en el capítulo 3; y alta, respecto a la vida media de atrazina reportada por Guillén-Garcés *et al.* (2007) para el suelo de la estación de muestreo IV (1 d).



**Figura 21** Cinética de mineralización de atrazina en suelo de la estación de muestreo III

**Cinéticas de adsorción y desorción.** El tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción y desorción de atrazina en las muestras de suelo fue = 24 h (Figura 22). El incremento de la concentración de sodio (8mM), con calcio como electrolito de referencia (10 mM), afectó el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción de atrazina, el cual fue menor a 24 h, y aumentó la capacidad de adsorción del suelo (Figura 22b). Sin embargo, el incremento de la concentración de sodio (39 mM) y calcio (58 mM) no afectó el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción y desorción de atrazina en los suelos ( $P=0.05$ ), ni las capacidades de adsorción, con respecto a la condición anterior (Figura 22b, c, d). La inhibición de las cinéticas de adsorción puede ser atribuida a la presencia de sodio, que afectó la conformación de la M.O. del suelo al dispersarla y favorecer su disolución, originando una mayor cantidad de sitios de adsorción en las arcillas (adsorbente principal) y una menor disponibilidad de los sitios comparado con los de M.O. (ver capítulo 4).

El suelo de la estación de muestreo I (Figura 22a), tras una etapa de desorción, presentó la mayor desorción de atrazina (60.0% de atrazina desorbida respecto a la concentración de atrazina adsorbida en los experimentos de adsorción), mientras que el suelo de la estación de muestreo IV (Figura 22d) desorbió la menor cantidad del herbicida, 35.0%. La mayor desorción de atrazina puede deberse a que la cinética de desorción se llevó a cabo con agua milli-Q, lo que pudo haber favorecido la solubilización de atrazina ligada a M.O. (Schaumann 2000; González-Márquez y Hansen, 2009b), incrementando la concentración del herbicida en la solución.



**Figura 22** Cinéticas de adsorción (símbolos con relleno) y desorción (símbolos sin relleno) de atrazina en suelos tratados con diferentes soluciones salinas (Tabla 10)

**Isotermas de adsorción y desorción.** Las isotermas de adsorción y desorción de atrazina en suelo se presentan en la Figura 23. Los datos experimentales fueron ajustados al modelo de adsorción de Freundlich (ecuación 14):

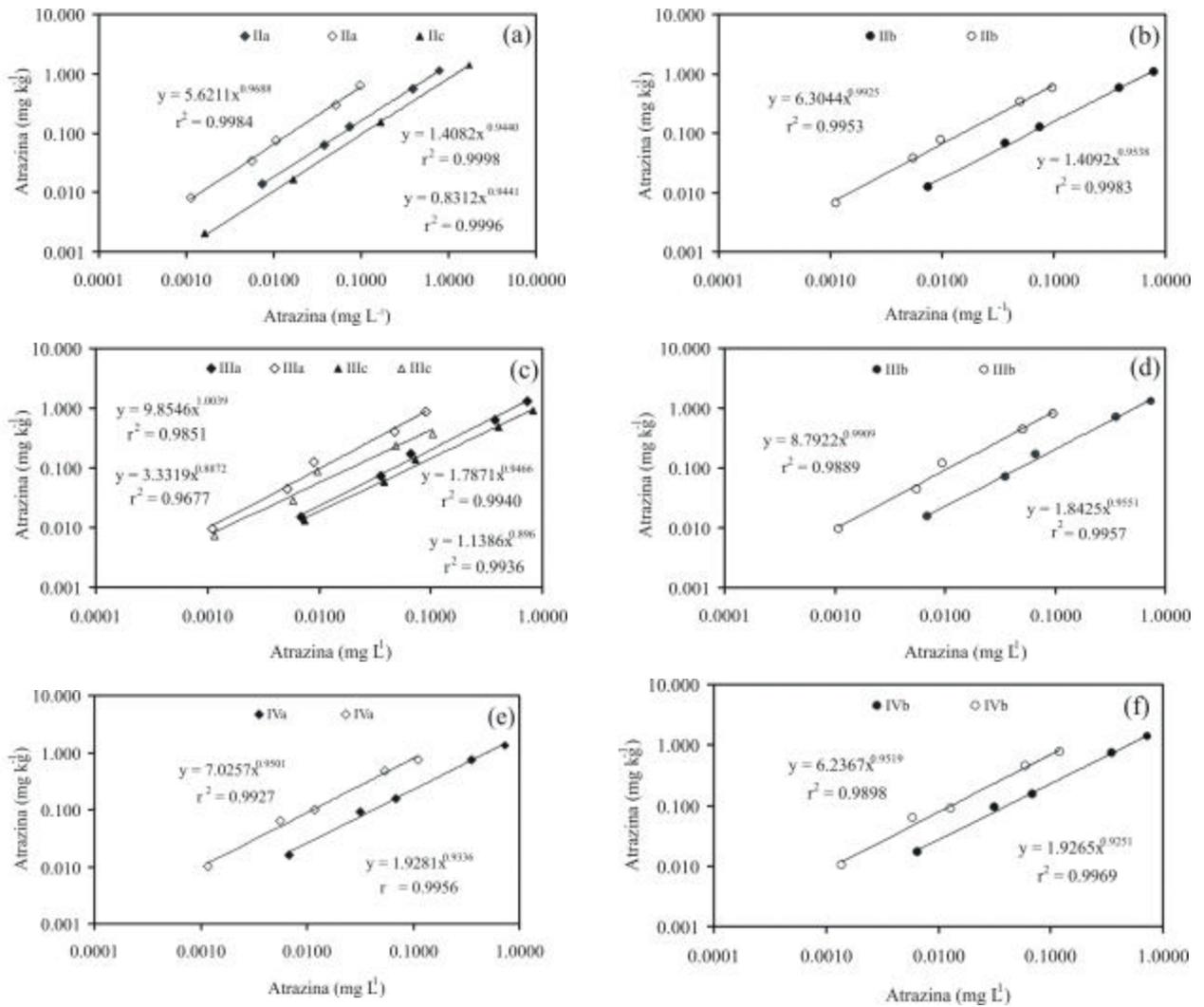
$$C_s = K_f C_e^n \quad (14)$$

donde  $C_s$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) es la concentración de atrazina adsorbida al suelo,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) es la concentración del herbicida en la solución acuosa,  $K_f$  ( $\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \text{kg}^{-1}$ ) es la capacidad de adsorción y  $n$  es un parámetro relacionado a la curvatura de la isoterma que indica la heterogeneidad de los sitios de adsorción. En adelante,  $K_f$  y  $n$  indicarán parámetros de adsorción y  $K_{fd}$  y  $n_d$  se referirán a parámetros de desorción. Los valores de  $K_f$  y  $K_{fd}$  de los suelos estudiados se presentan en la Tabla 11; los valores de  $K_f$  son acorde a valores reportados en la literatura para suelos agrícolas (Socias-Viciano *et al.*, 1999; Coquet, 2003; Drori *et al.*, 2005) e indican una adsorción baja respecto a la capacidad de adsorción de plaguicidas que se adsorben fuertemente, tales como glifosato (Mamy y Barriuso, 2005) y DDT (Lalah *et al.*, 2009). Los porcentajes promedio de atrazina adsorbida estuvieron entre 23 y 32%, considerando el rango completo de concentraciones iniciales del herbicida utilizadas para evaluar las isotermas de adsorción (Tabla 11). Las isotermas de adsorción

fueron no lineales, valores de  $n$  entre 0.9251 y 0.9551, con curvaturas cóncavas a la abscisa, indicando que la adsorción del herbicida se desfavorece al incrementar su concentración inicial en la solución.

