



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

“Elucidación de los mecanismos de movilidad y retención de atrazina e hidroxiatrazina en suelos por medio de CLAR-DAD”

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

PRESENTA

José Manuel Montaña Hilario



MÉXICO, D.F. Octubre de 2013



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE **Profesor: Francisco Rojo Callejas**
VOCAL **Profesora: Georgina Artemisa Duarte Lisci**
SECRETARIO **Profesora: Olivia Zamora Martínez**
1er. SUPLENTE **Profesora: Gloria García Ramírez**
2° SUPLENTE **Profesora: Silvia Citlalli Gama González**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE AGUA,
DEPARTAMENTO DE EDAFOLOGÍA, INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Olivia Zamora Martínez.

SUSTENTANTE:

José Manuel Montaña Hilario.

1. ÍNDICE GENERAL

	PÁG.
RESUMEN	9
INTRODUCCIÓN	11
OBJETIVOS	13
ANTECEDENTES	14
CLASIFICACIÓN DE LOS PESTICIDAS	14
HERBICIDAS	15
HERBICIDAS TRIAZÍNICOS	16
ATRAZINA	19
LIBERACIÓN Y DEGRADACIÓN DE ATRAZINA	20
TOXICIDAD	22
SORCIÓN Y DESORCIÓN DE ATRAZINA EN SUELOS	23
MÉTODOS DE ANÁLISIS DE LA ATRAZINA	26
VALORACIONES	26
CROMATOGRAFÍA	27
ISOTERMAS DE SORCIÓN	33
METODOLOGÍA	38
INSTRUMENTACIÓN: EQUIPO, MATERIALES Y REACTIVOS	38
RECOLECCIÓN DE MUESTRAS	39
DETERMINACIÓN DE % CARBONO TOTAL, PH Y DENSIDAD DE LOS SUELOS MUESTREADOS	39
DETERMINACIÓN DEL % DE HUMEDAD DE LOS SUELOS MUESTREADOS	40
EXPERIMENTOS DE SORCIÓN	41
CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE INTERÉS	42
PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES	42
PREPARACIÓN DEL MEDIO DE DISOLUCIÓN: CLORURO DE CALCIO 8 mM	42
TRAZO DE LAS ISOTERMAS DE SORCIÓN	42
RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	43
PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE LOS SUELOS	43
DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD	44
EXTRACCIÓN EXHAUSTIVA	46
EXPERIMENTOS DE SORCIÓN	47
ISOTERMAS DE SORCIÓN	51
CONCLUSIONES	62
PERSPECTIVAS	64
BIBLIOGRAFÍA	65
ANEXOS	68

2. ÍNDICE DE TABLAS

Título	PÁG.
Familias de herbicidas.	16
Principales mecanismos de acción de los herbicidas.	17
Principales herbicidas de la familia de los triazínicos.	17
Algunos datos de toxicidad aguda de herbicidas triazínicos.	19
Características físico-químicas de la atrazina.	19
Principales características de las cromatografías de gases y de líquidos.	32
Características de las muestras de suelo de estudio.	40
Características de los suelos.	43
Porcentaje de humedad de los suelos estudiados.	45
Concentraciones de atrazina determinadas en muestras sometidas al proceso de extracción exhaustiva.	46
Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza convencional con residuos correspondiente a la parcela 10.	49
Resultados del experimento de sorción de 2-hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza convencional con residuos correspondiente a la parcela 10.	50
Datos obtenidos de las isotermas de la atrazina.	56
Datos obtenidos de las isotermas de la 2-hidroxiatrazina.	58
Valores de pH iniciales y finales de la experimentación.	60
Concentraciones de atrazina cuantificada previa extracción exhaustiva.	68
Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza convencional con residuos correspondiente a la parcela 10.	69
Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza convencional con residuos correspondiente a la parcela 40.	70
Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza cero sin residuos correspondiente a la parcela 13.	71

Título	PÁG.
Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza cero sin residuos correspondiente a la parcela 39.	72
Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza cero con residuos correspondiente a la parcela 28.	73
Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza cero con residuos correspondiente a la parcela 49.	74
Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza convencional sin residuos correspondiente a la parcela 29.	75
Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza convencional sin residuos correspondiente a la parcela 51.	76
Resultados del experimento de sorción de 2-hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza convencional con residuos correspondiente a la parcela 10.	77
Resultados del experimento de sorción de 2-hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza convencional con residuos correspondiente a la parcela 40.	78
Resultados del experimento de sorción de 2-hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza cero sin residuos correspondiente a la parcela 13.	79
Resultados del experimento de sorción de 2-hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza cero sin residuos correspondiente a la parcela 39.	80
Resultados del experimento de sorción de 2-hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza cero con residuos correspondiente a la parcela 28.	81
Resultados del experimento de sorción de 2-hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza cero con residuos correspondiente a la parcela 49.	82
Resultados del experimento de sorción de 2-hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza convencional sin residuos correspondiente a la parcela 29.	83

Título	PÁG.
Resultados del experimento de sorción de 2-hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza convencional sin residuos correspondiente a la parcela 51.	84

3. ÍNDICE DE FIGURAS E IMÁGENES

Figura	PÁG.
Estructuras principales de los herbicidas triazínicos.	18
Estructura química de la atrazina.	19
Principales productos de la descomposición de atrazina.	25
Cromatograma obtenido por medio de HPLC.	28
Modelos de adsorción.	37
Vista aérea del CIMMyT.	40
Cromatograma obtenido del análisis de una muestra	47
Curvas de calibración.	48
Isotermas de sorción obtenidas para la atrazina considerando los diferentes tipos de tratamiento y las dos profundidades de estudio.	52
Isotermas de sorción obtenidas para la hidroxiatrazina considerando los diferentes tipos de tratamiento y las dos profundidades de estudio.	54

4. ABREVIATURAS

ATZ. Atrazina

HA. Hidroxiatrazina

CIMMyT. Centro internacional de mejoramiento de maíz y trigo

CLAR o HPLC. Cromatografía de líquidos de alta resolución

DAD. Detector de arreglo de diodos

DNOC. Dinitro ortocresol

ppm. Partes por millón

ppb. Partes por billón

USEPA. Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica

EPA. Agencia de Protección Ambiental

LOEL. Nivel de efectos observado

NOEL. Nivel de efectos no observados

LD₅₀ Dosis letal media

CG. Cromatografía de gases

CE. Cromatografía por exclusión

CCF. Cromatografía en capa fina

CI. Cromatografía de iones

CA. Cromatografía de afinidad

5. RESUMEN

En el presente trabajo se dedujo el mecanismo de retención de un pesticida de uso común en México (atrazina) y uno de sus principales metabolitos (2-hidroxiatrazina), en suelos de tipo Vertisol-Feozem de parcelas del Centro Internacional de Mejoramiento de Maíz y Trigo (CIMMYT); el estudio se realizó a 2 profundidades: 0-10 cm y 10-20 cm y 4 tipos de tratamiento: labranza cero sin residuos, labranza cero con residuos, labranza convencional sin residuos y labranza convencional con residuos.

Cada una de las parcelas de estudio fue caracterizada en cuanto a su contenido de humedad, pH, densidad y carbono total. En cuanto al contenido de humedad, se encontraron valores similares para todas las parcelas independientemente del tipo de tratamiento, sin embargo en cuanto a la profundidad, se observó un ligero mayor contenido de este parámetro a niveles superficiales, en comparación con la profundidad de 10 a 20 cm.

El pH medido en las muestras de suelo, osciló entre 6.5 y 7.0, con lo cual se considera que la condición de los suelos es neutra o ligeramente ácida, y que las especies analizadas existen en su forma no ionizada.

Los valores obtenidos del porcentaje de carbono total (%CT) van desde 1.2 a 2.0%, siendo congruentes los datos obtenidos, porque los valores mayores de carbono total corresponden a los suelos cuyo tratamiento no permitía la limpieza de los residuos orgánicos de cultivos anteriores, mientras que los valores menores de carbono total corresponden a los suelos cuyo tratamiento exigía la eliminación de residuos orgánicos de cultivos anteriores.

La densidad es muy similar en todos los suelos estudiados, teniendo valores comprendidos entre 1.1 y 1.2 g/cm³, por lo tanto se asegura que el tamaño de partícula es homogéneo en todos los casos.

Posteriormente se evaluó la previa existencia de atrazina en los suelos tomados en campo, para lo cual fue necesario realizar un proceso de extracción exhaustiva con su posterior cuantificación mediante el uso de una técnica de separación, la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC o CLAR) con detector de

ultravioleta con arreglo de diodos (UV-DAD), encontrándose concentraciones en el intervalo de 0.3 a 0.5 ppm, siendo los tratamientos en los cuales se dejaron los residuos, los que presentaron mayores cantidades de atrazina, lo cual indicaría que la cantidad de materia orgánica presente en los suelos por la presencia de los residuos, crea un medio en el cual la atrazina es estable y retenida.

Los experimentos de sorción realizados muestran que los comportamientos de retención para la atrazina y su metabolito, se ajustan al modelo de Freundlich. Se encontró que los suelos de estudio presentan una mayor afinidad por la 2-hidroxiatrazina que por la atrazina, ya que los valores de constante de afinidad son mucho más grandes para el metabolito, prácticamente de tres a cuatro veces mayores, también se observó que la atrazina presenta una mayor afinidad en las muestras de suelo superficiales (0-10 cm), mientras que la hidroxiatrazina presenta una mayor afinidad en las muestras de suelo de 10 a 20 cm, lo cual es indicio de que la atrazina está siendo retenida a nivel superficial en proporciones 1:1, siendo interacciones de van de Waals las que establecen una retención débil debido a la naturaleza no polar de la molécula, con lo cual se observa una fuerte movilidad. Por el contrario la hidroxiatrazina es retenida a ambos niveles en una proporción 1:4, siendo mucho mayor la cantidad retenida de dicho analito en comparación con la molécula madre. Al ser la 2-hidroxiatrazina mucho más polar que la atrazina, su interacción con el suelo es por medio de dipolos y atracciones de tipo electrostático, ya que se tiene un medio con un alto contenido de humedad y materia orgánica, que favorece su retención.

6. INTRODUCCIÓN

En los últimos 30 años, la regulación y el estudio de diversas sustancias han hecho que se realicen diversos experimentos, con la finalidad de determinar la mayor cantidad de parámetros posibles y así caracterizar a las sustancias y definir su uso para que se tenga el mínimo impacto en los seres humanos y el medio ambiente.

Las sustancias estudiadas tienen diversas aplicaciones, abarcando diversas industrias y actividades. Una de ellas es la agricultura, en donde los pesticidas juegan un papel fundamental en el éxito del cultivo. Dichas sustancias, habían sido catalogadas en su mayoría como “inocuas”, debido a que aparentemente no presentaban efectos potencialmente tóxicos en el ser humano y no se habían reportado efectos en el medio ambiente a nivel macroscópico. No fue sino hasta la década de los 80's en donde se cambió radicalmente el sistema de estudio y clasificación de estas sustancias. Es en esta década en donde los estudios a nivel microscópico tomaron una mayor importancia, por lo que en países del primer mundo muchos pesticidas fueron controlados con mayor rigor y otros fueron considerados sustancias cuyo potencial tóxico es elevado y se prohibió su uso. Por el contrario en países rezagados o del tercer mundo, dichas legislaciones no han sido aplicadas, y las sustancias clasificadas como tóxicas se siguen utilizando sin regulación, es por ello que al no existir regulaciones sobre el uso y la aplicación de dichas sustancias, el estudio de los mecanismos de retención y movilidad de los pesticidas en los suelos de nuestro país son importantes, aunado a eso, si los suelos tienen diversos usos y aplicaciones desde el punto de vista de la agricultura, la información recopilada puede servir de parámetro para elucidar usos y cuidados, para el mayor aprovechamiento de la sustancia, causando el menor impacto ambiental posible.

La atrazina (6-cloro-N²-etil-N⁴-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) es un herbicida selectivo que se utiliza antes de la aparición de las malezas, plantas que invaden un cultivo, y que son difíciles de eliminar ya que compiten por las sustancias nutritivas, el agua y la luz. Este compuesto es relativamente estable, tanto en

suelo como en agua, con una vida media de meses, pero se degrada en el suelo por fotólisis y acción microbiana. Uno de los metabolitos que se generan durante la degradación de este compuesto en suelo, es la 2-hidroxiatrazina (HA), especie más polar que la molécula madre.

Ante el uso extensivo de la atrazina como herbicida y su potencial grado de toxicidad, es necesario evaluar los mecanismos de retención, estabilidad y movilidad de este pesticida en muestras de suelo para predecir su destino final.

7. OBJETIVOS

a) Generales

- Elucidar los mecanismos de movilidad y de retención de la atrazina y uno de sus metabolitos, la 2-hidroxiatrazina, en suelos de tipo Vertisol-Feozem.
- Discutir los parámetros que afectan la movilidad y retención de atrazina y 2- hidroxiatrazina, en suelos con diferente tipo de tratamiento de cosecha de cultivo de maíz.

b) Particulares

- Aplicar la técnica de Cromatografía de líquidos de alta resolución para la cuantificación de los compuestos de interés, utilizando un detector UV con arreglo de diodos.
- Obtener las isotermas de sorción de atrazina y de 2-hidroxiatrazina en las muestras de suelo de estudio.

8. ANTECEDENTES

En la actualidad y ante el aumento desmedido de la población, las necesidades básicas tienen una alta demanda, siendo la alimentación una de las necesidades de mayor prioridad en el mundo entero. Es por ello, que la agricultura emplea sustancias auxiliares para la mejor obtención de alimentos, entre éstas se encuentran los pesticidas, que ayudan en el control de plagas tanto animales como vegetales, y cuya importancia radica en la minimización de pérdidas en los cultivos, lo que genera mejores ganancias y una mayor cantidad de los alimentos obtenidos. El uso de estas sustancias aumentó en el siglo XX, convirtiéndose en herramientas fundamentales para el quehacer de los agricultores. Sin embargo, ante la exigencia y vigilancia de las sustancias para la evaluación de su potencial tóxico en flora y fauna, se ha desembocado en la conclusión de que los pesticidas representan una fuente de toxicidad potencial, esto debido a las características físico-químicas de dichas sustancias y la relación que establecen con el entorno en donde se encuentren.¹ Por lo anterior, el estudio de los pesticidas es fundamental y prioritario para mantener un control adecuado de ellos y poder minimizar los riesgos de toxicidad que éstos puedan provocar en su entorno y en los consumidores de los alimentos provenientes de los suelos en donde han sido aplicadas dichas sustancias.²

8.1 Clasificación de pesticidas

Los pesticidas existentes pueden ser clasificados según su acción específica, es decir por el tipo de organismos que atacan, entre éstos se encuentran los siguientes: insecticidas, acaricidas, fungicidas, nematocidas, desinfectantes, herbicidas, fitoreguladores, molusquicidas. Según su estado físico se clasifican en: gases o gases licuados, aerosoles, polvos, cebos y tabletas, etc., y de acuerdo a la composición química en: arsenicales, carbamatos, organoclorados, organofosforados, organometálicos, triazinas, entre otros.³

A su vez, pueden existir de manera inorgánica u orgánica, siendo más común los pesticidas orgánicos, ya que su potencial toxicológico es mucho menor en comparación con los inorgánicos.

Según su acción dentro del suelo o los cultivos se clasifican en pesticidas de acción directa o de acción indirecta, siendo éstos últimos los más utilizados en la actualidad.

8.2 Herbicidas

Dentro de los pesticidas de mayor uso en la agricultura se encuentran los herbicidas. Un herbicida es una sustancia capaz de afectar a especies vegetales provocándoles la muerte con la finalidad de erradicarlas de un sitio en específico y controlar su crecimiento.⁴

El éxito de dichas sustancias radica en la eliminación de las plantas consideradas como plagas, sin afectar otras plantas aledañas, por lo que su uso en la agricultura es de suma importancia.

Desde finales del siglo XIX fueron usadas sales inorgánicas, tales como el sulfato de cobre, para controlar el crecimiento de ciertas plantas en los cultivos de cereales, sin embargo no fue hasta 1932 que fue introducido el primer herbicida orgánico dinitro ortocresol (DNOC), y a partir de este herbicida, la investigación y producción de los herbicidas aumentó considerablemente.

El impacto que causaron los herbicidas influyó en la economía, ya que su uso se extendió tanto y su éxito fue tal, que en la década de los 50's la producción del maíz aumentó hasta en un 811%. Debido a ello existen familias de herbicidas, ya que se convirtieron en herramientas fundamentales para la agricultura.⁵

Dentro de las familias de herbicidas existe una gran gama, ya que pueden ser clasificados por su composición química, su mecanismo de acción, su toxicidad, etc.

En la tabla 1 se resumen las familias de herbicidas existentes desde el punto de vista químico, cabe recalcar, que el estudio en el campo de los herbicidas continua vigente y se siguen buscando nuevos herbicidas, por lo que el número perteneciente a cada familia, es variable.

Tabla 1. Familias de herbicidas y número de compuestos pertenecientes a ellas.

Familia de herbicidas	Número de compuestos que integran a la familia
Fenoxiacéticos	17
Carbamatos	16
Triazinas	29
Dinitroanilinas	22
Difeniléteres	29
Sulfonilúreas	16

En la tabla 2 se presenta la clasificación de los herbicidas, de acuerdo a su mecanismo de acción, la gran mayoría de ellos, impiden rutas metabólicas de las plantas, y algunos de ellos consideran mecanismos de acción combinados. En la actualidad se ha buscado la implementación de la ingeniería genética en la síntesis de los herbicidas modernos. Cabe destacar que dentro de los mecanismos de acción, se considera la selectividad, la cual es un índice del efecto que tendrá el herbicida en las plantas consideradas como plaga y el efecto que tendrá en los cultivos. A mayor selectividad, mejor será el herbicida utilizado.⁶

8.2.1 Herbicidas triazínicos

Dentro de la familia de los herbicidas, se encuentran los triazínicos, los cuales fueron descubiertos en 1950 en un laboratorio en Suiza. El estudio de los compuestos triazínicos, está basado en la búsqueda de dos parámetros, el primero está dado en función de la selectividad, y el segundo relacionado con una baja toxicidad, por lo que estos compuestos son altamente selectivos con las plagas, ya que afectan directamente el sistema bioquímico de fotosíntesis de las plantas, generalmente atacan plantas de hoja ancha y gramíneas. Respecto a la toxicidad, presentan efectos dañinos en concentraciones mayores a las ppb, y no están retenidos por los productos obtenidos de los cultivos en concentraciones mayores a las ppm.⁷

Dentro de los principales herbicidas triazínicos se encuentran los reportados en la tabla 3, la diferencia química entre ellos radica en que la polaridad es variable entre los compuestos, esto con la finalidad de poder usarse en diferentes tipos de suelos

Tabla 2. Principales mecanismos de acción de los herbicidas.

Mecanismo de acción	Ejemplos
Desviadores del fotosistema 1	Diquat, paraquat
Inhibidores del fotosistema 2	Triazinas, derivados de la urea
Inhibidores de la síntesis de clorofila	Difeniléteres
Inhibidores de la biosíntesis de lípidos	Oximas, tiolcarbamatos
Inhibidores de la síntesis de carotenoides	Cloroacetamidas
Inhibidores de la división celular	Dinitroanilinas
De tipo auxina	Ácidos ariloxi-alcanoicos
Inhibidores de la síntesis de aminoácidos aromáticos	Glifosfato
Inhibidores de la síntesis de glutamina	Glufosinato
Inhibidores de la síntesis de aminoácidos de cadena ramificada	Sulfonilureas, imidazolinonas

Tabla 3. Principales herbicidas de la familia de los triazínicos.

Herbicidas triazínicos
ATRAZINA
SIMAZINA
TRIAZINA
PROPAZINA
PROMETRIN
SIMETRIN

Dentro de los herbicidas triazínicos existen tres estructuras principales, los cuales dan pauta a una gran cantidad de derivados, los primeros son los triazínicos clorados cuyo esqueleto se ejemplifica en la figura 1A, de esta estructura son derivados los herbicidas: simazina, trietazina, atrazina, propazina, secbutilazina, terbutilazina, entre otros.

Por otra parte, en la figura 1B se muestra el esqueleto principal del siguiente grupo de herbicidas triazínicos, que se caracterizan por presentar un grupo metoxi; los integrantes más representativos de este grupo son: prometona, atratona, secbumetona y terbumetona. En la figura 1C se ejemplifica el esqueleto del tercer grupo de herbicidas triazínicos, en tal estructura es observada la presencia de un grupo metilto; dentro de los compuestos más representativos de este grupo tenemos: simetrin, prometrin, ametrin, desmetrin, metropotrin, entre otros.⁸

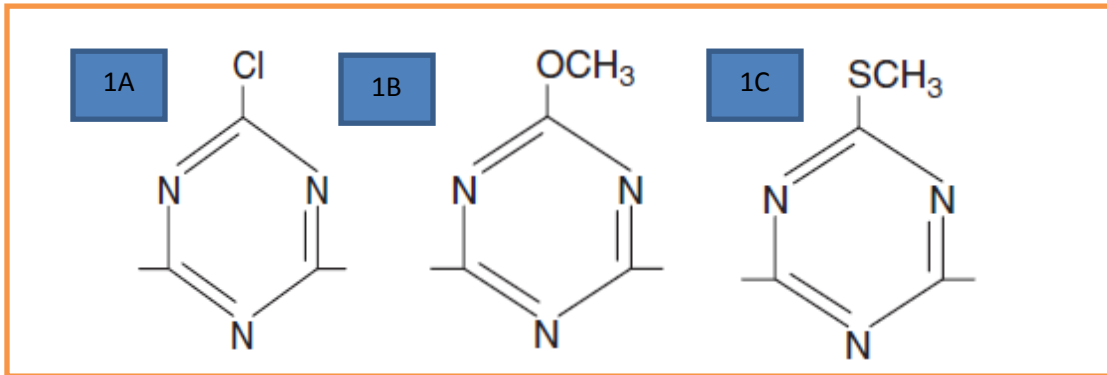


Figura 1. Estructuras principales de los herbicidas triazínicos.

Respecto a la toxicidad, estos herbicidas presentan una toxicidad baja, siendo sus principales problemas en intoxicaciones de tipo agudo, a la fecha no se han encontrado reportes de que produzcan carcinogénesis. En modelos animales machos no han presentado tales efectos, sin embargo en hembras provocan, si éstas están expuestas a altas dosis, una aparición temprana de tumores mamarios, sin embargo no se han encontrado datos contundentes en humanos sobre esta consideración, por lo que el riesgo de utilizar dichos productos está latente hasta que se logren encontrar datos contundentes sobre dichas sustancias. Debido a que los compuestos triazínicos tienen un alto efecto benéfico en el control de malezas de distintos cultivos, continúan siendo usados y forman parte fundamental del control de plagas en la actualidad, pero ante la necesidad de controlar el uso de dichos compuestos y con el fin de prevenir problemas de salud en la población, se han realizado estudios de toxicidad de la mayoría de los derivados triazínicos, por ello la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (USEPA) y la Unión Europea tienen registros de estos estudios con el fin de controlar el uso de los herbicidas bajo los parámetros de LOEL Y NOEL (Efectos estudiados no presentados y efectos más bajos presentados en los individuos de estudio). En la tabla 4 se presentan algunos datos representativos de diversos herbicidas.

Los resultados presentados en la tabla 4, fueron de estudios realizados con el herbicida comercial (concentración del 80%).⁹

Tabla 4. Algunos datos de toxicidad aguda de herbicidas triazínicos.

Herbicida	LD ₅₀ oral mg/Kg	LD ₅₀ piel mg/Kg	LD ₅₀ inhalación mg/L	Categoría
Atrazina	1869-3090	≥2000	≥5.8	Precaución
Simazina	≥5000	≥2000	≥1.7	Precaución
Ametrin	1009-1356	≥2020	≥5.2	Precaución
Prometrin	1802-2076	≥3170	4.96	Precaución
Propazina	≥5050	≥5050	≥1.22	Peligro
Prometon	1520-4350	≥2020	≥3.2	Precaución

8.3 Atrazina

Dentro de los herbicidas triazínicos se encuentra la atrazina (6-cloro-N-etil-N-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) el cual es uno de los herbicidas triazínicos más utilizados para el control de malezas en cultivos de maíz, piña, sorgo, entre otros.

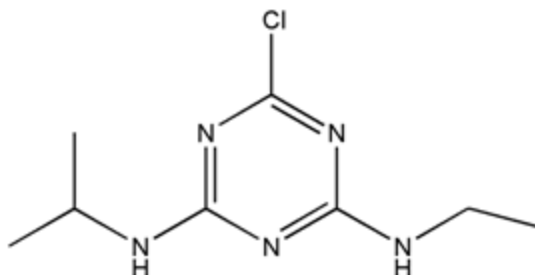


Figura 2. Estructura química de la atrazina.

La atrazina presenta un carácter básico con un pKa de 1.38 y una solubilidad en agua muy baja tan solo de 30 mg/l, en la tabla 5, se resumen otras características físico-químicas del compuesto. ¹⁰

Tabla 5. Características físico-químicas de la atrazina.

Características	Dato
Masa molar	215.72 g/mol
Punto de fusión	176.5 °C
Densidad sólido	1.19 g/ml (20 °C)
Estado físico	Sólido Blanco
Coefficiente de adsorción	87.8 ml/g
pKa	1.38

Según estadísticas de la EPA (Agencia de Protección Ambiental) es uno de los herbicidas más usados en Estados Unidos, habiendo sido utilizados entre los años de 1987 y 1995, entre 31 y 35 millones de kilogramos anuales.¹¹

8.3.1 Liberación y degradación de atrazina

La atrazina se libera al ambiente principalmente en su uso en suelos agrícolas, sin embargo una fracción de entre un 2.4% y un 14% se volatiliza y viaja por la atmósfera a sitios diversos y diferentes a la zona en la cual fue aplicada, cayendo en estas zonas junto con las precipitaciones. Una vez en el suelo, puede ser transportado por el agua residual o la lluvia, alcanzando ríos, lagos, mares y puede traspasar hasta mantos freáticos, esto bajo los fenómenos de lixiviación, adsorción, absorción, arrastre superficial y degradación.¹²

Además, la atrazina presenta una alta resistencia a la degradación química y microbiológica, lo que aumenta su potencial efecto acumulativo y a la vez contaminante.

La degradación de la atrazina depende de las condiciones del suelo, en ese sentido; si un suelo tiene un alto contenido orgánico, la degradación microbiológica se encargará de los residuos de dicho pesticida, sin embargo si las condiciones de pH no oscilan entre 6.5 y 7.5, las bacterias encargadas de su degradación no pueden sobrevivir, lo cual hace que la atrazina siga en el suelo. Por otro lado, las condiciones del suelo en cuanto a humedad y contenido de materia orgánica, afectan igualmente el crecimiento bacteriano impidiendo la degradación de la atrazina, si la humedad oscila entre 50-60% y el contenido de materia orgánica se encuentra en una relación 1:4 o 1:5 (materia orgánica/suelo) las condiciones son ideales para el desarrollo de bacterias de tipo *Pseudomona sp.*¹³

Con respecto a la degradación química, las condiciones de pH, materia orgánica y humedad, también juegan un papel importante, sobre todo la condición de humedad, ya que el proceso más frecuente mediante el cual se degrada la atrazina, es la hidrólisis, esto va de la mano junto con las condiciones de temperatura, debido a que la degradación química en general no corresponde solamente a un tipo de reacción, sino a un conjunto de reacciones secuenciales de

tipo hidrolíticas y que, además están asociadas directamente con los procesos bioquímicos de las bacterias y las plantas.¹⁴

Las condiciones para una buena degradación química son contenidos altos de agua en los suelos (humedad mayor al 50%), temperaturas ambientes mayores a 25°C y un pH ligeramente ácido.¹⁴

El resultado de la degradación química principalmente es la 2-hidroxiatrazina o HA (2-hidroxi-4-etil-6-isopropil, 1,3,5-triazina), mientras que el resultado de la degradación microbiológica principalmente es la desetilatrazina o DEA (2-amino-4-cloro-6-isopropilamino-1,3,5-triazina), aunque estos metabolitos son los principales dentro de la degradación, existen varios metabolitos reportados, como por ejemplo: el ácido cianúrico, el cual es el resultado de la mayor degradación de la atrazina y la degradación de los metabolitos, tanto en forma microbiológica como química, DIA o desetildesisopropil atrazina, deetildesisopropil atrazina o DEDIA, entre otros. Estos metabolitos representan el resultado del herbicida y su interacción con el medio ambiente y son sustancias con un potencial toxicológico igual, similar o totalmente diferente al de la sustancia original, lo que representa un problema a nivel normativo, ya que no solo se debe estudiar el comportamiento del herbicida en el medio ambiente, sino el comportamiento y la naturaleza de las interacciones que establezcan los metabolitos resultantes de la degradación de la sustancia original.¹⁵

La figura 3 muestra los principales metabolitos resultantes de la interacción atrazina-suelo de acuerdo a su degradación.

Dentro de la estabilidad de la atrazina una vez en el suelo, se ha encontrado que su tiempo de vida media, en suelos de alto contenido orgánico y pH ácido, oscila entre tres y cuatro meses y muy pocas veces ha sido reportado que la atrazina se retenga por más de un año en el sitio de aplicación, lo cual la hace muy estable en el ambiente, además de que la degradación a tales condiciones de pH está poco favorecida.¹⁶

8.3.2 Toxicidad

Dentro de la toxicidad de la atrazina, han sido reportados efectos asociados con patologías reproductivas, tales como: partos prematuros y desarrollo fetal retardado; algunos casos de dermatitis por ingesta continua de atrazina en agua, cáncer de estómago, así mismo también se han reportado afecciones a la fauna de ríos, tales como daños asociados al sistema endocrino de ranas. No hay reportes de estudios sobre la atrazina en medio ambiente, ya que se considera que no se acumula en peces y no representa riesgo alguno para especies acuáticas, más que para los anfibios en los cuales se observa nuevamente el patrón de anomalías fetales y productos con afectaciones en extremidades inferiores. Aun con estos estudios todavía no se tiene asociación directa con cáncer, por lo que no es considerado un agente cancerígeno potencial, ubicándose en el nivel 3 de la clasificación de la agencia internacional de investigación sobre el cáncer (IARC) ¹⁷

Cabe recalcar que todos los efectos o relaciones que tiene la atrazina en afectaciones fisiológicas en el feto, señalan que la exposición crónica a la atrazina, provoca efectos en la formación de este y en los gametos de los individuos.

De manera aguda la atrazina presenta muchos más efectos dañinos, que al no ser controlados pueden desembocar en problemas mucho más serios, tales como:

- a) Irritación de piel, ojos y mucosas.
- b) A dosis múltiples se presentan: dermatitis, diarrea y dolores abdominales.
- c) A dosis múltiples y altas: hipotensión, daño pulmonar, sangrado intestinal, shock y falla renal, así como: daño hepático y depresión del Sistema Nervioso Central. ¹⁸

8.3.3 Sorción y desorción de atrazina en suelos

Bajo los parámetros reportados en la literatura, se encuentra que la atrazina presenta un movimiento de sorción en suelos de alta humedad y alta cantidad de materia orgánica, presentándose una sorción vertical, siendo 25 cm, la profundidad del sitio en donde la atrazina comienza a acumularse en los suelos. Ante una alta retención de atrazina a esa profundidad y ante las condiciones del suelo antes mencionadas, también existe una degradación de la atrazina, predominantemente microbiológica.