El incremento de la concentración de sodio (8mM) con calcio como electrolito de referencia (10mM), favoreció la capacidad de adsorción e inhibió la desorción de los suelos (Figura 23 y Tabla 11). El incremento de la concentración de sodio favoreció la capacidad de adsorción de atrazina en el suelo II y III (Figura 23a y Figura 23c), un 27 y 60%, respectivamente. Resultados similares han sido reportados por Li *et al.* (2006), quienes investigaron el efecto de potasio y calcio en la adsorción de atrazina en K- y Ca-esmectita. La adsorción del herbicida en K-esmectita se favoreció al incrementar la concentración de KCl en la solución del suelo, mientras que la adsorción en Ca-esmectita permaneció casi constante a diferentes concentraciones de  $\text{CaCl}_2$ . Se concluyó que la formación de cuasicristales mejor ordenados y la reducción de la distancia entre las intercapas de la arcilla, debida al incremento de la concentración de KCl, facilitó la intercalación de atrazina y, por lo tanto, su adsorción. En este estudio, el incremento de la concentración de sodio pudo haber tenido un efecto similar sobre la adsorción de atrazina en la parte inorgánica de los suelos. Así también, la compresión de la capa difusa de los componentes del suelo pudo haber favorecido la formación de complejos entre cationes multivalentes y atrazina (Laird *et al.*, 1992).

El incremento de la concentración de sodio y calcio para alcanzar concentraciones correspondientes a ~50% y ~200% de las concentraciones presentes en el suelo de la estación de muestreo I no afectó significativamente ( $P=0.05$ ) la adsorción de atrazina. Sin embargo, sí se presentaron pequeñas diferencias en la capacidad de desorción de los suelos con el incremento de la salinidad (Figura 23a,b,c,d,e,f). Los porcentajes promedio de atrazina desorbida estuvieron entre 34 y 44%, considerando el rango completo de concentraciones del herbicida inicialmente adsorbido. Los suelos que adsorbieron más atrazina (III y IV) fueron los que presentaron menor capacidad de desorción del herbicida (Figura 23c,d,e,f y Tabla 11). En los experimentos de adsorción y desorción no se utilizaron suelos esterilizados con el fin de no afectar la estructura de los componentes del suelo y alterar su capacidad de interacción con el herbicida. Las diferencias presentadas en la capacidad de adsorción entre los suelos no fueron significativas ( $P=0.05$ ), aún cuando los suelos de las estaciones de muestreo III y IV presentaron cinéticas de mineralización ~ 23 y 2654 veces más rápidas, respectivamente, que el suelo de la estación de muestreo II (ver capítulo 3). Por lo cual, se puede decir que la mineralización del herbicida no influyó en los resultados de adsorción y desorción de atrazina.



**Figura 23** Isotermas de adsorción (símbolos con relleno) y desorción (símbolos sin relleno) de atrazina en suelos tratados con diferentes soluciones salinas (Tabla 10)

El coeficiente de histéresis,  $H$ , de la desorción de atrazina, fue calculado acorde a la ecuación 15 (Barriuso *et al.*, 1994):

$$H = \frac{n_d}{n} \quad (15)$$

donde  $n$  y  $n_d$  son los parámetros de la ecuación de Freundlich, de las isotermas de adsorción y desorción, respectivamente. En la Tabla 11 se presentan los valores de  $H$  de las isotermas de adsorción y desorción de atrazina en los suelos estudiados. Tras una etapa de desorción los valores de  $H$  fueron cercanos a 1, indicando que la histéresis es mínima (Tang *et al.*, 2009). Mientras que en el suelo III, tras una segunda etapa de desorción (con la solución IIIc), el valor de  $H$  fue  $< 1$ ,

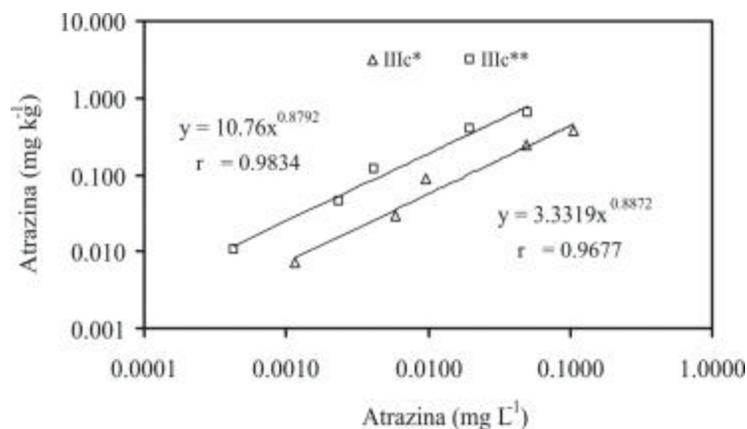
indicando que la tasa de desorción es menor que la de adsorción y por lo tanto se presenta histéresis (Pusino *et al.*, 2004).

**Tabla 11** Coeficientes de adsorción, desorción y coeficiente de histéresis

Suelo	Solución salina	Adsorción			Desorción			<i>H</i>
		$K_f$ ( $\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \text{kg}^{-1}$ )	<i>n</i>	$r^2$	$K_{fd}$ ( $\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \text{kg}^{-1}$ )	$n_d$	$r^2$	
II	IIa	1.4082	0.9440	0.9998	5.6211	0.9688	0.9984	1.0263
	IIb	1.4092	0.9538	0.9983	6.3044	0.9925	0.9953	1.0406
	IIc	0.8312	0.9441	0.9996	-	-	-	-
III	IIIa	1.7871	0.9466	0.9940	9.8546	1.0039	0.9851	1.0605
	IIIb	1.8425	0.9551	0.9957	8.7922	0.9909	0.9879	1.0343
	IIIc	1.1386	0.896	0.9936	3.3319	0.8872	0.9677	0.9901
	IIIc	-	-	-	10.76*	0.8792*	0.9834*	0.9813*
IV	IVa	1.9281	0.9336	0.9956	7.2044	0.9580	0.9916	1.0261
	IVb	1.9265	0.9251	0.9969	6.2367	0.9519	0.9898	1.0290

\*% Na y Ca respecto a las concentraciones presentes en suelo de estación de muestreo I. \*segunda etapa de desorción

La desorción se evaluó sólo en una etapa en la mayoría de los suelos y es por ello que los resultados presentan poca histéresis. Sin embargo, a medida que los contaminantes (atrazina) son removidos del suelo la desorción se hace más difícil, incrementando la histéresis del proceso de desorción, Figura 24 (Farrell y Reinhard, 1994; Pignatello y Xing, 1996; Yang *et al.*, 2009).



**Figura 24** Isotermas de desorción de atrazina en suelo de la estación de muestreo III, tratado con 10 mM CaCl<sub>2</sub>. \*una etapa de desorción; \*\*dos etapas de desorción

### 5.5. Conclusiones

El incremento de la concentración de sodio y calcio, para alcanzar concentraciones correspondientes a ~ 200% de las concentraciones presentes en un suelo muy fuertemente salino, no afectó el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción y desorción de atrazina en los suelos estudiados. Sin embargo, a baja salinidad el incremento de la concentración de sodio disminuyó el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción. Asimismo, el incremento de la concentración de sodio favoreció la capacidad de adsorción de los suelos, comparando con experimentos realizados acorde a la guía TG 106 recomendada por la OCDE, donde se recomienda el uso de 0.01 mM CaCl<sub>2</sub> como electrolito para llevar a cabo los experimentos de adsorción.

La adsorción y desorción son procesos esenciales en la predicción del destino ambiental de plaguicidas en suelos, por lo que los resultados de este trabajo pueden contribuir a formular escenarios más realistas sobre la lixiviación de atrazina en suelos agrícolas que están siendo afectados por la salinización.

## 6 Conclusiones

Una práctica común para estimar el transporte y destino de plaguicidas en suelo y agua es el uso de modelos de transporte e índices de lixiviación. Cuando no se cuenta con información experimental de la capacidad de adsorción y degradación de plaguicidas en los suelos de las zonas a evaluar, tales modelos se alimentan con datos reportados en la literatura. Sin embargo, como se puede observar en los resultados reportados en este trabajo, los procesos de adsorción y degradación de atrazina son afectados por la concentración de algunos componentes del suelo ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , sales, contenido de arcilla, profundidad del suelo y M.O.). Es por ello que se deberían desarrollar modelos conceptuales y matemáticos que relacionen el efecto de tales componentes con los procesos físicos, químicos y biológicos involucrados en el transporte y destino de plaguicidas en suelo, para hacer mejores estimaciones de su destino ambiental; así como del riesgo de contaminar los cuerpos de agua.