Por otro lado, en otro estudio de adsorción, se encontró que aún en suelos muy mineralizados, es decir, provenientes de suelos áridos, la atrazina tiende a moverse por debajo de los 25 cm, esto aunado al estudio anterior confiere que la atrazina tiende a absorberse y adsorberse alrededor de los 25 cm, y a partir de esa profundidad comienza su degradación química o microbiológica según el tipo de suelo. Siendo pues la atrazina un compuesto altamente móvil en suelos, y siendo su movilidad mayor a un contenido más alto de materia orgánica, a mayor alcalinidad del suelo, y mayor salinidad, y en suelos con alto contenido de materia orgánica, la atrazina suele desplazarse de manera mucho más rápida, sin embargo no alcanza profundidades mayores a 25 cm, debido a que la materia orgánica disminuye a mayor profundidad, además ligado a este hecho también existe una altísima probabilidad de que la atrazina permanezca más tiempo en el suelo e impide su degradación, tan es así que se ha demostrado que el tiempo de vida media de la atrazina en suelos con las características antes mencionadas oscila entre los ocho y nueve meses.¹⁹

Dentro de la movilidad de la atrazina, los parámetros más importantes son las características del suelo, si bien el parámetro que se reporta ligado a dicha movilidad de manera positiva es la cantidad de materia orgánica, existen otros estudios que corroboran este hecho a partir del estudio de manera inversa, es decir en vez de la evaluación de la sorción del herbicida, se evaluó la desorción, encontrándose que a mayor profundidad, es decir mayor a los 25 cm, se tiene una relación lineal entre la fracción de atrazina liberada y la fracción de atrazina retenida, siendo que a menor profundidad existe una mayor retención que

liberación del herbicida esto para el caso de suelos con cantidades de arena y arcilla variables.²⁰

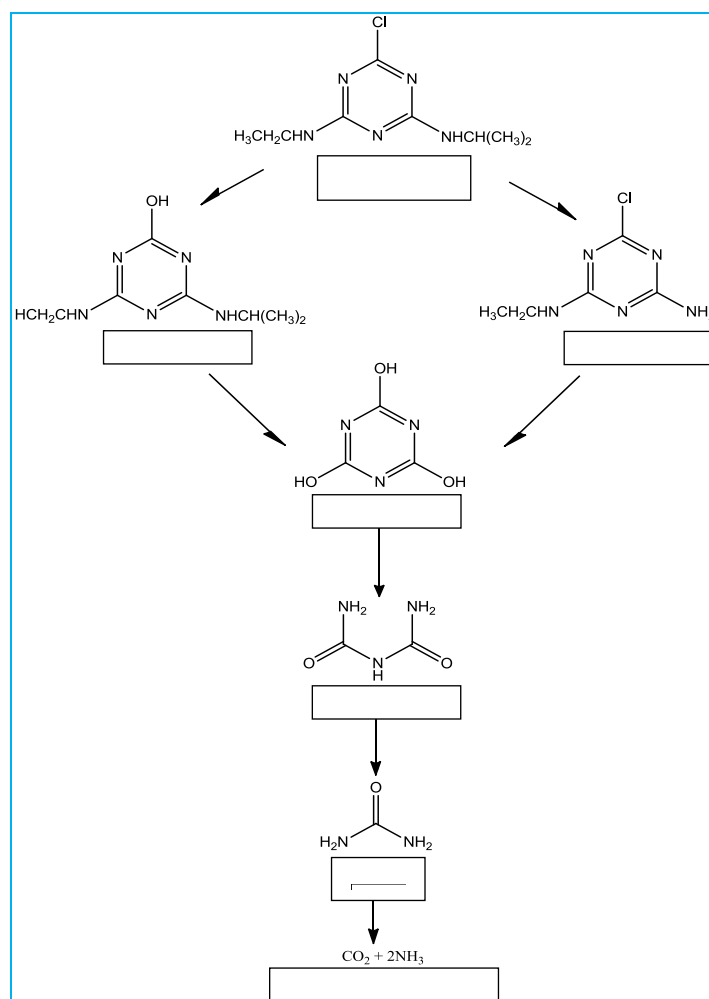
Otro parámetro importante va definido según su distribución en el suelo, es decir la movilidad horizontal del herbicida. Para evaluar dicho parámetro, es de suma importancia el tamaño de partícula del suelo, que la capa subyacente sea muy arcillosa, el contenido de materia orgánica y humedad, así como también la homogeneidad del tamaño de partícula, siendo los parámetros de materia orgánica y humedad directamente proporcionales con la movilidad del pesticida y por ende a su tiempo de vida media, aunado a eso, si el suelo es homogéneo, con un contenido de materia orgánica comprendido entre un 25 y un 45% y con pH ligeramente ácido, la movilidad de la atrazina se ve aumentada significativamente (aún con el alto contenido de materia orgánica), reteniéndose en los sitios en donde exista una mayor cantidad de materia orgánica, esto propicia la aparición del metabolito desetilatrazina, y con el paso del tiempo la concentración de atrazina y desetilatrazina guardan una relación proporcional, entre el decaimiento de la concentración de la atrazina y el aumento de la concentración de la desetilatrazina, aunque los estudios de dicha relación aún son controversiales, debido a que no se considera la presencia de otros metabolitos de la atrazina y el efecto de la hidrofobicidad del suelo.

El mismo proceso se ha determinado entre la atrazina y la hidroxiatrazina, sólo que con condiciones en las cuales la humedad es muy alta o bien en condiciones de lluvia constante (probablemente cultivos con riego controlado), aunado a partículas no homogéneas y condiciones de materia orgánica que pueden ir desde un 20% hasta un 30%.²¹

El arrastre debido a precipitaciones en condiciones de pH ácido y materia orgánica alta, provocan en los suelos homogéneos, una estabilidad del pesticida a nivel superficial, no llegando a más de 10 cm de profundidad la penetración del pesticida, mientras que en estas mismas condiciones y en suelos heterogéneos, provocan un movimiento horizontal y vertical mucho más pronunciado, siendo profundidades de entre 20 y 50 cm el sitio en el cual el pesticida es retenido.²²

Cabe recalcar que el tipo de suelo también repercute en dichos procesos, mientras que en suelos arcillosos, los procesos de adsorción son mucho más activos, en suelos arenosos el pesticida se ve arrastrado y generalmente es en este tipo de suelos en donde la atrazina puede llegar a mantos acuíferos, debido a la baja o nula interacción de agua-pesticida con el suelo, mientras que en suelos limosos (que carecen de materia orgánica, presentan humedad, una alta condición térmica y con una interacción aire-suelo muy baja) el proceso es meramente superficial, siendo dependiente del tamaño de partícula del pesticida y la fase en la cual viaja (acuosa u orgánica).²³

Figura 3. Principales productos de la descomposición de atrazina.



8.3.4 Métodos de análisis de la atrazina

Dentro de los distintos métodos de análisis y cuantificación de la atrazina y compuestos triazínicos en general, se presentan en primer lugar las valoraciones, seguidas de las técnicas instrumentales de cromatografía de gases y líquidos.

8.3.4.1 Valoraciones

Las valoraciones son los procesos más simples que existen dentro de los análisis químicos, esto es debido a que solamente representan el uso de reactivos denominados titulantes, los cuales son de concentración conocida, y que reaccionan de manera cuantitativa y específica con el analito. Existen dos tipos de valoraciones: **directas e indirectas.**

- a) Las valoraciones directas, en las cuales el analito se titula directamente con el reactivo titulante, son aplicadas a los compuestos triazínicos que presentan el grupo metiltilio, ya que se aprovecha el carácter básico que se presenta en los átomos de nitrógeno, valorándose así la muestra con un ácido fuerte como lo es el perclórico. Aunado a este análisis, se debe efectuar la valoración del contenido de agua en el ácido perclórico por el método de Karl-Fisher, para eliminar impurezas contenidas en el medio de reacción, ya que el compuesto generalmente viene de manera acuosa.
- b) Los compuestos clorotriazínicos no pueden ser valorados con la técnica anterior, debido a que el cloro inhibe las propiedades ácido base, lo que hace que los electrones circulen por todo el anillo aromático disminuyendo el carácter básico de la molécula, es por ello que se utiliza una valoración indirecta, en la cual se convierte el cloro orgánico en cloro inorgánico mediante el uso de morfolina, la cual mediante una reacción de condensación pasará el cloro orgánico a cloruro, una vez hecho esto, se titula con nitrato de plata monitoreándose potenciométricamente.²⁴

8.3.4.2 Cromatografía

La cromatografía representa una de las técnicas analíticas instrumentales más utilizadas para la cuantificación de diferentes analitos en diferentes matrices, existiendo distintas modalidades entre las que se encuentran:

- a) Cromatografía de gases (CG)
- b) Cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR o HPLC)
- c) Cromatografía por exclusión (CE)
- d) Cromatografía en capa fina (CCF)
- e) Cromatografía de iones (CI)
- f) Cromatografía de afinidad (CA)

La cromatografía se fundamenta en la interacción de un analito con dos fases, una fase denominada móvil y otra fase denominada estacionaria, el analito debe moverse por un sistema físico-químico junto a la fase móvil, e interaccionará con la fase estacionaria estableciendo equilibrios de adsorción y cuantificándose los diferentes analitos presentes en la matriz según vayan saliendo del sistema físico-químico creado.

El proceso de equilibrio de reparto se representa de la siguiente forma:

$$K_R = \frac{A_{est}}{A_{mov}}$$

En donde:

K_R - Equilibrio de reparto

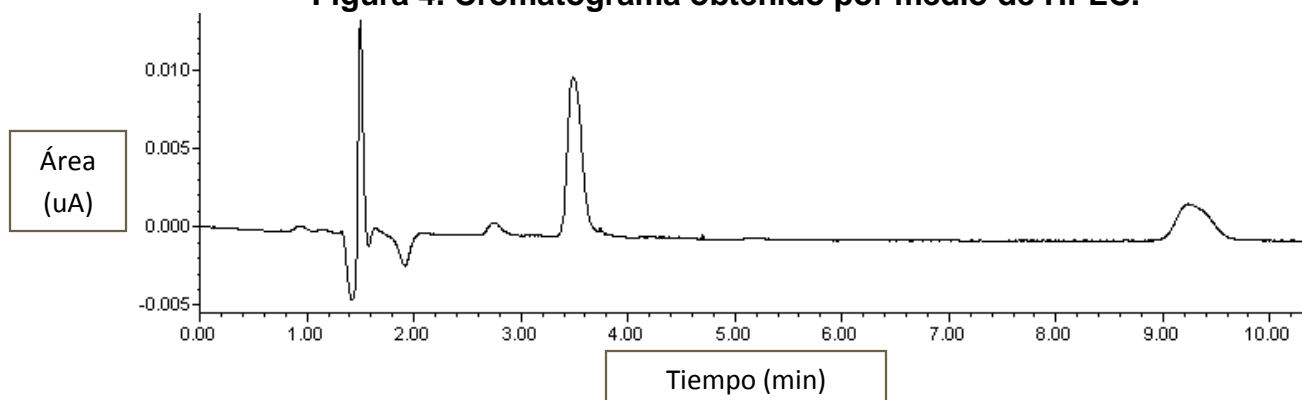
A_{est} - Analito en la fase estacionaria

A_{mov} - Analito en la fase móvil

Esta expresión es aplicable a todos los componentes de la matriz, es decir el analito y los diferentes componentes que lo acompañan formando la matriz, los cuales pasarán por el sistema y todos presentarán dichas interacciones, siendo la afinidad por la fase estacionaria la limitante para que salgan del sistema. Es de

importancia recalcar que el equilibrio de reparto entre ambas fases es reversible, lo que implica que la interacción con la fase estacionaria simplemente es temporal. El resultado de un análisis cromatográfico es un cromatograma, el cual presenta diferentes picos, los cuales representan un analito diferente, la figura 4 muestra un cromatograma obtenido mediante HPLC, en el cual se muestran los diferentes picos obtenidos del análisis de una muestra en matriz acuosa.

Figura 4. Cromatograma obtenido por medio de HPLC.



La evaluación de la fase estacionaria y del efecto de la fase móvil en dichas interacciones se da por medio de los parámetros cromatográficos, presentados a continuación:

- 1) Tiempo de retención (t_r). Es el tiempo que tarda en salir él o los analitos del sistema cromatográfico.
- 2) Tiempo Muerto (t_0). Es el tiempo que tardaría en salir un analito que no se retiene para nada en la fase estacionaria.
- 3) Tiempo de retención corregido (t_r'). Mide el tiempo que el analito permanece en la fase estacionaria. Siendo una diferencia del tiempo de retención y el tiempo muerto.
- 4) Ancho de un pico cromatográfico a la base del pico (W_b). Es la porción de la línea base intersectada por las tangentes al pico, representa 4σ y es utilizado para calcular la eficiencia del sistema.
- 5) Ancho a la mitad de la altura del pico cromatográfico ($W_{1/2}$). Representa la medida de un pico cromatográfico a la mitad de la altura del mismo.

- 6) Número de platos teóricos o eficiencia del sistema (N). Cada plato teórico representa un equilibrio teórico de distribución del analito entre las fases; el número total de platos representa el poder de separación de la columna, cuando existan un mayor número de platos, mejor será la columna. Dicho parámetro se puede calcular por medio de las siguientes ecuaciones:

$$N = 16 \left(\frac{t_r}{W_b} \right)^2 = 5.545 \left(\frac{t_r}{W_{1/2}} \right)^2 = 2\pi \left(\frac{t_r}{\frac{\text{Área}}{\text{Altura}}} \right)^2$$

- 7) Altura equivalente a un plato teórico (H). Segmento de la columna que representa un plato teórico, que es una medida inversa de la eficiencia del sistema, definiéndose matemáticamente como:

$$H = \frac{L}{N}$$

En donde L representa la longitud de la columna.

- 8) Factor de capacidad (k'). Es la razón resultante de evaluar la cantidad de analito en la fase estacionaria (columna) y la cantidad del analito en la fase móvil, también definida en tiempos de retención, entre la fase estacionaria y móvil:

$$k' = \frac{t'_r}{t_0}$$

- 9) Selectividad (α). Mide las diferencias relativas entre la interacción de dos solutos con la fase estacionaria, esto significa que a mayor valor de α (mayor a 1) la columna presenta mayor selectividad y mejor separación entre analitos calculándose de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{t'_{r,2}}{t'_{r,1}} \geq 1$$

10) Resolución (R_s). Representa la separación de los picos cromatográficos resultantes en un cromatograma, valores de resolución mayores o iguales a 1.5, representan una buena separación entre los picos cromatográficos, lo cual se convierte en un parámetro importante para la cuantificación de los analitos de interés.

$$R_s = \frac{2(t_{r2} - t_{r1})}{W_{b2} - W_{b1}}$$

Basándose en estos parámetros se encuentran las condiciones adecuadas en un análisis cromatográfico, y englobándose todas las variables se llega a la siguiente ecuación:

$$R_s = \frac{\sqrt{L/H}}{4} \left(\frac{k'}{1+k'} \right) \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right)$$

Resultando del análisis de la ecuación anterior, por el hecho de que se tienen parámetros exponenciales y asintóticos a valores mayores de factor de capacidad, selectividad y número de platos teóricos se obtienen los siguientes postulados:

- I. A mayor factor de capacidad, mayor retención y mejor resolución, esto implicaría que un factor de capacidad mayor a seis generaría una mejor separación, pero no implica que sea en un tiempo corto.
- II. A mayor selectividad, mayor resolución, pero una mayor selectividad no implica menor tiempo de análisis.
- III. A mayor número de platos teóricos, mejores separaciones ($R_s \propto \sqrt{N}$), esto implica que se deben de tener valores de platos teóricos en magnitudes de miles.

Con el fin de asegurar el mejor rendimiento en un análisis cromatográfico, se han desarrollado ecuaciones en las cuales se evalúan los efectos más importantes en la eficiencia de un sistema cromatográfico, una de las más representativas es la ecuación de Van Deemter, cuya forma es:

$$H = A + \frac{B}{v} + (C * v)$$

En donde:

A Es el efecto multicanal, analiza el efecto del tamaño y forma de partícula, y en sistemas empacados su densidad.

B Representa la disfunción axial, lo que depende de la movilidad de las moléculas en las fases.

C Representa la resistencia a la transferencia de masa, es decir mayor eficiencia a fases menos viscosas.

v La velocidad de la fase móvil, de la ecuación se deduce que afecta la altura del plato teórico y que existe un flujo en el cual se obtiene la máxima eficacia de un sistema.

Los componentes de un sistema cromatográfico se resumen en la tabla 6, sólo se incluye cromatografía de líquidos y gases, ya que son las formas más usuales.²⁵

Tabla 6. Principales componentes de cromatografía de gases y líquidos.

Característica	Cromatografía de gases	Cromatografía de líquidos
Método de inyección	On column/Split/Splitless (se puede automatizar)	Bombeo por válvula de inyección
Tipos de columnas	Capilares	Empacadas
Tipos de detectores	FID (Ionización de flama) TCD (Conductividad térmica) ECD (Captura de electrones) NPD (Nitrógeno-Fósforo) FPD (Fotométrico de flama) PD (Fotoionización) Acoplado a espectrometría de masas.	UV-Vis (Ultravioleta-visible, de onda fija, onda variable de arreglo de diodos) CD (Conductimétrico) IRD (Índice de refracción) FD (Fluorescencia) ED (Electroquímico) Acoplado a espectrometría de masas
Fases móviles	Helio o hidrógeno	Variables, generalmente los disolventes más usuales son agua, metanol, acetonitrilo, buffers de acetatos y fosfatos
Modos de trabajo	Isotérmico Gradientes de temperatura	Fase normal, fase reversa isocrático, gradientes de elución.
Fases estacionarias	Múltiples	C-18 en su gran mayoría.

Para la cuantificación de atrazina se reportan dos metodologías por cromatografía, las cuales se describen brevemente a continuación:

a) Cromatografía de Gases

Método de la Asociación Oficial de Químicos Analíticos y el Consejo Colaborativo Internacional de Plaguicidas (AOAC-CIPAC). Se utiliza un detector de ionización de flama y una columna empacada con 3% de Carbowax 20 M, se utiliza N₂ como gas acarreador con un flujo de 45-70 ml/min, la temperatura en el inyector debe ser de 240°C, en la columna de 200±10 °C y en el detector de 240 °C.

b) Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR o HPLC)

Método de la EPA para determinar pesticidas nitrogenados. Fase inversa, detector de UV (arreglo de diodos), longitud de onda de las lecturas 225 nm (se recomienda hacer un barrido que comprenda de 220 a 254 nm. Fase móvil: metanol/agua (65:35) Flujo de 1.0 ml/min. Fase estacionaria: Columna C₁₈ de dimensiones: 4.0 mm x 250.0 mm con un tamaño de partícula de 5.0 µm.

8.4 Isotermas de sorción

La adsorción es un proceso físico-químico en el cual un compuesto de interés es extraído de una fase y se concentra en la superficie de otra, por lo cual se considera un fenómeno de superficie; la especie que es adsorbida se denomina “adsorbato,” mientras que la superficie en donde se adsorbe el “adsorbato” es llamada “adsorbente”. Existe también el proceso de absorción en el cual él o los compuestos de interés pasan de una fase hacia la otra y se depositan dentro de la segunda fase, formando mezclas uniformes.²⁶

Existen tres tipos de adsorción, clasificadas según la naturaleza de las fases; adsorción eléctrica, también debida a interacciones de Van der Waals y la llamada química.²⁷

- a) **Adsorción eléctrica.** Denominada de esta manera debido a que engloba los intercambios iónicos, en donde los iones o partículas cargadas en una fase se depositan en la superficie de otra debido a que ejerce mayor atracción electrostática sobre estas partículas.

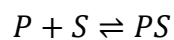
La carga de los iones influye en la atracción que ejercen las fases sobre la partícula, también dicha carga representa la reversibilidad de la adsorción, por lo que la interacción ejercida entre la partícula y la fase tendrá una mayor fuerza cuando las cargas de ambas especies se neutralicen para alcanzar estabilidad.

- b) **Adsorción debida a interacciones de Van der Waals.** Denominadas adsorciones físicas, en general estas interacciones, conocidas como interacciones débiles, se dan a nivel superficial por mera influencia de la generación de dipolos en las especies involucradas, debido a esta generación de dipolos, la partícula adsorbida presenta una retención débil por parte de la superficie, lo que le confiere movilidad dentro de toda la superficie en donde está adsorbida la partícula. Esto sucede con la mayoría de los compuestos orgánicos, y por ello presentan una alta movilidad en una gran mayoría de matrices.

- c) **Adsorción química.** Cuando el “adsorbato” presenta interacción con el “adsorbente” a nivel químico, se generan interacciones químicas fuertes con tal energía que son análogas a los enlaces químicos, la fuerza de las interacciones químicas son mucho más fuertes que las interacciones que se producen en los fenómenos de adsorción antes mencionados, lo cual confiere a la adsorción química una estabilidad mucho más fuerte que cualquier otro tipo de adsorción.

En todos los tipos de adsorción el medio presenta una influencia muy fuerte para que se lleven a cabo dichos fenómenos, ya que la composición de la matriz, el pH, la temperatura, la humedad, la cantidad de materia orgánica, etc., afectan directamente estos procesos.**28**

Para el estudio del comportamiento de adsorción de una partícula específica en una superficie, se considera que la adsorción presenta un equilibrio entre la interacción partícula libre y partícula adsorbida, la cantidad adsorbida depende de los factores antes mencionados, el equilibrio se representa según la siguiente ecuación:



En donde:

P Representa la partícula

S Representa la superficie

PS Representa la adsorción de la partícula *P* en la superficie *S*

Debido a que la matriz o superficie, no puede ser manipulada durante la experimentación en su composición, se experimenta con la partícula, por lo que el equilibrio queda representado como:

$$K_D = \frac{[P]_{SP}}{[P]_L}$$

En donde:

K_D Representa la constante de equilibrio de la partícula P en la fase adsorbida y la fase libre. También se conoce como coeficiente de adsorción.

$[P]_{SP}$ Representa la concentración o cantidad de la partícula P adsorbida por la superficie S .

$[P]_L$ Representa la concentración o cantidad de la partícula P libre o que no se adsorbió.

Experimentalmente, como solamente se puede manipular la concentración o cantidad de la partícula P , existen dos metodologías para realizar los experimentos de esta especie: experimentación en batch y experimentación en columna.

- a) **Experimentación en batch.** Este tipo de experimentos se basan en colocar concentraciones conocidas de la partícula P en contacto con cierta cantidad de la superficie y se agitan durante cierto tiempo con la finalidad de que la superficie adsorba la mayor cantidad de la partícula P . En estos experimentos se simulan de mejor manera las condiciones ambientales.

- b) **Experimentación en columna.** Este tipo de experimentos se basan en la formación de una columna con la matriz o superficie y en pasar a través de la columna de manera vertical, cantidades de la partícula P en disolución, de tal manera que se simula la adsorción en las diferentes capas de la superficie a estudiar. En estos experimentos se simulan de mejor manera las condiciones de campo, sin la interacción biótica y abiótica del medio.

Una vez realizados los experimentos se cuantifica la cantidad de la partícula P libre y por diferencia se obtiene la cantidad de dicha partícula sorbida, estos datos generan una gráfica en la cual se tiene en el eje X la concentración de la partícula libre (CL) y en el eje de las ordenadas la concentración de la partícula sorbida (Cs), la gráfica debe presentar un sistema lineal de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$C_s = K_D * CL$$

Cuando la gráfica no es lineal se realizan aproximaciones para convertirla en lineal, dichas ecuaciones se mencionan a continuación:

a) Isoterma de Freundlich

Cuya fórmula general es: $C_s = K_D * CL^{1/n}$

En donde n representa una constante cuyo valor oscila entre 0 y 1, y que es dependiente de la interacción de la superficie con la partícula, así como de la homogeneidad de la superficie; de forma lineal el modelo queda representado como:

$$\log C_s = \log K_D + \frac{1}{n} \log CL$$

b) Isoterma de Langmuir

El modelo propuesto es:

$$C_s = \frac{a * CL}{(1 + b) CL}$$

En donde a y b son constantes que dependen del tipo de superficie y de su composición química. La forma lineal del modelo queda representada como:

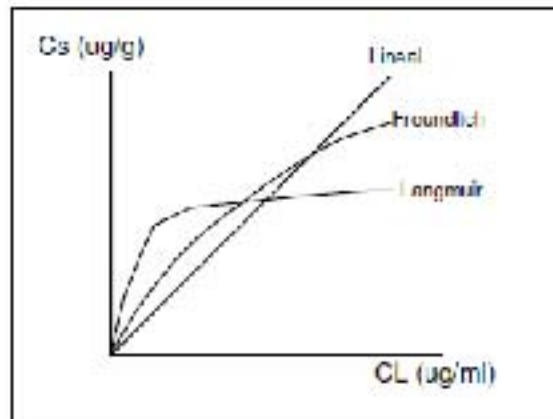
$$\frac{1}{C_s} = \left(\frac{1}{a} * \frac{1}{CL} \right) + \frac{b}{a} = \left(\frac{1}{a} * \frac{1}{CL} \right) + A$$

En donde el cociente de b/a , representa una nueva constante, A , que relaciona la energía de adsorción entre la composición química y el efecto de la superficie existente.

Las tres ecuaciones quedan representadas en la figura 5.

Los modelos han tenido evoluciones de acuerdo a la especificidad de los estudios con respecto a la adsorción, tan es así que existen reportados una gran variedad de modelos de adsorción para distintas partículas y matrices.²⁹

Figura 5. Modelos de adsorción.



9. METODOLOGÍA.

9.1 Instrumentación: Equipo, materiales y reactivos

- Para la cuantificación de la atrazina e hidroxiatrazina se utilizó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución, conformado por dos bombas marca WATERS modelo 1525, un automuestreador marca WATERS modelo 717 y un detector UV-DAD marca WATERS modelo 2998, utilizando el software Empower 2 BUILD 2154 de WATERS CORPORATION.
- Una columna analítica Spherisorb ODS2 (250x4.6 mm) de 5 µm de tamaño de partícula.
- Purificador y desionizador de agua Milli-Q Modelo 185 de Millipore.
- Balanza analítica de capacidad de 210 g y precisión de 0.1 mg marca Ohaus, modelo Explorer.
- Agitador para tubos con rotor marca Glass-Col modelo ARD-4512.
- Micropipeta Rainin Classic, 20-200 µL Mod. 10824677G.
- Micropipeta Rainin Classic, 100-1000 µL Mod. HC968503G.
- Micropipeta Rainin Classic, 500-5000 µL Mod. E0905676G.
- Filtros de nylon para jeringa de tamaño de poro 0.45 µm marca Millipore.
- Atrazina grado analítico pureza 98.9%, Chem Service.
- Hidroxiatrazina analítico pureza 99.5%, Chem Service.
- Acetonitrilo grado HPLC (99.9%), tecsiquim.
- Metanol grado HPLC (99.9%), tecsiquim.
- Buffer de fosfatos de pH 7.2 reactivo analítico, (98.9%) Sigma Aldrich.
- Cloruro de calcio dihidratado ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$), reagent Plus, ($\geq 99\%$), Sigma Aldrich.

9.2 Recolección de muestras

Se realizó un muestreo en suelos de parcelas del Centro Internacional del Mejoramiento del Maíz y Trigo de México (CIMMyT). Las muestras fueron tamizadas a humedad de campo, utilizando una malla del #10 (2 mm) y almacenadas a 4°C hasta su utilización.

Las parcelas estudiadas fueron de dos tipos, labranza cero (LZ) y labranza convencional (LC), con residuos (+r) y sin residuos (-r). Las muestras recolectadas fueron a dos profundidades: 0-10 y 10-20 cm. Es importante recalcar que cada parcela, presenta su réplica en campo, por lo que en total se recolectaron 16 muestras. En la tabla 7 se resumen las características de las muestras de suelo y en la figura 1 se muestra una foto aérea del CIMMyT, señalándose las parcelas muestreadas.

9.3 Determinación de porcentaje de carbono total (CT), pH, y densidad de los suelos muestreados

9.3.1 Contenido de carbono total

Se utilizó un analizador elemental CHNS/O, marca PerkinElmer modelo 204 Series II, con 15 mg de suelo, y un estándar de acetanilida, a una temperatura crítica y de referencia de 980° y 640° respectivamente, utilizándose como material de referencia: ELCO 502-309

9.3.2 pH

Se tomaron 2 g de suelo y se pusieron en contacto con agua desionizada, la mezcla resultante se agitó durante diez minutos para posteriormente determinar este parámetro.

9.3.3 Densidad

Se pesaron 5 g de suelo en base húmeda y se colocaron en un recipiente de aluminio de capacidad de 5 mL, se tomó el peso y con esos dos resultados se calculó la densidad.

9.3.4 Determinación del porcentaje de humedad de los suelos muestreados

Se pesaron aproximadamente 10 g de cada suelo previamente tamizado, los cuales fueron colocados en una estufa a 105°C hasta alcanzar masa constante, determinándose por diferencia gravimétrica el contenido de humedad.

Tabla 7. Características de las muestras de suelo de estudio.

Labranza	Residuos	Profundidad (cm)	No de parcela
Cero	Con	0-10	28, 49
		10-20	28, 49
	Sin	0-10	13, 39
		10-20	13, 39
Convencional	Con	0-10	10, 40
		10-20	10, 40
	Sin	0-10	29, 51
		10-20	29, 51

Figura 6. Vista aérea del CIMMyT.



9.4 Experimentos de sorción

- a) En una primera etapa se realizó un proceso de extracción exhaustiva con la finalidad de evaluar la posible existencia de atrazina y de su metabolito en las muestras de campo, procedimiento optimizado por Prado y Gonzales, 2009, FES Zaragoza. Para este fin se utilizó metanol grado HPLC como disolvente extractante, la extracción se llevó a cabo utilizando una relación suelo-disolvente 1:2. La mezcla suelo-metanol se colocó en un tubo y fue sometida a un proceso de agitación a 150 rpm durante 2 horas, una vez transcurrido este tiempo, el sobrenadante fue filtrado y almacenado a 4°C hasta su análisis por medio de CLAR-UV-DAD.
- b) La obtención de las isotermas de sorción se realizó en formato batch, usando cinco niveles de concentración de ATZ e HA comprendidos en el intervalo de 0.7 a 24 ppm. En este caso, en un tubo con tapa se pesaron aproximadamente 4 g de suelo base seca y se le agregaron 15 ml de una disolución de cloruro de calcio 8 mM, la mezcla resultante fue sellada con papel parafilm, protegida con plástico burbuja para evitar la ruptura del tubo, y sometida a un proceso de agitación a 150 rpm durante 24 horas. Una vez transcurrido este tiempo se detuvo la agitación y se agregaron volúmenes conocidos de las disoluciones stock de atrazina e hidroxiatrazina para obtener las concentraciones en el intervalo de 0.7 a 24 ppm, cabe mencionar que a cada tubo fue necesario adicionarle un volumen suficiente de una mezcla de cloruro de calcio 8 mM-acetonitrilo en una relación 50-50 v/v hasta completar 5 ml de volumen total proveniente de la suma del stock de ATZ y HA y de la mezcla de CaCl₂-AcCN. Posteriormente, se midió el pH de cada tubo y el sistema fue sellado con papel parafilm y cubierto con papel aluminio para evitar la degradación fotolítica de la ATZ y de la HA, terminado este proceso los tubos fueron sometidos a agitación a 150 rpm durante 24 horas.
- Transcurrido este tiempo se detuvo la agitación, se midió el pH y el sobrenadante se filtró y se almacenó a 4°C hasta su posterior análisis por

medio de CLAR-DAD. Cabe mencionar que cada nivel de concentración de cada muestra de suelo de estudio fue preparado por duplicado.

9.5 Cuantificación de los compuestos de interés

Las concentraciones de atrazina y de 2-hidroxiatrazina fueron determinadas por medio de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución con detección de arreglo de diodos (HPLC-DAD), utilizando como fase estacionaria una columna Waters® Spherisorb 5 μm ODS2 4.6 X 250 mm y como fase móvil, una mezcla de buffer de fosfatos 0.005 M de pH 7.2-acetonitrilo, en una relación 60:40 v/v a un flujo de 1 ml/min, utilizando curvas de calibración externas (Diego Escamilla, en proceso). Leyéndose a 235 nm.

9.5.1 Preparación de estándares

Se pesaron aproximadamente 100 mg del estándar de ATZ, los cuales fueron disueltos en metanol y llevados a un volumen de final 100 ml con este disolvente, obteniéndose una disolución de aproximadamente 1000 ppm. Un procedimiento similar se siguió para la preparación de una disolución de HA de 1000 ppm.

Con dichas disoluciones se prepararon, por medio de dilución, estándares de concentración conocida para la obtención de las curvas de calibración de ambos analitos en cloruro de calcio 8 mM, así como los estándares para los experimentos de sorción.