La mineralización de atrazina en los suelos del Distrito de Riego 063, Guasave, Sinaloa, fue lenta, con una vida media promedio entre 0.8 y 25 años, clasificando a este herbicida como persistente en 95% de las muestras de suelo y permanente en el resto. Esto indica que los suelos tienen microorganismos poco adaptados a la atrazina, ya sea por no haber aplicación reciente del herbicida en los suelos o por la presencia de parámetros que inhiben su mineralización como amonio y materia orgánica, elevado pH y sales.

En perfiles de suelo la adsorción de atrazina presentó una tendencia a disminuir respecto a la profundidad y una correlación positiva con la concentración de la materia orgánica. Esto indica que la movilidad de atrazina aumenta con la profundidad del suelo, ya que a mayor profundidad la adsorción de atrazina disminuye, debido a que hay menor cantidad de materia orgánica en el suelo. Los resultados obtenidos tienen implicaciones importantes para el riesgo de contaminar el agua subterránea en zonas donde se aplican herbicidas como la atrazina, ya que las actividades que aumentan las concentraciones de sales, nutrientes y alcalinidad en el suelo, afectan de manera indirecta la capacidad de los suelos para adsorber atrazina y su persistencia.

Dada la relación positiva entre la adsorción de atrazina y la concentración de M.O. en el suelo, se evaluó el efecto de la salinidad en la morfología y composición de un ácido húmico comercial; encontrando que el efecto de la salinidad en la morfología del ácido húmico se pudo evaluar de manera exitosa a través de la aplicación de técnicas sencillas de preparación de las muestras (Absorción y depositación de ácido húmico en placas de silicio y en mallas para TEM) y análisis

con microscopía de transmisión de electrones y microscopía de fuerza atómica. Los resultados muestran que el AHAP está constituido principalmente por la interconexión de partículas esféricas de ~ 35 nm de diámetro, que forman estructuras amorfas. En experimentos con AHAP, se encontró que el incremento de la concentración de sales de Na y Ca favorece la aglomeración de la materia orgánica. El incremento de la salinidad y del pH ocasionaron la compresión de la capa difusa y la desprotonación de los grupos carboxílicos y fenólicos de la materia orgánica, favoreciendo su interacción con las especies catiónicas de las sales. Esta mayor interacción se refleja en el incremento de la aglomeración de la materia orgánica, debido principalmente a la formación de complejos con Ca. La formación de complejos entre el AHAP y los iones de Na y Ca originó partículas de mayor tamaño; así como estructuras más densas del AHAP, y por lo tanto, se puede esperar la formación de áreas superficiales más pequeñas y menor cantidad de sitios disponibles para la adsorción de atrazina. La salinidad ocasionó la aglomeración del AHAP e inhibió la adsorción de atrazina en el AHAP, al ocluir los sitios disponibles para la adsorción del herbicida.

Se evaluaron cinéticas e isothermas de adsorción y desorción de atrazina en suelos agrícolas con el fin de evaluar si también en suelo se inhibe la adsorción de atrazina, como en el caso de M.O., con el incremento de la concentración de sales. Se encontró un efecto inverso al presentado en M.O., la adsorción de atrazina fue mayor al aumentar la salinidad; mientras que la desorción del herbicida fue inhibida. Asimismo, el incremento de la concentración de sales aumentó el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción de atrazina. Por lo que se puede concluir que la M.O. no es el único, ni el principal adsorbente de atrazina en los suelos. Al comparar los coeficientes de adsorción evaluados a acorde a guías internacionales, donde se especifica el uso de electrolitos (sales) de referencia (0.01 mM  $\text{CaCl}_2$ ) en la solución del suelo, con coeficientes de adsorción evaluados a concentraciones de sales diferentes se observa la importancia de éste factor. El uso de los resultados obtenidos con estas guías puede ser una limitante cuando los resultados se utilizan para predecir el comportamiento de plaguicidas en suelos, particularmente cuando los suelo presentan diferentes grados de salinidad.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que el efecto de la concentración de sales en la adsorción de atrazina en suelos o componentes específicos del suelo es complejo, y depende tanto de la naturaleza del medio adsorbente como del tipo de sales involucradas. Por lo que al considerar el efecto de la salinización en la adsorción, desorción y mineralización de atrazina, se podrán formular escenarios más realistas sobre la lixiviación de este herbicida en suelos agrícolas.

## Referencias

- Abdelhafid, R., Houot, S. y Barriuso, E. (2000). How increasing availabilities of carbon and nitrogen affect atrazine behavior in soils. *Biology and Fertility of Soils*, 30; 333-340
- Accinelli, C., Dinelli, G., Vicari, A. y Catizone, P. (2001). Atrazine and metolachlor degradation in subsoils. *Biology and Fertility of Soils*, 33; 495-500
- Aiken, G.R. (1985). Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. En: Faithfull, N.T., *Methods in Agricultural Chemical Analysis: A Practical Handbook*. Cambridge, MA, USA, CABI Publishing, 2003; p 68
- Alexander, M. (1994). *Biodegradation and remediation*. 2<sup>nd</sup> Edition. Academia Press. San Diego California, USA; 453p
- Altfelder, S., Streck, T. y Richter, J. (2000). Nonsingular sorption of organic compounds in soil: the role of slow kinetics. *Journal of Environmental Quality*, 29; 917-925
- Alva, A.K. y Singh, M. (1991). Sorption desorption of herbicides in soil as influenced by electrolyte cations and ionic strength *Journal of Environmental Science and Health. Part B*, 26; 147-163
- Alvarez-Puebla, R.A. y Garrido, J.J. (2005). Effect of pH on the aggregation of a gray humic acid in colloidal and solid states. *Chemosphere*. 59: 659-667
- American Society for Testing and Materials, ASTM (1998). D42-63 Standard test method for particle-size analysis of soils: West Conshohocken, PA, USA, *American Society for Testing and Materials*; 1-8
- American Society for Testing and Materials, ASTM (2000). D2974-00 Standard test methods for moisture, ash, and organic matter or peat and other organic soils. En *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.08. Philadelphia, PA, USA; 31-33
- ATSDR, Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (2004). Atrazina. Disponible en: [http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts153.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts153.html)
- Baalousha, M., Motelica-Heino, M. y Galaup, S. (2005). Supramolecular Structure of Humic Acids by TEM with Improved Sample Preparation and Staining. *Microscopy Research and Technique*, 66; 299-306
- Balnois, E., Wilkinson, K.J. y Lead J.R., y Buffle, J. (1999). Atomic force microscopy of humic substances: effects of pH and ionic strength, *Environ. Sci. Technol.* 33, 3911–3917.
- Balnois, E. y Wilkinson, K.J. (2002). Sample preparation techniques for the observation of environmental biopolymers by atomic force microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 207; 229-242

- Barbash, J. y Resek E.A. (1997). Pesticides in groundwater: distribution, trends, and governing factors. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida; 590p
- Barceló, D. y Hennion, M.C. (1997). Pesticides and their degradation products in water. Elsevier Science. Amsterdam, The Netherlands; 556p
- Barriuso, E. y Calvet, R. (1992). Soil type and herbicides adsorption. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 46; 117p
- Barriuso, E., Feller, C., Calvet, R. y Cerri, C. (1992). Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two brazilian Oxisols. *Geoderma*, 53; 155-167
- Barriuso, E., Laird, D.A., Koskinen, W.C. y Dowdy, R.H. (1994). Atrazine desorption from smectites. *Soil Science Society of America Journal*, 58; 1632-1638
- Ben-Hur, M., Letey, J., Farmer, W.J., Williams, C.F. y Nelson S.D. (2003). Soluble and solid organic matter effects on atrazine adsorption in cultivated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 67 (4); 1140–1146
- Berthouex, P.M. y Brown, L.C. (2002). Statistics for environmental engineers. 2<sup>nd</sup> Edition. Lewis Publishers. Boca Raton London New York, Washington, D.C.
- Beulke, S. y Brown, C.D. (2001). Evaluation of methods to derive pesticide degradation parameters for regulatory modeling. *Biology and Fertility of Soils*, 33; 558-564
- Bhandari, A., Novak, J.T. y Berry, D.F. (1996). Binding of 4-monochlorophenol to soil. *Environmental Science & Technology*, 30; 2305-2311
- Biggar, J.W. y Nielson, D.R. (1962). Miscible displacement: II Behavior of tracers. Citado en: Honeycutt, R.C y Schabacker, D.J. (1994). Mechanisms of pesticide movement into ground water. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida; 208p
- Blume, E., Bischoff, M., Moorman, T.B. y Turco, R.F. (2004). Degradation and binding of atrazine in surface and subsurface soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52; 7382-7388
- Braida, W.J., White, J.C., Ferrandino, F.J. y Pignatello, J.J. (2001). Effect of Solute Concentration on Sorption of Polyaromatic Hydrocarbons in Soil: Uptake Rates. *Environmental Science & Technology*, 35 (13); 2765-2772
- Brodkin, M.A., Madhoun, H., Rameswaran, M. y Vatnick, I. (2007). Atrazine is an immune disruptor in adult northern leopard frogs (*Rana pipiens*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26; 80-84
- Calvet, R., Barriuso, E. y Dubus, I.G. 2007. Application of two surface complexation models to the adsorption of weak organic acids by soil: an additive approach. *European Journal of Soil Science*, 58; 609-624