9.5.2 Preparación del medio de disolución: cloruro de calcio 8 mM

Se pesaron aproximadamente 1.1880 g de cloruro de calcio, disolviéndolos y llevándolos a un volumen de 1000 ml con agua desionizada.

9.5.3 Trazo de las isotermas de sorción

Con los datos obtenidos se construyeron las isotermas de sorción de cada suelo, graficando la concentración retenida de atrazina o de 2-hidroxiatrazina, en $\mu\text{g/g}$ de suelo, versus la concentración inicial de atrazina o 2-hidroxiatrazina utilizada, en $\mu\text{g/ml}$.

10. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

10.1 Parámetros físico-químicos de los suelos analizados

En la tabla 8 se muestran los valores del porcentaje de carbono total, pH, densidad y composición de los suelos analizados. Se presentan los resultados obtenidos para cada una de las parcelas de estudio con su respectiva réplica en campo.

Tabla 8. Características de las parcelas muestreadas.

Parcela	Profundidad (cm)	Carbono total (%)	pH	Densidad (g/cm ³)
13	0-10	1.5	6.1	1.2
13	10-20	1.2	6.7	1.2
39	0-10	1.5	6.1	1.2
39	10-20	1.2	6.7	1.2
28	0-10	1.6	6.3	1.1
28	10-20	1.4	6.2	1.1
49	0-10	1.6	6.3	1.1
49	10-20	1.4	6.2	1.1
29	0-10	1.3	6.1	1.1
29	10-20	1.2	6.3	1.1
51	0-10	1.3	6.1	1.1
51	10-20	1.2	6.3	1.1
10	0-10	2.0	6.1	1.2
10	10-20	1.3	6.4	1.2
40	0-10	2.0	6.1	1.2
40	10-20	1.3	6.4	1.2

Las parcelas 13 y 39 son del tipo labranza cero sin residuos, las parcelas 28 y 49 labranza cero con residuos, mientras que las parcelas 29 y 51 corresponden al tratamiento de labranza convencional sin residuos y las parcelas 10 y 40 corresponden al tratamiento de labranza convencional con residuos. Cabe mencionar que en este trabajo, para monitorear el contenido de materia orgánica, se utilizó como un indicador de este parámetro, el valor de carbono total. Los valores de carbono total determinados se encuentran en el intervalo de 1.2 a 2%, se observa que se tiene una ligera mayor cantidad de carbono en los primeros 10 cm de cada una de las parcelas con respecto a la profundidad de 10 a 20 cm, lo cual es congruente, ya que se espera un mayor contenido de materia orgánica en la superficie de un suelo y que el contenido de ésta vaya disminuyendo al incrementarse la profundidad del sistema.

En cuanto a los resultados de pH, se observa que los valores de este parámetro se encuentran en el intervalo de 6.1 a 6.7, lo cual indica que se tienen parcelas de suelo con un carácter de ligeramente ácido a neutro.

En cuanto al parámetro de densidad se encontraron valores entre 1.1 y 1.2 g/cm³, con lo que se puede afirmar que prácticamente presentan las mismas características de tamaño de partícula.

10.2 Determinación de porcentaje de humedad

En la tabla 9 se muestran los resultados obtenidos una vez que los suelos alcanzaron masa constante. El valor presentado corresponde a cada una de las parcelas con su respectiva réplica de campo, así como también las diferentes profundidades de cada parcela. (Ver pág. 37)

Tabla 9. Porcentaje de humedad de los suelos estudiados.

Parcela *	Profundidad (cm)	%Humeda d	Parcela *	Profundidad (cm)	%Humed ad
13	0-10	12.3	28	0-10	14.8
13	10-20	8.4	28	10-20	13.9
39	0-10	13.0	49	0-10	14.7
39	10-20	10.5	49	10-20	15.3
29	0-10	10.3	10	0-10	11.3
29	10-20	8.7	10	10-20	9.8
51	0-10	12.1	40	0-10	12.3
51	10-20	12.5	40	10-20	11.6

***13 y 39 tipo labranza cero sin residuos.**

***28 y 49 labranza cero con residuos.**

***29 y 51 labranza convencional sin residuos.**

***10 y 40 labranza convencional con residuos.**

Se observa que el porcentaje de humedad es ligeramente mayor en las muestras obtenidas a profundidades de 0-10 cm, excepto en las parcelas 49 y 51 en las cuales el porcentaje de humedad es ligeramente mayor en la profundidad de 10-20 cm. Se presentan porcentajes de humedad entre el 8.4 y el 15.3% y se observa que existe un mayor contenido de humedad en las parcelas que tienen residuos con respecto a la que no (mayor contenido de humedad en las parcelas labranza cero y labranza convencional con residuos vs parcelas labranza cero y labranza convencional sin residuos), así como un mayor contenido de humedad en las parcelas de tratamiento labranza cero vs labranza convencional.

El objetivo de conocer el valor de la humedad del sistema de estudio, es el que este parámetro está directamente relacionado con el grado de retención que podrá presentar el suelo por los analitos de interés, ya que la superficie de contacto del suelo se incrementa con el contenido de agua, además de que este parámetro afecta las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas del sistema de trabajo.

10.3 Extracción exhaustiva

Con la finalidad de conocer la concentración remanente de atrazina, fue necesario analizar los extractos de suelo preparados por medio de HPLC, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 10. En esta tabla se presentan los promedios de los tratamientos estudiados debido a que no se observaron diferencias significativas entre las réplicas de campo, considerando las dos profundidades de estudio.

En el anexo 1 se muestran en su totalidad los resultados de dichos experimentos realizados en base seca.

Tabla 10. Concentraciones de atrazina determinadas en muestras sometidas al proceso de extracción exhaustiva.

Tratamiento (parcelas)	Profundidad (cm)	Atrazina $\mu\text{g/g}$ (Base húmeda)	Tratamiento (parcelas)	Profundidad (cm)	Atrazina $\mu\text{g/g}$ (Base húmeda)
Labranza cero, sin residuos	0-10	0.20	Labranza cero, sin residuos	10-20	0.42
Labranza cero, con residuos	0-10	0.20	Labranza cero, con residuos	10-20	0.20
Labranza convencional sin residuos	0-10	0.54	Labranza convencional sin residuos	10-20	0.45
Labranza convencional, con residuos	0-10	0.48	Labranza convencional, con residuos	10-20	0.40

Los tratamientos de labranza convencional presentan una ligera mayor cantidad de atrazina cuantificada después de la extracción exhaustiva, en comparación con el tratamiento de labranza cero y aunque en todos los casos se observó la presencia de atrazina, su concentración es muy baja.

También se observa en casi todos los casos, una mayor concentración de atrazina en la superficie (0-10 cm) con respecto a la profundidad de 10-20 cm, lo cual

puede atribuirse a que en la superficie existe un mayor contenido de materia orgánica y que ésta provoca la retención del analito de interés por medio de interacciones de Van der Waals.

10.4 Experimentos de sorción

Los resultados obtenidos en los experimentos de sorción, sobre la concentración de atrazina e hidroxiatrazina, se muestran en las siguientes tablas, éstos corresponden únicamente al tratamiento de labranza convencional con residuos de la parcela 10. Cabe mencionar que cada experimento se realizó de manera independiente por duplicado. Así mismo en el anexo 2, se muestran los resultados obtenidos para todas las parcelas de estudio.

Se muestran en la figura 7, el cromatograma de una de las muestras, señalándose el pico correspondiente a los compuestos de interés, mientras que la figura 8 muestra la curva de calibración para atrazina y 2-hidroxiatrazina.

Figura 7. Cromatograma obtenido del análisis de una muestra.

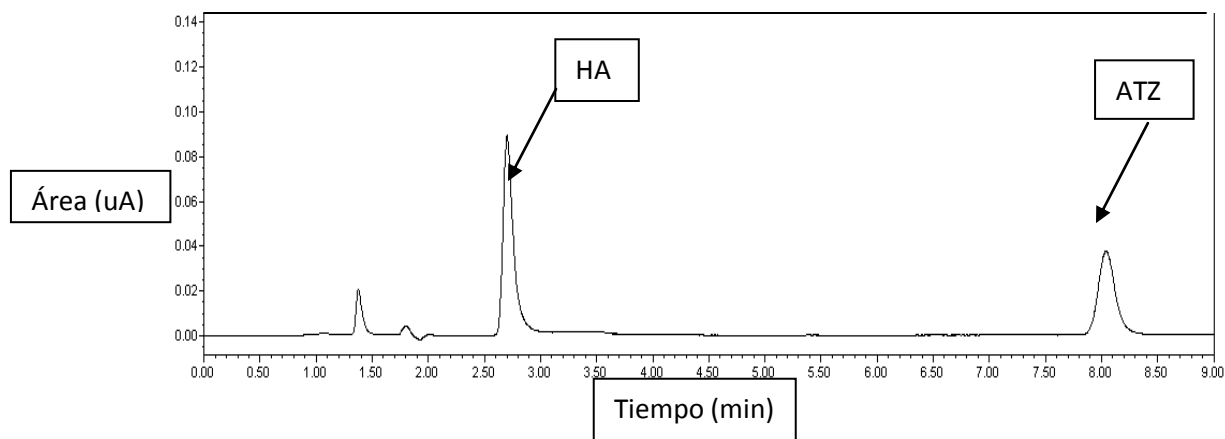


Figura 8. Curvas de calibración para la atrazina y la hidroxiatrazina.

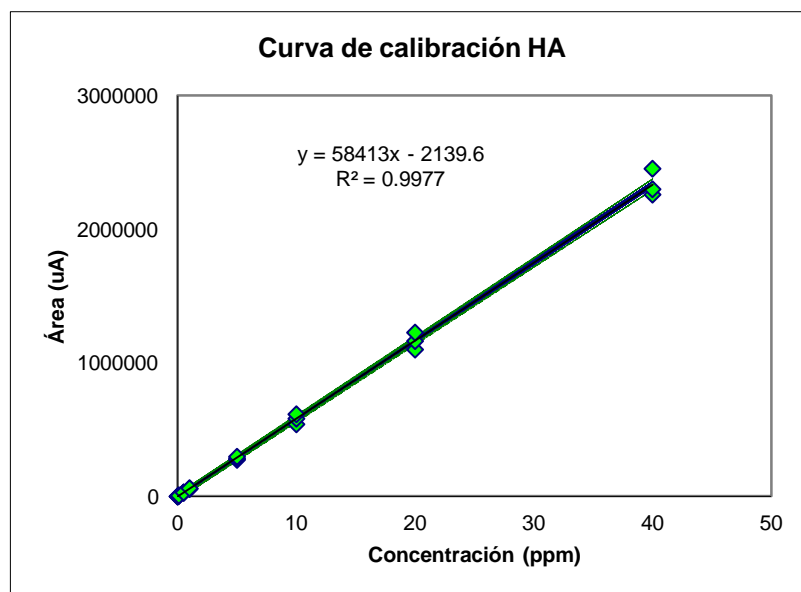
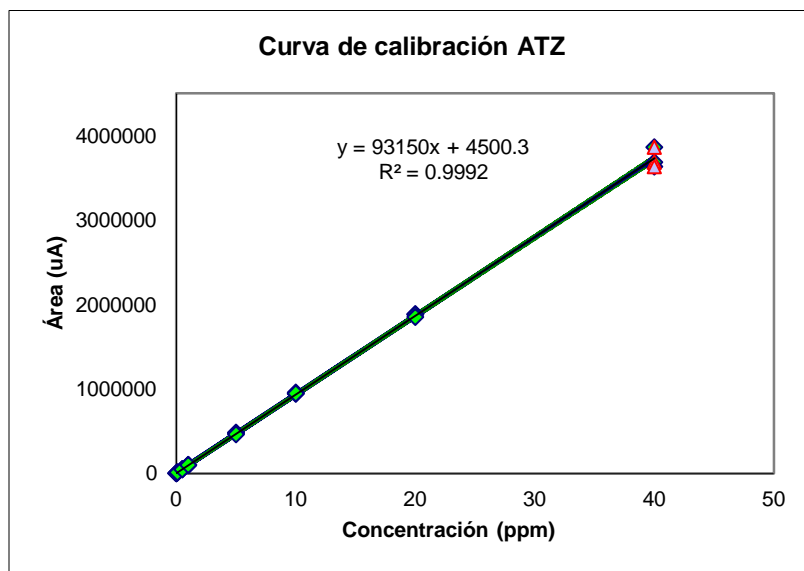


Tabla 11. Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza convencional con residuos correspondiente a la parcela 10.

Profundidad (cm)	[Atrazina] Inicial ($\mu\text{g/ml}$)	[Atrazina] final en fase acuosa ($\mu\text{g/ml}$)	[Atrazina] retenida en el suelo ($\mu\text{g/g}$)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.79	0.77	ND
0-10	0.79	0.74	ND
0-10	3.97	3.24	1.73
0-10	3.97	3.19	1.98
0-10	7.94	6.24	4.69
0-10	7.94	6.33	4.23
0-10	15.87	11.72	13.15
0-10	15.87	11.94	12.07
0-10	23.81	18.02	17.51
0-10	23.81	18.30	16.12
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.79	0.82	ND
10-20	0.79	0.86	ND
10-20	3.97	3.35	1.21
10-20	3.97	3.32	1.32
10-20	7.94	6.56	3.10
10-20	7.94	6.63	2.75
10-20	15.87	12.35	9.91
10-20	15.87	12.51	9.37
10-20	23.81	18.52	15.10
10-20	23.81	18.37	15.85

ND. No detectado.

Tabla 12. Resultados del experimento de sorción de 2-hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza convencional con residuos correspondiente a la parcela 10.

Profundidad (cm)	[Hidroxiatrazina] Inicial (µg/ml)	[Hidroxiatrazina] final en fase acuosa (µg/mL)	[Hidroxiatrazina] retenida en el suelo (µg/g)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	0.32	1.98
0-10	0.72	0.57	0.74
0-10	3.60	1.06	12.66
0-10	3.60	1.12	12.39
0-10	7.19	1.61	27.92
0-10	7.19	1.75	27.20
0-10	14.38	3.42	54.83
0-10	14.38	2.91	57.38
0-10	21.57	4.35	86.11
0-10	21.57	6.67	74.53
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.72	0.77	ND
10-20	0.72	0.64	0.41
10-20	3.60	1.17	12.15
10-20	3.60	1.05	12.70
10-20	7.19	1.88	26.65
10-20	7.19	1.61	28.01
10-20	14.38	3.25	55.23
10-20	14.38	2.43	60.07
10-20	21.57	3.97	88.46
10-20	21.57	7.28	71.80

ND. No detectado.

Como se puede observar al comparar cada uno de los valores obtenidos con su respectiva réplica, considerando ambos analitos, se puede decir estos son prácticamente iguales, lo cual indica que se logró trabajar con muestras de suelo lo suficientemente homogéneas. Si se comparan las concentraciones de atrazina o de hidroxiatrazina en la fase líquida una vez que se llevó a cabo el experimento de sorción, se observa que aunque las concentraciones iniciales, antes del proceso de sorción para los dos analitos, eran prácticamente iguales, para los diferentes niveles de concentración de estudio las concentraciones finales de estos dos compuestos en la fase acuosa y las concentraciones retenidas por el suelo son muy diferentes, lo cual indica que se retienen de manera distinta.

10.5 Isotermas de sorción

Con la finalidad de conocer los coeficientes de distribución entre el suelo y cada uno de los analitos de estudio así como, la fuerza de interacción entre cada uno de los solutos y el suelo (K_f y n respectivamente), se trazaron las isotermas de sorción. Se encontró que el modelo que describe adecuadamente las isotermas obtenidas experimentalmente es el de Freundlich. Este modelo considera que los datos en el equilibrio están descritos por la relación:

$$C_{ret} = K_f C_o^{1/n} \quad (1)$$

Donde C_{ret} es la cantidad de soluto retenido por el suelo y C_o es la concentración inicial del soluto, esta ecuación puede linearizarse de la siguiente manera:

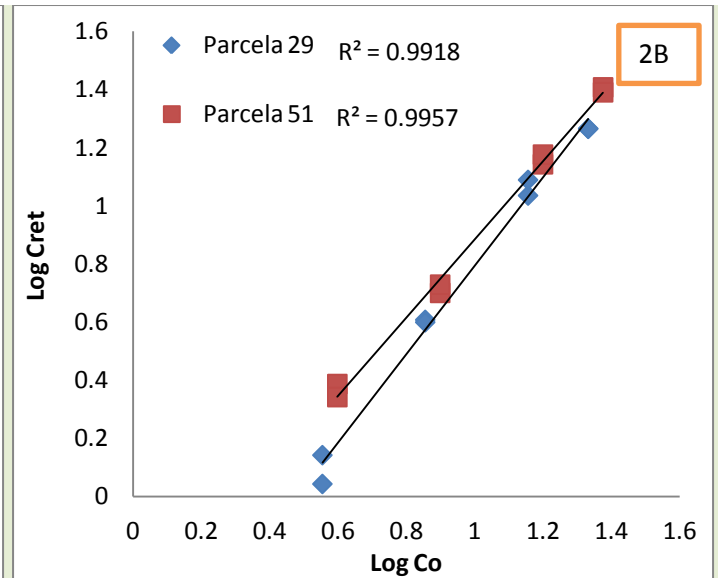
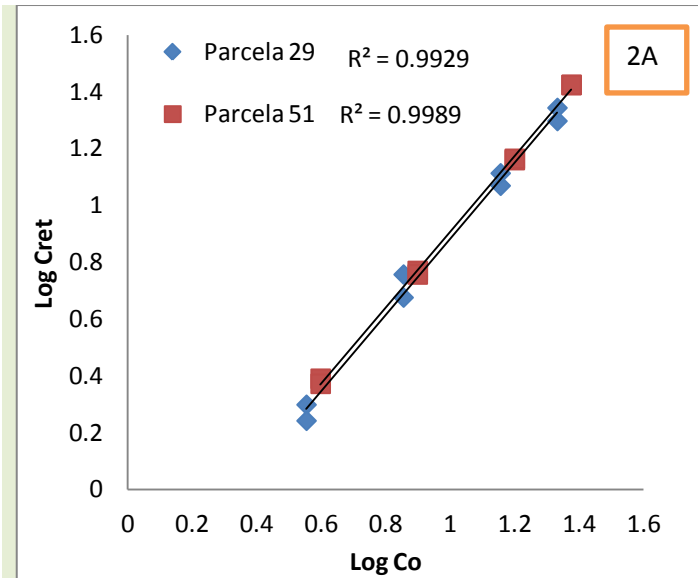
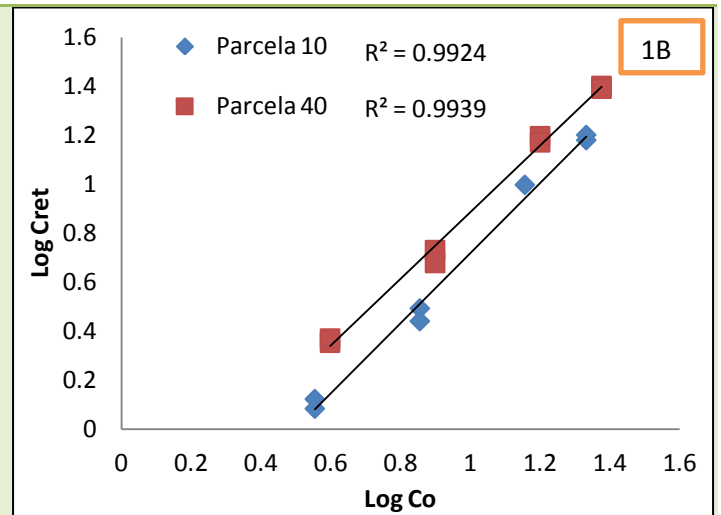
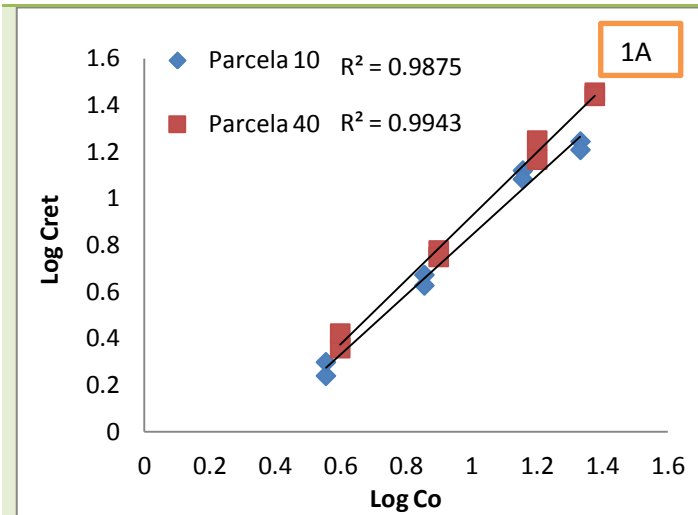
$$\log C_{ret} = \log K_f + 1/n \log C_o \quad (2)$$

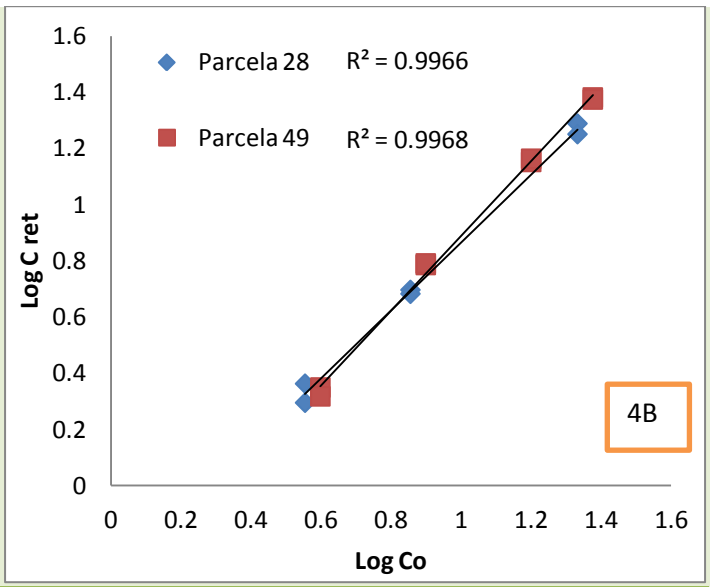
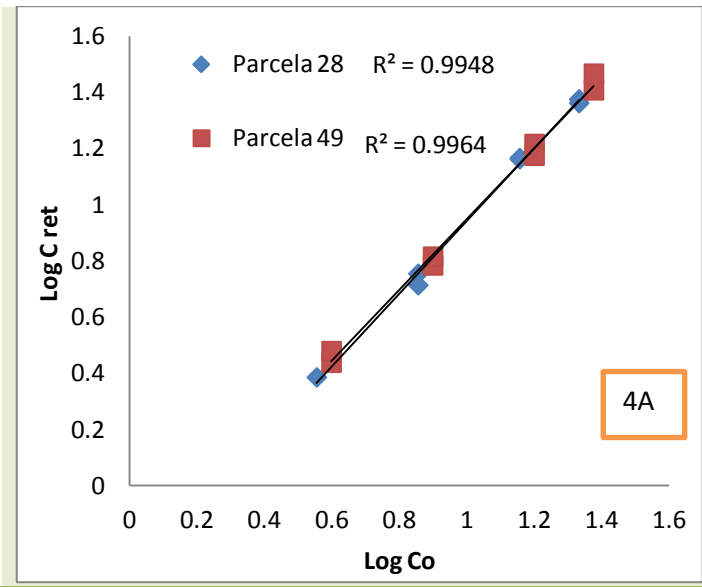
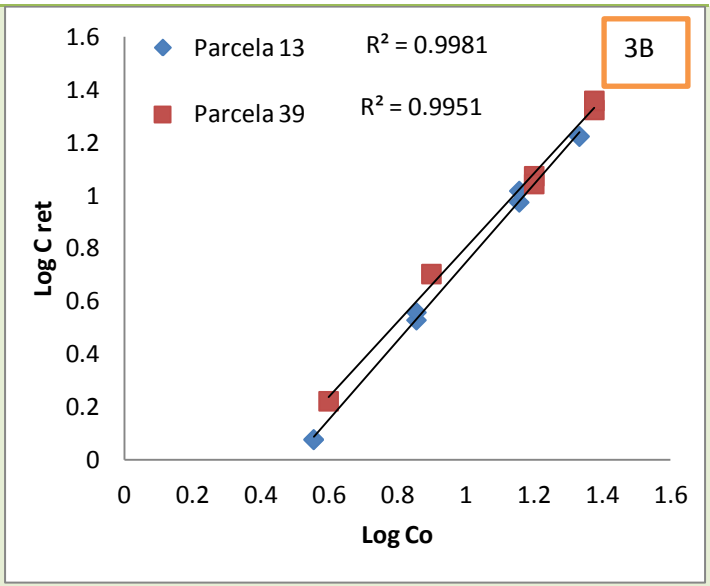
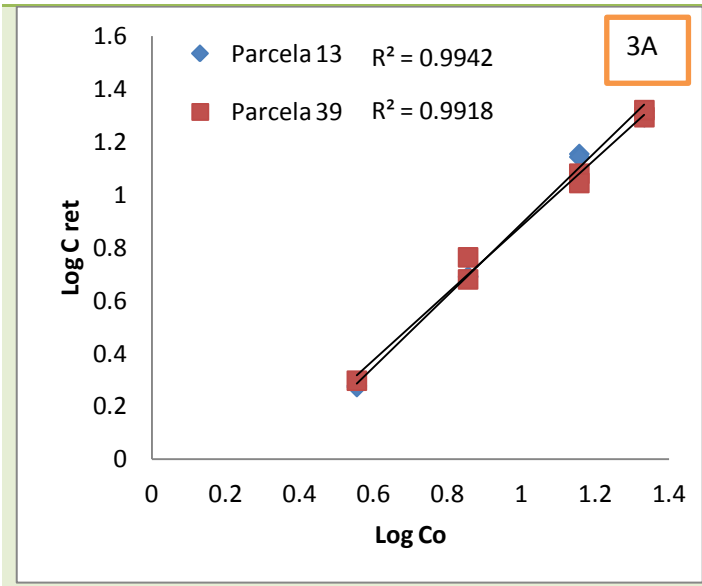
A continuación se presentan las isotermas obtenidas para la atrazina y su metabolito la 2-hidroxiatrazina, en una misma gráfica se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los tratamientos considerando también su respectiva réplica en campo.

Figura 9. Isotermas de sorción obtenidas para la atrazina considerando los diferentes tipos de tratamiento y las dos profundidades de estudio.