- Celano, G., Smejkalová, D., Spaccini, R. y Piccolo, A. (2008). Interactions of three s-triazines with humic acids of different structure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56; 7360-7366
- Cepeda, J.M. (1999). Química de suelos. Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro. Coahuila, México
- Chappell, M.A., Laird, D.A., Thompson, M.L., Hui L., Teppen, B.J., Aggarwal, V., Johnston, C.T. y Boyd S.A. (2005). Influence of smectite hydration and swelling on atrazine sorption behavior. *Environmental Science & Technology*, 39 (9); 3150-3156
- Chiou, C.T., Peters, L.J. y Freed, V.H. (1979). A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science*, 206 (Issue 4420); 831-832
- Chiou, C.T., Porter, P.E. y Schmedding, D.W. (1983). Partition equilibria of non-ionic organic compounds between soil organic-matter and water. *Environmental Science & Technology*, 17; 227-231
- Clausen, L., Fabricius, I. y Madsen, L. (2001). Adsorption of pesticides onto quartz, calcite, kaolinite, and alpha-alumina. *Journal of Environmental Quality*, 30; 846-857
- Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E. (1990). Carbonyl Compounds. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd ed.; Academic Press: San Diego, CA; p 318. Citado en: Papageorgiou, S.K., Kouvelos, E.P., Favvas, E.P., Sapalidis, A.A., Romanos, G.E., y Katsaros, F.K. 2010. Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 345; 469-473
- Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas, CICOPLAFEST, (2004). Catálogo de plaguicidas. <http://www.cofepris.gob.mx/cis/tramites/infpynv/InfRegPlagNutVeg.htm>, acceso libre, consulta: 26 de mayo de 2008
- Comisión Nacional del Agua, CNA (1999a). Superficies regadas y volúmenes de agua distribuidos en los distritos de riego. Año agrícola 1997-1998, <http://www.conagua.gob.mx/SINA/>, acceso libre, consulta: 8 de mayo de 2007
- Comisión Nacional del Agua, CNA (1999b). Estadísticas agrícolas de los distritos de riego. Año agrícola 1997-1998 <http://www.conagua.gob.mx/SINA/>, acceso, libre, consulta: 7 de mayo de 2007
- Comisión Nacional del Agua, CNA (2000<sup>a</sup>). Superficies regadas y volúmenes de agua distribuidos en los distritos de riego. Año agrícola 1998-1999, <http://www.conagua.gob.mx/SINA/>, acceso libre, consulta: 7 de mayo de 2007
- Comisión Nacional del Agua, CNA (2000b). Estadísticas agrícolas de los distritos de riego. Año agrícola 1998-1999, <http://www.conagua.gob.mx/SINA/>, acceso libre, consulta: 7 de mayo de 2007

- Comisión Nacional del Agua, CNA (2001a). Superficies regadas y volúmenes de agua distribuidos en los distritos de riego. Año agrícola 1999-2000, <http://www.conagua.gob.mx/SINA/>, acceso libre, consulta: 7 de mayo de 2007
- Comisión Nacional del Agua, CNA (2001b). Estadísticas agrícolas de los distritos de riego. Año agrícola 1999-2000, <http://www.conagua.gob.mx/SINA/>, acceso libre, consulta: 7 de mayo de 2007
- Comisión Nacional del Agua, CNA (2002a). Superficies regadas y volúmenes de agua distribuidos en los distritos de riego. Año agrícola 2000-2001, <http://www.conagua.gob.mx/SINA/>, acceso libre, consulta: 7 de mayo de 2007
- Comisión Nacional del Agua, CNA (2002b). Estadísticas agrícolas de los distritos de riego. Año agrícola 2000-2001, <http://www.conagua.gob.mx/SINA/>, acceso libre, consulta: 7 de mayo de 2007
- Comisión Nacional del Agua, CNA (2002c). Determinación de la disponibilidad de agua en el acuífero Río Sinaloa, Estado de Sinaloa. Subdirección General Técnica, Gerencia de Aguas Subterráneas, Subgerencia de Evaluación y Modelación Hidrogeológica, [http://www.cna.gob.mx/eCNA/espaniol/Programas/Subdirecciones/HTML-GAS/disp\\_gas/pdf\\_docs/Rio%20Sinaloa.pdf](http://www.cna.gob.mx/eCNA/espaniol/Programas/Subdirecciones/HTML-GAS/disp_gas/pdf_docs/Rio%20Sinaloa.pdf), acceso libre, consulta: 7 de mayo de 2007
- Comisión Nacional del Agua, CONAGUA (2007a). Estadísticas del agua en México, Edición 2007, México, D.F.; p.65
- Comisión Nacional del Agua, CONAGUA (2007b). Evaluación de resultados del programa de rehabilitación y modernización de distritos de riego del ejercicio fiscal 2006, sujeto a reglas de operación vigentes a cargo de la Comisión Nacional del Agua
- Comisión Nacional del Agua-Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, CNA-IMTA (2001). Sistema de información hidroagrícola de distritos de riego (SINHDR), versión 2.2. Base de datos: Coordinación de Tecnología de Riego y Drenaje. Jiutepec, Morelos, México
- Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad-Instituto Nacional de Investigaciones Forestales y Agropecuarias, CONABIO-INIFAP (1995). Mapa edafológico. Escala 1:250,000. México, <http://conabioweb.conabio.gob.mx/metacarto/metadatos.pl>, acceso libre, consulta: 11 de junio de 2007
- Conte, P. y Piccolo, A. (1999). Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules. *Environmental Science & Technology*, 33 (10); 1682-1690
- Coquet, Y. (2003). Sorption of pesticides atrazine, isoproturon, and metamitron in the vadose zone. *Vadose Zone Journal*, 2; 40-51

- Crawford, J.J., Trainab, S.J. y Tuovinenc, O.H. (2000). Bacterial Degradation of Atrazine in Redox Potential Gradients in Fixed-Film Sand Columns. *Soil Science Society of America Journal*, 64 (3); 624-634
- De Jonge H. y De Jonge, L.W. (1999). Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. *Chemosphere*, 39; 753-763
- Dehghani, M., Nasserri, S., Amin, S., Naddafi, K., Taghavi, M., Yunosian, M. y Maleki, N. (2005). Atrazine adsorption desorption behavior in darehasaluie kavar corn field soil in fars province of Iran. *Iranian Journal of Environmental Health, Science and Engineering*, 2 (4); 221-228
- Derjaguin, B. V. and Landau, L. D. (1941) Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim. URSS*, 14, 733-762. Citado en: Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X. y Williams, R.A. Particle deposition and aggregation. Measurement, modelling and simulation. Butterworth-Heinemann. Woburn, MA. 441p
- Devitt, E.C. y Wiesner, M.R. (1998). Dialysis Investigations of Atrazine-Organic Matter Interactions and the Role of a Divalent Metal. *Environmental Science & Technology*, 32; 232-237
- Distrito de Riego 063, Guasave, Sinaloa,  
<http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/INFORMEDR0632007.pdf>, acceso libre, consulta: 27 de marzo de 2008
- Dorado, J., Tinoco, P. y Almendros, G. (2003). Soil parameters related with the sorption of 2,4-D and atrazine. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34; 1119-1133
- Drori, Y., Izenshtat, Z. y Chefetz, B. (2005). Sorption-desorption behavior of atrazine in soils irrigated with reclaimed wastewater. *Soil Science Society of America Journal*, 69; 1703-1710
- Druliner, A.D. (1989). Overview of the relations of nonpoint-source agricultural chemical contamination to local hydrogeologic, soil, land-use, and hydrochemical characteristics of the High Plains Aquifer of Nebraska. Citado en: Barbash, J. y Resek E.A., (ed.). 1997. Pesticides in groundwater: distribution, trends, and governing factors. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida. 590p
- Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X. y Williams, R.A. (1995). Particle Deposition and Aggregation. Measurement, Modelling and Simulation. Butterworth-Heinemann, Woburn, MA; 441p
- Eckert, D. y Sims J.T. (1995). Recommended soil pH and lime requirement tests. Recommended soil testing procedures for the Northeastern United States, 2<sup>nd</sup> Edition. Northeastern Regional Publication No. 493, <http://ag.udel.edu/extension/agnr/soiltesting.htm>, acceso libre, consulta: 5 de febrero de 2007

- Farrell, J. y Reinhard, M. (1994). Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 2. Kinetics. *Environmental Science & Technology*, 28; 63-72
- FORum for the Co-ordination of pesticide fate models and their Use, FOCUS (2006). Guidance document on estimating persistence and degradation kinetics from environmental fate studies on pesticides in EU registration, <http://focus.jrc.ec.europa.eu/dk/docs/finalreportFOCDegKin04June06linked.pdf>, acceso libre, consulta: 9 de noviembre de 2007
- Freeze, R.A. y Cherry J.A. (1979). Groundwater. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Galindo-Reyes, G., Villagrana, C. y Lazcano-Alvarez, G. (1999). Environmental conditions and pesticide pollution of two coastal ecosystems in the Gulf of California, Mexico. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 44; 280-286
- Gao, J.P, Maguhn, J., Spitzauer, P. y Kettrup, A. (1998). Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). II: Competitive adsorption, desorption of aged residues and effect of dissolved organic carbon. *Water Research*, 32; 2089-2094
- García-Valcárcel, A.I. y Tadeo, J.L. (1999). Influence of Soil Moisture on Sorption and Degradation of Hexazinone and Simazine in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47 (9); 3895-3900
- Gartley, K.L. (1995). Recommended soluble salts tests. Recommended soil testing procedures for the Northeastern United States, 2<sup>nd</sup> Edition. Northeastern Regional Publication No. 493. <http://ag.udel.edu/extension/agnr/soiltesting.htm>, acceso libre, consulta: 5 de febrero de 2007
- Gilliom, R.J., Barbash, J.E., Crawford, C.G., Hamilton, P.A., Martin, J.D., Nakagaki, N., Nowell, L.H., Scott, J.C., Stackelberg, P.E., Thelin, P.G. y Wolock, D.M. (2006). The Quality of our nation's waters - Pesticides in the nation's streams and ground water, 1992-2001. U.S. Geological Survey, Circular 1291, 172p. Disponible en: <http://pubs.usgs.gov/circ/2005/1291/>
- Goldberg, S. (2005). Equations and models describing adsorption processes in soils. En: Chemical processes in soils. Tabatabai M.A. y Sparks D.L. 2005. SSSA Book Ser. 8. Madison, WI, USA, capítulo 10; 489-517
- González-Farias, F., Cisneros-Estrada, X., Fuentes-Ruíz, C., Díaz-González, G. y Botello, A.V. (2002). Pesticides distribution in sediments of a tropical coastal lagoon adjacent to an irrigation district in northwest Mexico. *Environmental Technology*, 23; 1247-1256
- González-Márquez, L.C. (2005). Migración de herbicidas (Atrazina y 2,4-D) en suelo del distrito de riego 063, Guasave, Sinaloa: Universidad Nacional Autónoma de México, Tesis de Maestría; 120 p

- González-Márquez, L.C. y Hansen, A.M. (2009a). Adsorción y mineralización de atrazina y relación con parámetros de suelos del DR 063 Guasave, Sinaloa: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26; 587-599
- González-Márquez, L.C. y Hansen, A.M. (2009b). Effects of salinity on the aggregation, composition, and sorption capacity of humic acid. 237th ACS National Meeting, Division of Geochemistry, Salt Lake City, Utah, March 22-26.  
<http://www.envirofac.org/Symposia/Salt%20Lake/SLC%20Web/Metal%206.doc>, acceso libre, consulta: 29 de abril de 2009
- González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Del Rey-Bueno, F., Ureña-Amate, M.D. y Fernández-Pérez, M. (2000). Removal of paraquat and atrazine from water by montmorillonite-(Ce or Zr) phosphate cross-linked compounds. *Pest Management Science*, 56 (6); 565-570
- Griffin, G., Jokela, W. y Ross, D. (1995). Recommended Soil Nitrate-N Tests. Recommended soil testing procedures for the Northeastern United States, 2nd Edition. Northeastern Regional Publication No. 493. <http://ag.udel.edu/extension/agnr/soiltesting.htm>, acceso libre, consulta: 5 de febrero de 2007
- Guillén-Garcés, R.A., Hansen, A.M. y Afferden van, M. (2007). Mineralization of atrazine in agricultural soil: Inhibition by nitrogen. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26; 844-850
- Hance, R.J. (2006). Effect of pH on the degradation of atrazine, dichlorprop, linuron and propyzamide in soil. *Pesticide Science*, 10 (1); 83-86
- Hang, S., Barriuso, E. y Houot, S. (2003). Behavior of <sup>14</sup>C-Atrazine in Argentinean topsoils under different cropping managements. *Journal of Environmental Quality*, 32; 2216-2222
- Hansen, A.M., Namuche, R., Hernández-Antonio, A. y González-Márquez, L.C. (2008). Contaminación del agua y proyecto ejecutivo de drenaje agrícola en el área de influencia de las cuencas de los ríos Huixtla, Huehuetán y Coatán. Proyecto emblemático rehabilitación hidrológica ambiental de las cuencas de los ríos Huixtla, Huehuetán y Coatán, Chiapas. CONAGUA-UAEM SGIH-OCFS-CHS-08-TT-307-RF-CC. Reporte final. Comisión Nacional del Agua-Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Morelos, México
- Hayes, T.B., Collins, A., Lee, M., Mendoza, M., Moriega, N., Stuart, A.A. y Vonk, A. (2002). Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99; 5476-5480
- Hernández-Antonio, A. (2008). Evaluación del riesgo de contaminación de aguas superficiales por uso de atrazina en el distrito de riego 063 Guasave, Sinaloa: Universidad Nacional Autónoma de México, trabajo de investigación II, Tesis de Doctorado, 36p
- Hill, I.R. y Wright, S.J.L. (1978). *Pesticide microbiology*. Academic press, Inc. New York, NY.