Profundidad 0-10 cm

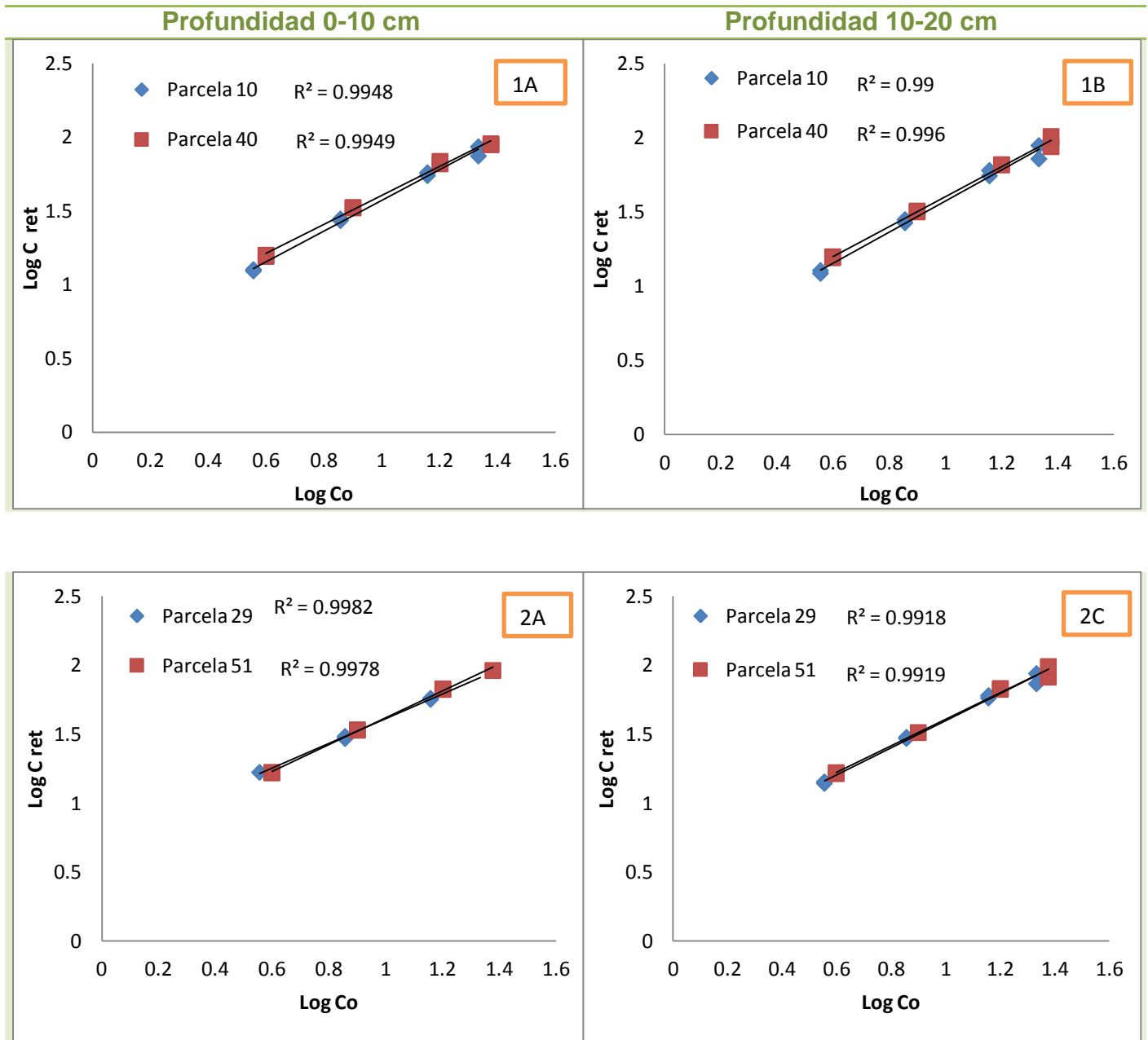
Profundidad 10-20 cm

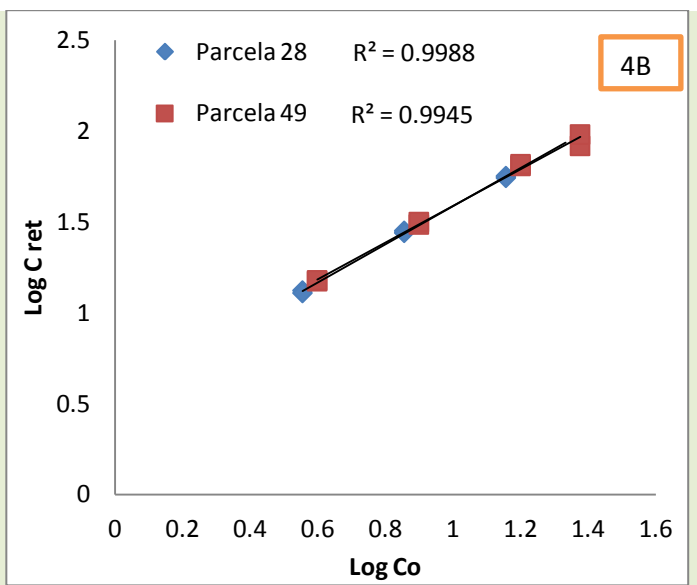
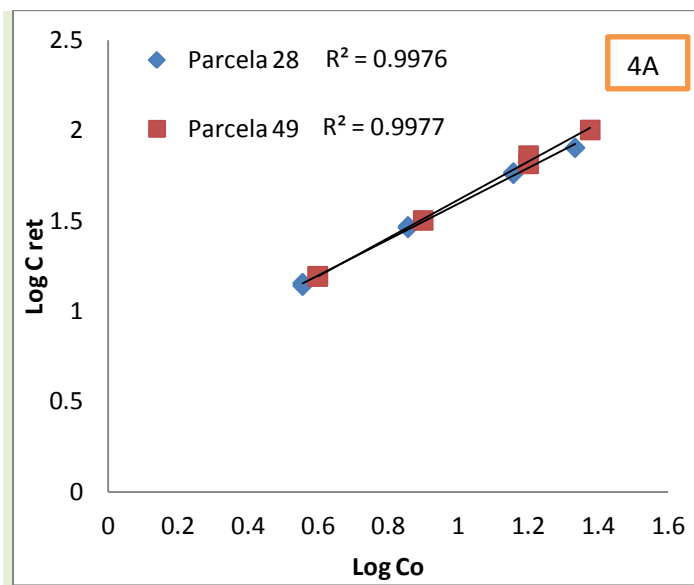
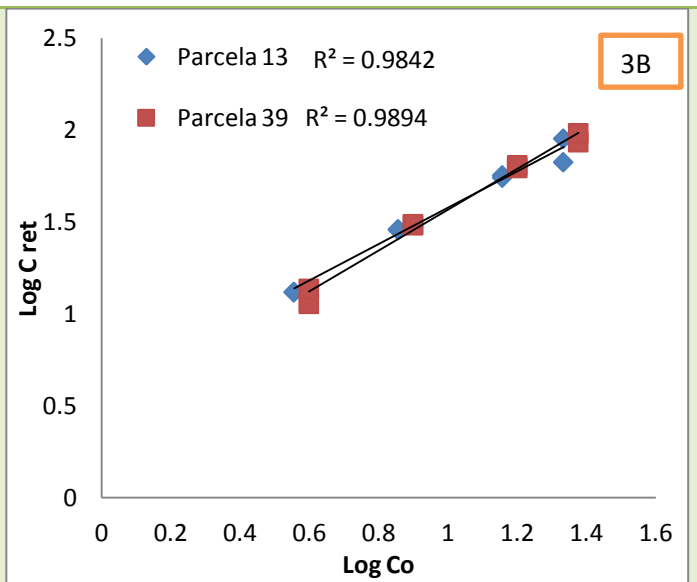
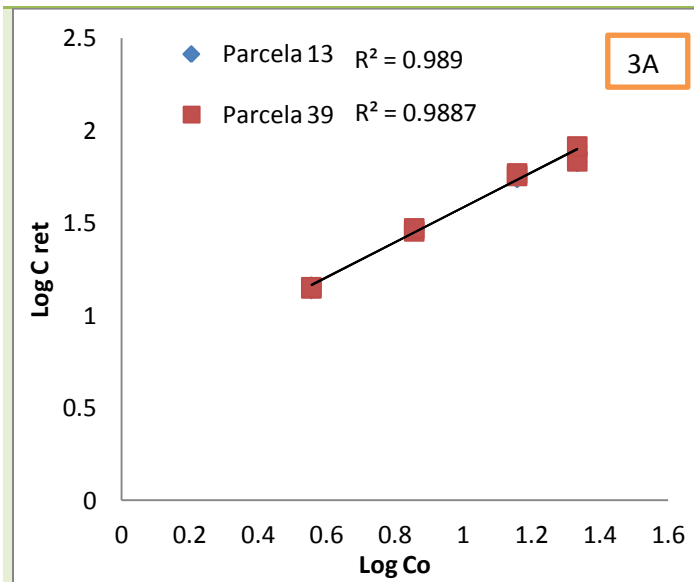




1A y 1B Labranza convencional con residuos.
 2A y 2B Labranza convencional sin residuos.
 3A y 3B Labranza cero sin residuos.
 4A y 4B Labranza cero con residuos.

Figura 10. Isotermas de sorción obtenidas para la 2-hidroxiatrazina considerando los diferentes tipos de tratamiento y las dos profundidades de estudio.





- 1A y 1B Labranza convencional con residuos.
- 2A y 2B Labranza convencional sin residuos.
- 3A y 3B Labranza cero sin residuos.
- 4A y 4B Labranza cero con residuos.

Como puede observarse, no existen diferencias significativas para cada uno de los tratamientos de estudio al comparar cada uno de ellos con su respectiva réplica de campo, esto se cumple tanto para la atrazina como para su metabolito.

Dado que la ecuación linearizada de Freundlich tiene la siguiente forma:

$$\log C_{ret} = \log K_f + 1/n \log C_o$$

Al trazar las gráficas de $\log C_{ret}$ vs $\log C_o$ y realizar un tratamiento de regresión lineal, es posible determinar $\log K_f$ ya que corresponde al valor de la ordenada al origen, así como el inverso de la constante n , ya que corresponde al valor de la pendiente de la regresión.

En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos de n y K_f para los diferentes tratamientos para el caso de la atrazina.

Tabla 13. Datos obtenidos de las isotermas de la atrazina.

Tratamiento	No de parcela	Profundidad (cm)	n	K_f
Labranza convencional con residuos	10	0-10	0.785	0.370
	40	0-10	0.730	0.359
	Promedio		0.757	0.365
	10	10-20	0.699	0.193
	40	10-20	0.735	0.334
	Promedio		0.717	0.263
Labranza convencional sin residuos	29	0-10	0.746	0.347
	51	0-10	0.749	0.373
	Promedio		0.748	0.360
	29	10-20	0.657	0.187
	51	10-20	0.744	0.345
	Promedio		0.701	0.266
Labranza cero sin residuos	13	0-10	0.737	0.340
	39	0-10	0.790	0.413
	Promedio		0.763	0.376
	13	10-20	0.675	0.184
	39	10-20	0.763	0.318
	Promedio		0.719	0.251

Tratamiento	No de parcela	Profundidad (cm)	n	K _f
Labranza cero con residuos	28	0-10	0.773	0.444
	49	0-10	0.794	0.488
	Promedio		0.783	0.466
	28	10-20	0.816	0.445
	49	10-20	0.750	0.359
	Promedio		0.783	0.402

Los resultados de las isotermas de sorción obtenidas muestran que existe para todos los tratamientos de estudio, una mayor retención de atrazina en las muestras de suelo superficial (0-10 cm), con respecto a la profundidad de 10-20 cm. Cabe mencionar que los valores de la constante de distribución (K_f) son muy similares, lo que indica que el tipo de tratamiento (labranza cero y convencional y con o sin residuos) no está interfiriendo en la retención del pesticida. En el caso de la profundidad de 10 a 20 centímetros, se observa un comportamiento semejante al anteriormente descrito, con excepción del tratamiento de labranza cero con residuos en donde el valor de K_f para este tratamiento sí difiere de los obtenidos para los otros tres tratamientos. Los resultados aquí mostrados parecen indicar que el mecanismo de retención de la atrazina está relacionado directamente con el contenido de materia orgánica ya que en las muestras de suelo superficial se presentan los valores más altos de este parámetro. En cuanto a los valores de n , el cual es un indicativo de la fuerza de la interacción de la atrazina con el suelo, se observa que es prácticamente el mismo para los 4 tipos de tratamiento, es decir, la atrazina se retiene en el mismo tipo de sitios.

Tabla 14. Datos obtenidos de las isotermas de la hidroxiatrazina.

Tratamiento	No de parcela	Profundidad (cm)	n	K _f
Labranza convencional con residuos	10	0-10	0.920	3.037
	40	0-10	1.015	4.169
		Promedio	0.967	3.603
	10	10-20	0.954	3.347
	40	10-20	0.990	3.908
		Promedio	0.972	3.627
Labranza convencional sin residuos	29	0-10	1.154	5.286
	51	0-10	1.018	4.341
		Promedio	1.086	4.813
	29	10-20	1.023	4.156
	51	10-20	1.043	4.488
		Promedio	1.033	4.322
Labranza cero sin residuos	13	0-10	1.067	4.426
	39	0-10	1.057	4.358
		Promedio	1.062	4.392
	13	10-20	1.007	3.846
	39	10-20	0.901	2.848
		Promedio	0.954	3.347
Labranza cero con residuos	28	0-10	1.059	4.342
	49	0-10	0.978	3.720
		Promedio	1.018	4.031
	28	10-20	1.054	4.056
	49	10-20	0.992	3.794
		Promedio	1.023	3.925

Para el caso del metabolito, de manera similar a la atrazina, cuando el suelo se pone en contacto con la 2-hidroxiatrazina, se observa que para casi todos los tipos de tratamiento existe una mayor capacidad de retención de este compuesto en los primeros 10 cm, ya que los valores de K_f son ligeramente más grandes para la zona de 0-10 cm que para la de 10-20 cm. Las constantes de distribución obtenidas en las parcelas cuyo tratamiento es labranza convencional con residuos a las

diferentes profundidades estudiadas, no presentan diferencias significativas entre ellas, con lo cual se puede asegurar que la retención de este metabolito en este caso es igual en ambas profundidades. Si se comparan los valores de K_f para cada tratamiento se observan diferencias significativas encontrándose la siguiente tendencia: labranza convencional sin residuos > labranza cero sin residuos > labranza cero con residuos > labranza convencional con residuos y en este caso no se observa una dependencia de la capacidad de retención en función del contenido de carbono total como el obtenido para la atrazina. Los valores de la constante n son iguales al comparar las parcelas y los dos niveles de profundidad estudiados, lo que indica que la interacción del metabolito con los suelos es muy similar en ambas profundidades estudiadas. Al comparar los valores de n obtenidos para los 4 tipos de comportamiento, se observa que éstos son prácticamente los iguales, por lo que se puede decir que, la hidroxiatrazina se retiene en el mismo tipo de sitios.

Es importante recalcar que los valores de K_f obtenidos para ambas sustancias (atrazina e hidroxiatrazina) presentan una diferencia significativa entre ambas, siendo de mayor magnitud las obtenidas para la hidroxiatrazina, esto es plausible considerando que el metabolito presenta una mayor polaridad que la de la sustancia original, de la misma forma los suelos al tener un alto contenido de partículas pequeñas (arcilla y arena), permiten que la humedad y el contenido de materia orgánica presenten un medio favorable para que las interacciones de Van der Waals sean considerables, favoreciendo en el caso de la hidroxiatrazina una mayor retención, una mayor resistencia a la hidrólisis y constantes de reparto mayores con respecto a la atrazina.

En el caso de la atrazina al ser un compuesto menos polar que su metabolito, presenta interacciones más débiles con el suelo y un efecto de hidrólisis más evidente.

Dichos efectos se confirman con los valores de K_f , ya que mientras para la atrazina se obtuvieron valores de K_f menores a 1 indicando que la retención es mínima y por ende que la atrazina en medios acuosos interacciona y se retiene pobremente con el suelo. Mientras que las K_f calculadas para la hidroxiatrazina

son mayores a 1, indicando que es mayormente retenida por los suelos de estudio.

Otro factor que explica las propuestas antes mencionadas es el pH, debido a que este parámetro tiene efecto significativo sobre la polaridad y carga de las moléculas, por ello en la tabla 15 se muestran los valores de pH medidos en los experimentos de sorción iniciales y finales.

Tabla 15. Valores de pH iniciales y finales de la experimentación.

Parcela	Profundidad (cm)	pH inicio	pH final
10	0-10	5.9	6.0
10	10-20	6.2	6.1
40	0-10	5.5	5.5
40	10-20	5.6	5.6
13	0-10	5.7	5.6
13	10-20	6.0	6.0
39	0-10	5.7	5.6
39	10-20	6.0	5.9
28	0-10	5.5	5.4
28	10-20	5.9	5.9
49	0-10	5.5	5.5
49	10-20	5.8	5.7
29	0-10	5.6	5.5
29	10-20	5.7	5.7
51	0-10	5.5	5.5
51	10-20	5.5	5.4

Considerando los pH's reportados no se observan diferencias significativas entre los valores finales e iniciales de los experimentos, estos valores oscilan entre 5.5 y

6.1, intervalo en el que ambos compuestos se encuentran en su forma molecular debido a que son mayores que los valores de pKa de estos compuestos, por lo que la retención de la atrazina y su metabolito está dada por interacciones del tipo Van der Waals y posiblemente de puentes de hidrógeno, pero no de tipo iónico.

11. CONCLUSIONES

- a) El mecanismo de retención de la atrazina está controlado por interacciones de Van der Waals las que establecen una retención débil debido a la naturaleza no polar de la molécula.
- b) La atrazina es pobremente retenida en los suelos de estudio, no presenta movilidad a profundidades mayores a 10 cm, por el contrario la 2-hidroxiatrazina, es altamente retenida en condiciones húmedas y penetra a profundidades mayores de 10 cm.
- c) La atrazina al ser un compuesto poco polar, es pobremente retenida en suelos con alto contenido de humedad.
- d) La atrazina puede ser utilizada en cultivos de maíz de siembra de temporal empleando labranza convencional y eliminando residuos, ya que su movilidad es mínima a estas condiciones.
- e) En el caso de la 2-hidroxiatrazina, ésta es retenida en el suelo por medio de interacciones de tipo dipolo y atracciones de tipo electrostático, ya que se tiene un medio con un alto contenido de materia orgánica y de humedad.
- f) La 2-hidroxiatrazina es un compuesto más polar que la atrazina, con lo cual es mayor su retención en función del contenido de materia orgánica, por lo que tenderá a moverse hacia profundidades mayores.
- g) El contenido de materia orgánica, presenta un efecto positivo y muy significativo sobre la retención de la 2-hidroxiatrazina en los suelos analizados del CIMMyT.
- h) Las condiciones de humedad alta, materia orgánica alta, labranza cero y eliminación de residuos son las idóneas para que la retención de los compuestos estudiados sea alta, siendo mucho mayor la retención de la 2-hidroxiatrazina en comparación con la atrazina.
- i) Con la finalidad de minimizar el efecto de contaminación de este pesticida en los suelos analizados, las mejores condiciones de trabajo son alto contenido de humedad, labranza cero y eliminación de

residuos, usando atrazina durante una temporada de siembra; y labranza convencional con residuos para la siguiente temporada usando otro pesticida; con lo cual se espera la eliminación de la atrazina utilizada en la prime temporada.

12. PERSPECTIVAS

Con los parámetros obtenidos en el presente trabajo, se puede estimar el mecanismo probable de retención y movilidad de la atrazina y uno de sus metabolitos (hidroxiatrazina), y con ello definir el uso del pesticida en los suelos mexicanos; sin embargo esto no es suficiente para generar un veredicto final sobre el potencial contaminante de la sustancia, para ello es necesario realizar estudios de sorción para los demás metabolitos existentes de la atrazina, tal como la desetilatrazina, desisopropilatrazina, ácido cianúrico, entre otros, así mismo es importante desarrollar estudios a mayores profundidades, para dilucidar el alcance de la atrazina hacia mantos acuíferos subterráneos, y en otro tipo de suelos. También el desarrollo y complementación de los estudios de sorción, mediante experimentos de desorción con la finalidad de verificar la cantidad de atrazina y sus metabolitos que puede liberarse.

Además se deben realizar estudios en función de la degradación fotolítica, química y microbiológica de la atrazina y sus metabolitos, y relacionarlo con las variables estudiadas en el presente trabajo, para evaluar el efecto de resistencia a dicha degradación y definir los tiempos de vida media de éste pesticida y sus metabolitos en suelos mexicanos.