- Honeycutt, R.C. y Schabacker, D.J. (1994). Mechanisms of pesticide movement into ground water. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida. 208p
- Hosse, M. y Wilkinson, K.J. (2001). Determination of electrophoretic mobilities and hydrodynamic radii of three humic substances as a function of pH and ionic strength. *Environmental Science & Technology*, 35 (21); 4301-4306
- Houot, S., Topp, E., Abdellah Y. y Soulas, G. (2000). Dependence of accelerated degradation of atrazine on soil pH in French and Canadian soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 32; 615-625
- Hunter, R.J. (1981) Zeta Potential in Colloid Science, Academic Press, London. Citado en: Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X. y Williams, R.A. Particle deposition and aggregation. Measurement, modelling and simulation. Butterworth-Heinemann. Woburn, MA. 441p
- Hunter. R.I. (1987) Foundations of Colloid Science, Vol. 1, Oxford University Press, Oxford. Citado en: Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X. y Williams, R.A. Particle deposition and aggregation. Measurement, modelling and simulation. Butterworth-Heinemann. Woburn, MA. 441p
- Hyun, S. y Lee, L.S. (2004). Factors controlling sorption of prosulfuron by variable charge soils and model sorbents. *Journal of Environmental Quality*, 33; 1354-1361
- Inoue, M.H., Oliveira R.S. Jr., Regitano, J.B., Tormena, C.A., Constantin, J. y Tornisielo, V.L. (2006). Sorption-Desorption of Atrazine and Diuron in Soils from Southern Brazil. *Journal of Environmental Science and Health. Part B*, 41; 605-621
- Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, IMTA (2008). Evaluación de la Atenuación Natural de Atrazina en Agua y Suelos. IMTA, Morelos, Mex.; 55p
- Irshad, M., Honna, T., Yamamoto, S., Eneji, A.E. y Yamasaki, N. 2005. Nitrogen mineralization under saline conditions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 36; 1681-1689
- Jeong-Hun, P., Feng, Y., Ji, P., Voice, T.C. y Boyd, S.A. (2003). Assessment of bioavailability of soil-sorbed atrazine. *Applied and Environmental Microbiology*, 69 (6); 3288-3298
- Kah, M. (2007). Behaviour of ionisable pesticides in soils. PhD Thesis, Environment Department, University of York, 228p. [http://www.pfmodels.org/downloads/PhD\\_Melanie\\_Kah.pdf](http://www.pfmodels.org/downloads/PhD_Melanie_Kah.pdf), acceso libre, consulta: 5 de febrero de 2007
- Karickhoff, S.W. (1981). On sorption of neutral organic solutes in soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29 (2); 424-425
- Kinniburgh, D.G. (1985). ISOTHERM. A computer program for analyzing adsorption data. Report WD/ST/85/02. Version 2.2. British Geological Survey, Wallingford, Eng.
- Koskinen, W.C. y Rochette, E.A. (1996). Atrazine sorption-desorption in field-moist soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 65 (1-4); 223-230

- Kovaios, I.D., Paraskeva, C.A., Koutsoukos, P.G. y Payatakes Ach. (2006). Adsorption of atrazine on soils: model study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299 (1); 88-94
- Kruger, E.L.; Somasundaram, L., Kanwar, R. y Coats, J. (1993). Persistence and degradation of <sup>14</sup>C-Atrazine and <sup>14</sup>C-Deisopropylatrazine as affected by soil depth and moisture conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12; 1959-1967
- Krutz, L.J., Senseman, S.A., McInnes, K.J. Zuberer, D.A. y Tierney, D.P. (2003). Adsorption and desorption of atrazine, desethylatrazine, deisopropylatrazine, and hydroxyatrazine in vegetated filter strip and cultivated soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51; 7379-7384
- Kulikova, N.A. y Perminova, I.V. (2002). Binding of atrazine to humic substances from soil, peat, and coal related to their structure. *Environmental Science & Technology*, 36; 3720-3724
- Laird, D.A., Barriuso, E., Dowdy, R.H. y Koskinen, W.C. (1992). Adsorption of atrazine on smectites. *Soil Science Society of America Journal*, 56; 62-67
- Lalah, J.O., Njogu, S.N. y Wandiga, S.O. (2009). The effects of Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions on pesticide adsorption and mobility in a tropical soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 83; 352-358
- Lee, J.F., Mortland, M.M., Chiou, C.T., Kile, D.E. y Boyd, S.A. (1990). Adsorption of benzene, toluene, and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities. *Clays Clay Miner*, 38 (2); 113-120
- Lesan, H.M. y Bhandari, A. (2003). Atrazine sorption on surface soils: time-dependent phase distribution and apparent desorption hysteresis. *Water Research*, 37; 1644-1654
- Li, H., Teppen, B.J., Laird, D.A., Johnston, C.T. y Boyd, S.A. (2006). Effects of Increasing Potassium Chloride and Calcium Chloride Ionic Strength on Pesticide Sorption by Potassium- and Calcium-Smectite. *Soil Science Society of America Journal*, 70; 1889-1895
- Li, J., Langford, C.H., y Gamble, D.S. (1996), Atrazine Sorption by a Mineral Soil: Effects of Soil Size Fractions and Temperature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44 (11); 3680-3684
- Ling, W.T., Wang, H.Z, Xu, J.M. y Gao, Y.Z. (2005). Sorption of dissolved organic matter and its effects on the atrazine sorption on soils. *Journal of Environmental Sciences*, 17: 478-48
- Liu, A., Wu, R.C., Eschenazi, E., y Papadopoulos, K. (2000). AFM on humic acid adsorption on mica. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 174 :245–252
- Lu, J., Li, Y., Yan, X., Shi, B., Wang, D., y Tang, H. (2009). Sorption of atrazine onto humic acids (HAs) coated nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 347; 90-96
- Lyklema, J. (1991) Fundamentals of Interface and Colloid Science, Vol. 1: Fundamentals, Academic Press, London. Citado en: Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X. y Williams, R.A.

Particle deposition and aggregation. Measurement, modelling and simulation. Butterworth-Heinemann. Woburn, MA. 441p

- Ma, L., Southwick, L.M., Willis, G.H. y Selim, H.M. (1993). Hysteretic characteristics of atrazine adsorption-desorption by a Sharkey soil. *Weed Science*, 41; 627-633
- Majewski, M.S., y Capel, P.D. (1995). Pesticides in the atmosphere: Distribution, trends, and governing factors. Pesticides in the Hydrologic System Series, Vol. 1. CRC Press, Boca Raton, FL. Citado en: Barbash, J. y Resek E.A., (ed.). 1997. Pesticides in groundwater: distribution, trends, and governing factors. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida. 590p
- Mamy, L., Barriuso, E. y Gabrielle, B. (2005). Environmental fate of herbicides trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione compared with that of glyphosate, a substitute broad spectrum herbicide for different glyphosate-resistant crops. *Pest Management Science*, 61; 905-916
- Márquez-Pacheco, H. (2009). Atenuación natural de atrazina en perfiles de suelo de Guasave, Sin.: Universidad Nacional Autónoma de México, Tesis de Maestría; 103p
- Martín-Neto, L., Traghetta, D.G., Vaz, C.M.P., Crestana, S. y Sposito, G. (2001). On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxiatrazine with humic substances. *Journal of Environmental Quality*, 30; 520-525
- Martín-Neto, L., Vieira, E.M. y Sposito, G. (1994). Mechanism of atrazine sorption by humic acid: A spectroscopy study. *Environmental Science & Technology*, 28; 1867-1873
- Mason, B. (1964). Principles of geochemistry. En: Chemical processes in soils. Tabatabai, M.A. y Sparks, D.L. 2005. SSSA Book Ser. 8. Madison, WI, USA, capítulo 15; 689-705
- Maurice, P.A., y Namjesnik - dejanovic, K . (1999). Aggregate Structures of Sorbed Humic Substances Observed in Aqueous Solution. *Environ. Sci. Technol.* 33: 1538-1541
- McCarty, P.L., Reinhard, M., y Rittmann, B.E. (1981). Trace organics in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 15; 40-51. Citado en: Barbash, J. y Resek E.A., (ed.). 1997. Pesticides in groundwater: distribution, trends, and governing factors. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida. 590p
- Mehrotra, R.C., y Bohra, R. (1981). Metal Carboxylates, Chap. 3 Academic Press, New York, 1983. Citado en: Papageorgiou, S.K., Kouvelos, E.P, Favvas, E.P., Sapalidis, A.A., Romanos, G.E., y Katsaros, F.K. 2010. Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 345; 469-473
- Merck – Spectroquant (2009). Test Calcio Método fotométrico 5-160 mg/l Ca, E. Merck, Darmstadt. [http://www.merck-chemicals.com.mx/test-calcio/MDA\\_CHEM-114815/p\\_4heb.s1LpCYAAAEWNuIfVhTI?attachments=CERT](http://www.merck-chemicals.com.mx/test-calcio/MDA_CHEM-114815/p_4heb.s1LpCYAAAEWNuIfVhTI?attachments=CERT), acceso libre, consulta: 2 de marzo de 2009

- Mersie, W., Liu, J., Seybold, C. y Tierney, D. (1998). Extractability and degradation of atrazine in submerged sediment. *Weed Science*, 46; 480-486
- Moon, E. y Kuivila, K.M. (2001). Effects of Salinity on the Abiotic Hydrolysis of Select Pesticides. 5th Biennial State of the Estuary Conference. U.S. Geological Survey, Sacramento, CA. Disponible en: [http://ca.water.usgs.gov/toxics/recent\\_abstracts.htm#effects\\_of\\_salinity](http://ca.water.usgs.gov/toxics/recent_abstracts.htm#effects_of_salinity)
- Nair, D.R. y Schnoor, J.L. (1992). Effect of two electron acceptors on atrazina mineralization rates in soil. *Environmental Science & Technology*, 26 (11); 2298-2300
- Nakamoto, K. (1997). Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, 5th ed.: John Wiley and Sons, New York
- Namjesnik-Dejanovic, K., y Maurice, P.A. (1997). Atomic force microscopy of soil and stream fulvic acids. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 120: 77-86
- Nash, R.G. (1988). Dissipation from soil. Citado en: Barbash, J. y Resek E.A. (ed.). 1997. Pesticides in groundwater: distribution, trends, and governing factors. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida. 590p
- Nielson, D.R. y Biggar, J.W. (1961). Miscible displacement in soils: Experimental information. Citado en: Honeycutt, R.C y Schabacker, D.J. 1994. Mechanisms of pesticide movement into ground water. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida. 208p
- Obeidat, M.M., Ahmad, F.Y., Al Hamouri, N.A., Massadeh, A.M. y Athamneh, F.S. (2008). Assessment of nitrate contamination of karst springs, Bani Kanana, northern Jordan: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25(3); 426-437
- Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico, OCDE (2000). Guideline for the testing of chemicals, TG 106, adsorption - desorption using a batch equilibrium method. Updated Guideline, adopted 21st January, 2000
- Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico, OCDE (2002). Guidelines for the testing of chemicals proposal for a new guideline 307. Aerobic and anaerobic transformation in soil. 307. Updated Guideline, adopted 24th April, 2002
- Orlov, D.S. y Sadovnikova, L.K. (2005). Soil organic matter and protective functions of humic; A critical review and prospects. En Perminova et al. (eds.). Use of humic substances to remediate polluted environments: From theory to practice. Springer. Netherlands
- Paul, E. A. y Clark, F.E. (1989). Soil microbiology and biochemistry. Academic Press, Inc., San Diego, Ca.; 340p
- Payan, S.J. y Carvajal, J.L. (2001). La participación de los usuarios del distrito de riego 063, ante baja disponibilidad de agua para uso agrícola, así como en los programas hidroagrícolas del p.a.c. En el XI Congreso Nacional de Irrigación: ANEI-S30112, Guanajuato, México; 7p

- Piccolo, A., Celano, G. y De Simone, C. (1992). Interactions of atrazine with humic substances of different origins and their hydrolysed products. *Science of the Total Environment*; 117-118, 403-412
- Pignatello, J.J. y Xing, B. (1996). Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science & Technology*, 30 (1); 1-11
- Plaschke, M., Römer, J., Klenze, R, y Kim, J.I. (1999). In situ AFM study of sorbed humic acid colloids at different pH, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 160: 269–279
- Pusino, A., Pinna, V.M. y Gessa, C. (2004). Azimsulfuron sorption–desorption on soil, *J. Agric. Food Chem.* 52; 3462–3466
- Rocha, F. y Walker, A. (1995). Simulation of the persistence of atrazine in soil at different sites in Portugal. *Weed Research*, 35 (3); 179-186
- Rutherford, D.W. y Chiou, C.T. (1992). Effect of water saturation in soil organic-matter on the partition of organic-compounds. *Environmental Science & Technology*, 26 (5); 965-970
- Saffron, C.M., Park, J.-H., Dale, B.E. y Voice, T.C. (2006). Kinetics of contaminant desorption from soil: Comparison of model formulations using the Akaike information criterion. *Environmental Science & Technology*, 40; 7662–7667
- Saxton, W.J.; Rawls, J.S.; Romberger. y Papendick, R.I. (1986). Estimating generalized soil-water characteristics from texture. *Soil Science Society of America Journal*, 50; 1031-1036
- Schaumann, E.G. (2000). Effect of CaCl<sub>2</sub> on the kinetics of dissolved organic matter release from a sandy soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163; 523-529
- Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos, SARH (1982). Consideraciones preliminares para el mejoramiento de la producción en el Distrito de Riego 063–Guasave, Sinaloa: Dirección General de Distritos y Unidades de Riego: México, SARH; 68p
- Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación, SAGARPA (2007). Servicio nacional de sanidad, inocuidad y calidad agroalimentaria. Plaguicidas agrícolas con 20 años o más en el mercado nacional, [http://senasicaw.senasica.sagarpa.gob.mx/portal/html/inocuidad\\_agroalimentaria/evaluacion\\_y\\_registro\\_de\\_insumos\\_fitosanitarios/plaguicidas\\_agricolas\\_con\\_20\\_anios\\_o\\_mas\\_2007\\_260207.pdf](http://senasicaw.senasica.sagarpa.gob.mx/portal/html/inocuidad_agroalimentaria/evaluacion_y_registro_de_insumos_fitosanitarios/plaguicidas_agricolas_con_20_anios_o_mas_2007_260207.pdf), acceso libre, consulta: 8 de noviembre de 2007
- Secretaría de Energía, SENER (2007). Anuario estadístico petroquímica: México, D.F., [http://www.sener.gob.mx/webSener/res/PE\\_y\\_DT/pub/Anuario%20Estadistico%20de%20la%20Industria%202006.pdf](http://www.sener.gob.mx/webSener/res/PE_y_DT/pub/Anuario%20Estadistico%20de%20la%20Industria%202006.pdf), acceso libre, consulta: 1 de abril de 2008
- Secretaría del Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca–Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, SEMARNAP-IMTA (2000). Contaminación y drenaje agrícola: Coordinación de

Tecnología de Riego y Drenaje. Subcoordinación de Contaminación y Drenaje Agrícola. Jiutepec, Morelos, México

- Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, SEMARNAT (2009). Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Edición 2008. Compendio de Estadísticas Ambientales. México. <http://www.semarnat.gob.mx/informacionambiental/Pages/index-sniarn.aspx>, acceso libre, consulta: 27 de enero de 2009
- Senesi, N., D'Orazio, V. y Miano, T.M. (1995). Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylum herbicides on humic acids from hop field soils. *Geoderma*, 66; 273-283
- Shelton, D.R., Sadeghi, A.M., Karns, J.S. y Hapeman, C.K. (1995). Effect of wetting and drying of soil on sorption and biodegradation of atrazina. Citado en: Chemical processes in soils. Tabatabai, M.A. y Sparks, D.L. 2005. SSSA Book Ser. 8. Madison, WI, USA, capítulo 11; 519-561
- Socías-Viciana, M.M., Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M., González-Pradas, E. y Flores-Céspedes, F. (1999). Sorption and leaching of atrazine and MCPA in natural and peat-amended calcareous soils from Spain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47; 1236-1241
- Sparks, D.L. (2003). Environmental Soil Chemistry. 2nd ed. Academic Press; San Diego, Ca.
- Sposito, G. (1989). The chemistry of soils. Oxford University Press, USA; 304 p
- Stevenson, F.J. (Ed. 1994). Humus chemistry, Genesis, Composition, Reactions. 2nd edition, John Wiley, New York
- Suarez, D.L. (2005). Chemistry of salt-affected soils. En: Chemical processes in soils. Tabatabai, M.A. y Sparks, D.L. 2005. SSSA Book Ser. 8. Madison, WI, USA, capítulo 15; 689-705
- Swift, R.S. (1996). Organic matter characterization. En: Sparks, D.L. (Ed.), Method of Soil Science Analysis: Chemical Methods. Part 3. Soil Science Society of America, Madison, WI; 1018-1020
- Tabatabai, M.A. (1994). Soil enzymes. En Weaver et al. (ed.) Methods of soil analysis. Part 2. SSSA Book Ser. 5. Madison, WI, USA; 775-833
- Tabatabai, M.A. y Sparks, D.L. (2005). Chemical Processes in Soils. SSSA Book Ser. 8. Madison, WI, USA; 1188p
- Tang, C.Y., Kwon, Y.-N. y Leckie, J.O. (2007). Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acids. Effects of solution composition and hydrodynamic conditions. *Journal of Membrane Science*, 290; 86
- Tang, Z., Zhang, W. y Chen, Y. (2009). Adsorption and desorption characteristics of monosulfuron in Chinese soils. *Journal of Hazardous Materials*, 166; 1351-1356

- Tappe, W., Groeneweg, J. y Jantsch, B. (2002). Diffuse atrazine pollution in German aquifers. *Biodegradation*, 13; 3-10
- Tinsley, I.J. (2004). Chemical concepts in pollutant behavior. 2nd Edition. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons; 75 p
- Tramonti, V., Zienius, R.H. y Gamble, D.S. (1986). Solution Phase Interaction of Lindane with Fulvic Acid: Effect of Solution pH and Ionic Strength. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 24; 203-212
- Travis, C.C. y Etnier, E.L. (1981). A survey of sorption relationships for reactive solutes in soil. *Journal of Environmental Quality*, 10; 8-17
- Tyess, D.L., Shea, P.J. y Parkhurst A.M. (2006). Mineralization Potential of Atrazine and Degradation Intermediates from Clustered Characteristics in Inoculated Soils. *Soil & Sediment Contamination*, 15 (1); 87-102
- United States Department of Agriculture, USDA (2003). Soil water characteristics hydraulic properties calculator, <http://www.bsyse.wsu.edu/saxton/soilwater/>, acceso libre, consulta: 5 de marzo de 2007
- United States Environmental Protection Agency, USEPA (2008). Fate, Transport and Transformation Test Guidelines. OPPTS 835.4100 Aerobic Soil Metabolism. OPPTS 835.4200 Anaerobic Soil Metabolism. Prevention, Pesticides and Toxic Substances (7101). Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances (OPPTS); 19 p.
- Ureña-Amate, M.D., Socías-Viciano, M., González-Pradas E. y Saifi, M. (2004). Effects of ionic strength and temperature on adsorption of atrazine by a heat treated kerolite. *Chemosphere*; 59 (1); 69-74
- Valle, M.O. (2002). Planeación regional bidimensional en función de la disponibilidad del recurso hídrico del acuífero de Guasave, Sinaloa: Sinaloa, México, Escuela de Administración y Desarrollo Rural, Universidad Autónoma de Sinaloa, Tesis de Maestría; 116 p
- Van Leewen, J.A., Waltner-Toews, D., Abernathy, T., Smith, B. y Shokri, M. (1999). Associations between stomach cancer incidence and drinking water contamination with atrazine and nitrate in Ontario (Canada) agroecosystems, 1987-1991. *International Journal of Epidemiology*, 28; 836-890
- Venvey, E. J. W. y Overbeek. J. Th. G. (1948) Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam. Citado en: Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X. y Williams, R.A. Particle deposition and aggregation. Measurement, modelling and simulation. Butterworth-Heinemann. Woburn, MA. 441p

- Verma, S.P. y Díaz-González, L. (2009). ODESYS: Outlier detection and elimination system and its application to quality control in science and engineering: Accreditation and Quality Assurance (submitted)
- Verma, S.P. y Quiroz-Ruiz, A. (2006a). Critical values for six Dixon tests for outliers in normal samples up to sizes 100, and applications in science and engineering. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23; 133-161
- Verma, S.P. y Quiroz-Ruiz, A. (2006b). Critical values for 22 discordancy test variants for outliers in normal samples up to sizes 100, and applications in science and engineering. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23; 302-319
- Verma, S.P. y Quiroz-Ruiz, A. (2008). Critical values for 33 discordancy test variants for outliers in normal samples of very large sizes from 1,000 to 30,000 and evaluation of different regression models for the interpolation and extrapolation of critical values. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25; 369-381
- Verma, S.P., Quiroz-Ruiz, A. y Díaz-González, L. (2008). Critical values for 33 discordancy test variants for outliers in normal samples up to sizes 1000, and applications in quality control in Earth Sciences. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25; 82-96
- Villada-Canela, M. (2006). Estimación del riesgo de contaminar mantos freáticos por infiltración de herbicida atrazina en distritos de riego herbicida atrazina en distritos de riego en México, Universidad Nacional Autónoma de México, Tesis de Maestría; 128 p
- Walker, A., Hance, R.J., Allen, J.G., Briggs, G.G., Chen, Y.L., Gaynor, J. D., Hogue, E.J., Malquori, A., Moody, K., Moyer, J.R., Pestemer, W., Rahman, A., Smith, A.E., Streibig, J.C., Torstensson, L.S., Widyanto, L.S. y Zandvoort, R. (1983). EWRS herbicide-soil working group: Collaborative experiment on simazine persistence in soil. *Weed Research*, 23; 373-383
- Wang, Z., Gamble, D.S. y Langford, C.H. (1991). Interaction of atrazine with Laurentian humic acid. *Analytica Chimica Acta*, 244; 135-143
- Wauchope, R.D. (1978). The pesticide content of surface water draining from agricultural fields - a review. *Journal of Environmental Quality*, 7; 459-472
- Weber, E.J., Colón, D. y Baughman, G.L. (2001). Sediment-associated reactions of aromatic amines. 1. Elucidation of sorption mechanisms. *Environmental Science & Technology*, 35 (12); 2470-2475
- Weber, J.B. (1993). Bioavailability and bioactivity of sorbed organic chemicals, en Linn, D.M. & Carski, T. (eds.), Sorption and Degradation of Pesticides and Organic Chemicals in Soil: Madison, WI, USA, SSSA Special Publication No. 32; 153-196

- Weber, J.B. (1995). Physicochemical and mobility studies with pesticides, en Leng, M.L.; Leovey, E.M.K., & Zubkoff, P. (eds.), *Agrochemical Environmental Fate*: Boca Raton, FL, USA, CRC Press; 99-1115
- Weber, Jr., W.J., Huang, W.L. y Yu, H. (1998). Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 2. Effect of soil organic matter heterogeneity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31; 149-165
- Weng, L., Temminghoff, E.J.M. y van Riemsdijk, W.H. (2002). Interpretation of humic acid coagulation and soluble soil organic matter using a calculated electrostatic potential. *European Journal of Soil Science*, 53: 575–588
- Wong, V.N.L., Greene, R.S.B., Murphy, B.W., Dalal R., Mann S. y Farquhar G. (2006). The effects of salinity and sodicity on soil organic carbon stocks and fluxes: an overview. Proceedings of the CRC Ieme regolith symposium. Cooperative Research Centre for Landscape Environments and Mineral Exploration, Western Australia. Disponible en: [http://crcleme.org.au/Pubs/Monographs/regolith2006/Wong\\_V.pdf](http://crcleme.org.au/Pubs/Monographs/regolith2006/Wong_V.pdf)
- Wu, J. y Nofziger, D.L. (1999). Incorporating temperature effects on pesticide degradation into a management model. *Journal of Environmental Quality*, 28; 92-100
- Wu, N., Fu, L., Su, M., Aslam, M., Wong, K.C. y Dravid, V.P. (2004). Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles. *Nano Lett*, 4; 383-386
- Xiao-Hong G., Chii, S. y Guang-Hao C. (2006). Competitive adsorption of organic matter with phosphate on aluminum hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*. 296: 51–58
- Xing, B., Pignatello, J.J. y Gigliotti, B. (1996). Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. *Environmental Science & Technology*, 30 (8); 2432-2440
- Yang, W., Zhang, J., Zhang, C., Zhu, L. y Chen, W. (2009). Sorption and Resistant Desorption of Atrazine in Typical Chinese Soils. *Journal of Environmental Quality*, 38; 171-179
- Yeo, A.R. y Flowers, T.J. (1985). The absence of an effect of the Na/Ca ratio on sodium chloride uptake by rice (*Oryza sativa* L.). *New Phytologist*, 99; 81-90
- Young, T.M. y Weber, Jr. W.J. (1995). A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics. *Environmental Science & Technology*, 29 (1); 92-97
- Young, T.M. y Weber, Jr. W.J. (2005). Sorption and desorption rates for neutral organic compounds in soils. P. 519-561. En: *Chemical processes in soils*. Tabatabai M.A. y Sparks D.L. 2005. SSSA Book Ser. 8. Madison, WI, USA
- Yuan, G., Theng, B.K.G., Parfitt, R.L. y Percival, H.J. (2000). Interactions of allophane with humic acid and cations. *European Journal of Soil Science*, 51: 35-41