13. BIBLIOGRAFÍA.

1. LE BARON, J. McFARLAND y O. BURNSIDE, The triazine herbicides: 50 years revolutionizing agriculture, Elsevier, Hungary 2008, Chapter 1.
2. BRISEÑO MUÑOZ, Influencia de la aplicación de purines de origen bovino sobre la persistencia de atrazina en suelo de uso agrícola: estudios de adsorción y degradación, Universidad de la Frontera, Chile 2009, pág. 9
3. J.C. CASELEY, Herbicidas, FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), última revision Julio de 2013, link: <http://www.fao.org/docrep/t1147s/t1147s0e.htm>
4. Ibídem
5. LE BARON, J. McFARLAND y O. BURNSIDE, The triazine herbicides: 50 years revolutionizing agriculture, El Sevier, Hungary 2008, Chapter 2.
6. J.C. CASELEY, Herbicidas, FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), última revision Julio de 2013, link: <http://www.fao.org/docrep/t1147s/t1147s0e.htm>
7. LE BARON, J. McFARLAND y O. BURNSIDE, The triazine herbicides: 50 years revolutionizing agriculture, El Sevier, Hungary 2008, Chapter 2.
8. Ídem, Chapter 3.
9. Agencia para el registro de sustancias tóxicas y el registro de enfermedades (ATSDR), Boletín Atrazina, Septiembre del 2003.
10. Organización Mundial de la Salud, Programa internacional de seguridad de las sustancias químicas, Atrazina (Química, Física y su manejo), México 2004.
11. LE BARON, J. McFARLAND y O. BURNSIDE, The triazine herbicides: 50 years revolutionizing agriculture, El Sevier, Hungary 2008, Chapter 2.
12. MOORMAN, K. JAYACHANDRAN, y A. REUNGSANG, Adsorption and desorption of atrazine in soils and subsurface sediments, Soils science, 166 (2001) 921-929
13. Da CUNHA, M. BELLINI, L. PINELLI, y F. S., Determinación de atrazina e intermediarios de biodegradación en un medio de cultivo

- líquido para el enriquecimiento de consorcios microbianos, 7mo congreso del medio ambiente, Argentina 2012, pp. 2-5
14. LERCH, THURMAN, y BLANCHARD, Hydroxyatrazine in soils and sediments, Environmental toxicology and chemistry, 18 (1999) 2161-2168.
 15. Environmental Protection Agency (EPA), Decisione documents for atrazine, EUA 2003.
 16. CARABIAS, GONZALO, y HERRERO, Determination of herbicide and metabolites by solid-phase extraction and liquid chromatography: evaluation of pollution due to herbicides in surfaces and groundwaters, Journal of chromatography A, 950 (2002) 157-166.
 17. Agencia para el registro de sustancias tóxicas y el registro de enfermedades (ATSDR), Boletín Atrazina, Septiembre del 2003.
 18. Organización Mundial de la Salud, Programa internacional de seguridad de las sustancias químicas, Atrazina (Química, Física y su manejo), México 2004.
 19. KOVAIOS, PARASKEVA, y KOUTSOUKOS, Adoptions of atrazine from aqueous electrolyte solutions on humis acid ans silica, Journal of Colloid and Interface Science 356 (2011) 277–285.
 20. Ibídem.
 21. RAYMUNDO, GAVRILOV, DUWING y PRADO, Transporte de atrazina en un andosol y en un vertisol de México, Interciencia 34 (2009) 330-337.
 22. HANG y NASSETTA, Evolución de la degradación de atrazina en dos perfiles de suelos de la provincia de cordoba, INTA Argentina, 32 (2003) 57-69.
 23. MULLER, SMITH, JAMES, HOLLAND y RAHMAN, Spatial variability atrazine dissipation in an allophanic soil, Pest management science 59 (2003) 893-903.

24. ARIAS MORENO, Desarrollo y aplicación de fotocatalizadores soportados en carbón activado de óxido de hierro para remover atrazina en agua, UNAM 2008, pp. 51-53
25. ROJO CALLEJAS, Cromatografía: documento de apoyo, UNAM 2005, pp. 1-7
26. VRYZAS, SOULIOS y PRODOMOU, Kinetics and adsorption of metolachlor and atrazine and the conversion products in the soil profile of a river basin, European journal of soil science, 58(2007) 1186-1199.
27. Ibídem
28. Fenómenos de superficie: el suelo y sus interacciones, Departamento de Geoquímica, Universidad de Jaime I, España 2009, pp. 1-4
29. Ibídem
30. GONZÁLEZ VILLEDA, Evaluación del efecto de la presencia de atrazina en la mineralización del suelo, FES Zaragoza, UNAM 2009.

14. ANEXOS

14.1 Concentración de atrazina en los suelos, previa extracción exhaustiva.

Tabla 16. Concentraciones de atrazina cuantificada previa extracción exhaustiva.

Tratamiento (parcelas)	Profundidad (cm)	Atrazina $\mu\text{g/g}$ (Base seca)	Tratamiento (parcelas)	Profundidad (cm)	Atrazina $\mu\text{g/g}$ (Base seca)
Labranza cero, con residuos	0-10	0.20	Labranza cero, con residuos	10-20	0.20
Labranza cero, sin residuos	0-10	0.20	Labranza cero, sin residuos	10-20	0.42
Labranza convencional, con residuos	0-10	0.48	Labranza convencional, con residuos	10-20	0.40
Labranza convencional, sin residuos	0-10	0.54	Labranza convencional, sin residuos	10-20	0.45

14.2 Experimentos de sorción de atrazina e hidroxiatrazina

Tabla 17. Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza convencional con residuos correspondiente a la parcela 10.

Profundidad (cm)	[Atrazina] Inicial ($\mu\text{g/ml}$)	[Atrazina] final en fase acuosa ($\mu\text{g/ml}$)	[Atrazina] retenida en el suelo ($\mu\text{g/g}$)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.79	0.77	ND
0-10	0.79	0.74	ND
0-10	3.97	3.24	1.73
0-10	3.97	3.19	1.98
0-10	7.94	6.24	4.69
0-10	7.94	6.33	4.23
0-10	15.87	11.72	13.15
0-10	15.87	11.94	12.07
0-10	23.81	18.02	17.51
0-10	23.81	18.30	16.12
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.79	0.82	ND
10-20	0.79	0.86	ND
10-20	3.97	3.35	1.21
10-20	3.97	3.32	1.32
10-20	7.94	6.56	3.10
10-20	7.94	6.63	2.75
10-20	15.87	12.35	9.91
10-20	15.87	12.51	9.37
10-20	23.81	18.52	15.10
10-20	23.81	18.37	15.85

ND. No detectado

Tabla 18. Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza convencional con residuos correspondiente a la parcela 40.

Profundidad (cm)	[Atrazina] Inicial (µg/ml)	[Atrazina] final en fase acuosa (µg/ml)	[Atrazina] retenida en el suelo (µg/g)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.79	0.79	ND
0-10	3.97	3.51	2.28
0-10	7.94	6.74	5.98
0-10	15.87	12.33	17.68
0-10	23.81	18.13	28.35
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.79	0.74	ND
0-10	3.97	3.44	2.63
0-10	7.94	6.81	5.60
0-10	15.87	12.94	14.65
0-10	23.81	18.31	27.49
10-20	0.00	0.07	ND
10-20	0.79	0.81	ND
10-20	3.97	3.52	2.25
10-20	7.94	6.86	5.37
10-20	15.87	12.74	15.67
10-20	23.81	18.78	25.13
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.79	0.83	ND
10-20	3.97	3.50	2.34
10-20	7.94	6.98	4.76
10-20	15.87	12.91	14.79
10-20	23.81	18.90	24.51

ND. No detectado.

Tabla 19. Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza cero sin residuos correspondiente a la parcela 13.

Profundidad (cm)	[Atrazina] Inicial (µg/ml)	[Atrazina] final en fase acuosa (µg/ml)	[Atrazina] retenida en el suelo (µg/g)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	ND	ND
0-10	3.59	3.21	1.90
0-10	7.18	6.20	4.89
0-10	14.35	11.50	14.27
0-10	21.53	17.60	19.65
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	0.77	ND
0-10	3.59	3.21	1.88
0-10	7.18	6.19	4.92
0-10	14.35	11.57	13.91
0-10	21.53	17.37	20.76
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.72	0.80	ND
10-20	3.59	3.35	1.20
10-20	7.18	6.50	3.38
10-20	14.35	12.47	9.42
10-20	21.53	18.17	16.75
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.72	0.79	ND
10-20	3.59	3.35	1.19
10-20	7.18	6.45	3.61
10-20	14.35	12.27	10.40
10-20	21.53	18.18	16.69
10-20	23.81	18.37	15.85

ND. No detectado.

Tabla 20. Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza cero sin residuos correspondiente a la parcela 39

Profundidad (cm)	[Atrazina] Inicial (µg/ml)	[Atrazina] final en fase acuosa (µg/ml)	[Atrazina] retenida en el suelo (µg/g)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	0.76	ND
0-10	3.59	3.19	1.98
0-10	7.18	6.22	4.79
0-10	14.35	11.95	12.02
0-10	21.53	17.59	19.66
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	0.76	ND
0-10	3.59	1.46	10.65
0-10	7.18	6.01	5.80
0-10	14.35	12.13	11.08
0-10	21.53	17.34	20.91
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.79	0.84	ND
10-20	3.97	3.63	1.67
10-20	7.94	6.93	5.05
10-20	15.87	13.50	11.83
10-20	23.81	19.59	21.07
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.79	0.84	ND
10-20	3.97	3.43	2.67
10-20	7.94	7.23	3.53
10-20	15.87	13.66	11.05
10-20	23.81	19.25	22.79
10-20	23.81	18.37	15.85

ND. No detectado.

Tabla 21. Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza cero con residuos correspondiente a la parcela 28

Profundidad (cm)	[Atrazina] Inicial (µg/ml)	[Atrazina] final en fase acuosa (µg/ml)	[Atrazina] retenida en el suelo (µg/g)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	ND	ND
0-10	3.59	1.37	11.07
0-10	7.18	6.04	5.67
0-10	14.35	11.42	14.63
0-10	21.53	16.79	23.65
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	0.65	ND
0-10	3.59	3.10	2.42
0-10	7.18	6.14	5.16
0-10	14.35	11.45	14.47
0-10	21.53	16.94	22.93
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.72	0.89	ND
10-20	3.59	3.13	2.30
10-20	7.18	6.18	4.96
10-20	14.35	11.55	13.98
10-20	21.53	17.65	19.40
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.72	0.75	ND
10-20	3.59	3.19	1.97
10-20	7.18	6.21	4.81
10-20	14.35	12.22	10.64
10-20	21.53	17.97	17.78
10-20	23.81	18.37	15.85

ND. No detectado.

Tabla 22. Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza cero con residuos correspondiente a la parcela 49

Profundidad (cm)	[Atrazina] Inicial (µg/ml)	[Atrazina] final en fase acuosa (µg/ml)	[Atrazina] retenida en el suelo (µg/g)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.79	ND	2.49
0-10	3.97	3.42	2.73
0-10	7.94	6.72	6.07
0-10	15.87	12.59	16.41
0-10	23.81	18.71	25.48
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.79	0.75	ND
0-10	3.97	3.37	3.01
0-10	7.94	6.63	6.52
0-10	15.87	12.89	14.91
0-10	23.81	17.97	29.17
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.79	0.77	ND
10-20	3.97	3.52	2.23
10-20	7.94	6.72	6.09
10-20	15.87	13.04	14.16
10-20	23.81	19.00	24.02
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.79	0.83	ND
10-20	3.97	3.55	2.08
10-20	7.94	6.70	6.17
10-20	15.87	12.96	14.54
10-20	23.81	19.08	23.62
10-20	23.81	18.37	15.85

ND. No detectado.

Tabla 23. Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza convencional sin residuos correspondiente a la parcela 29

Profundidad (cm)	[Atrazina] Inicial (µg/ml)	[Atrazina] final en fase acuosa (µg/ml)	[Atrazina] retenida en el suelo (µg/g)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	ND	ND
0-10	3.59	3.19	1.98
0-10	7.18	6.23	4.72
0-10	14.35	12.01	11.69
0-10	21.53	17.57	19.75
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	ND	ND
0-10	3.59	3.24	1.74
0-10	7.18	6.04	5.69
0-10	14.35	11.76	12.93
0-10	21.53	17.13	21.97
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.72	0.89	ND
10-20	3.59	3.37	1.10
10-20	7.18	6.37	4.04
10-20	14.35	12.19	10.82
10-20	21.53	17.85	18.36
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.72	0.89	ND
10-20	3.59	3.31	1.38
10-20	7.18	6.38	3.96
10-20	14.35	11.90	12.25
10-20	21.53	17.84	18.41
10-20	23.81	18.37	15.85

ND. No detectado.

Tabla 24. Resultados del experimento de sorción de atrazina para el tratamiento de labranza convencional sin residuos correspondiente a la parcela 51.

Profundidad (cm)	[Atrazina] Inicial (µg/ml)	[Atrazina] final en fase acuosa (µg/ml)	[Atrazina] retenida en el suelo (µg/g)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.79	0.73	ND
0-10	3.97	3.48	2.44
0-10	7.94	6.76	5.86
0-10	15.87	12.99	14.39
0-10	23.81	18.51	26.49
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.79	0.76	ND
0-10	3.97	3.50	2.35
0-10	7.94	6.80	5.69
0-10	15.87	12.96	14.54
0-10	23.81	18.52	26.45
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.79	0.79	ND
10-20	3.97	3.48	2.43
10-20	7.94	6.94	5.00
10-20	15.87	13.10	13.86
10-20	23.81	18.70	25.50
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.79	0.71	ND
10-20	3.97	3.53	2.19
10-20	7.94	6.87	5.34
10-20	15.87	12.88	14.96
10-20	23.81	18.90	24.53
10-20	23.81	18.37	15.85

ND. No detectado.

Tabla 25. Resultados del experimento de sorción de hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza convencional con residuos correspondiente a la parcela 10.

Profundidad (cm)	[Hidroxiatrazina] Inicial (µg/ml)	[Hidroxiatrazina] final en fase acuosa (µg/ml)	[Hidroxiatrazina] retenida en el suelo (µg/g)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	0.32	1.98
0-10	3.60	1.06	12.66
0-10	7.19	1.61	27.92
0-10	14.38	3.42	54.83
0-10	21.57	4.35	86.11
0-10	0.00	0.04	ND
0-10	0.72	0.57	0.74
0-10	3.60	1.12	12.39
0-10	7.19	1.75	27.20
0-10	14.38	2.91	57.38
0-10	21.57	6.67	74.53
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.72	0.77	ND
10-20	3.60	1.05	12.70
10-20	7.19	1.88	26.65
10-20	14.38	3.25	55.23
10-20	21.57	3.97	88.46
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.72	ND	ND
10-20	3.60	1.17	12.15
10-20	7.19	1.61	28.01
10-20	14.38	2.43	60.07
10-20	21.57	7.28	71.80
10-20	23.81	18.37	15.85

ND. No detectado

Tabla 26. Resultados del experimento de sorción de hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza convencional con residuos correspondiente a la parcela 40.

Profundidad (cm)	[Hidroxiatrazina] Inicial (µg/ml)	[Hidroxiatrazina] final en fase acuosa (µg/ml)	[Hidroxiatrazina] retenida en el suelo (µg/g)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.79	ND	2.32
0-10	3.97	0.87	15.53
0-10	7.95	1.31	33.15
0-10	15.89	2.18	68.56
0-10	23.84	6.06	88.84
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.79	ND	2.76
0-10	3.97	0.81	15.83
0-10	7.95	1.27	33.35
0-10	15.89	2.70	65.93
0-10	23.84	5.79	90.22
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.79	ND	2.04
10-20	3.97	0.82	15.74
10-20	7.95	1.63	31.59
10-20	15.89	2.77	65.58
10-20	23.84	6.44	86.94
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.79	ND	2.76
10-20	3.97	0.87	15.50
10-20	7.95	1.55	31.99
10-20	15.89	2.76	65.65
10-20	23.84	3.50	101.68

ND. No detectado.

Tabla 27. Resultados del experimento de sorción de hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza cero sin residuos correspondiente a la parcela 13.

Profundidad (cm)	[Hidroxiatrazina] Inicial ($\mu\text{g/ml}$)	[Hidroxiatrazina] final en fase acuosa ($\mu\text{g/ml}$)	[Hidroxiatrazina] retenida en el suelo ($\mu\text{g/g}$)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	ND	ND
0-10	3.60	0.73	14.32
0-10	7.19	1.34	29.26
0-10	14.38	2.84	57.69
0-10	21.57	5.28	81.48
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	ND	1.05
0-10	3.60	0.81	13.92
0-10	7.19	1.29	29.47
0-10	14.38	3.27	55.53
0-10	21.57	8.01	67.80
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.72	ND	0.97
10-20	3.60	0.97	13.12
10-20	7.19	1.46	28.64
10-20	14.38	3.04	56.73
10-20	21.57	3.60	89.83
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.72	ND	ND
10-20	3.60	0.96	13.19
10-20	7.19	1.41	28.91
10-20	14.38	3.36	55.12
10-20	21.57	8.19	66.88

ND. No detectado.

Tabla 28. Resultados del experimento de sorción de hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza cero sin residuos correspondiente a la parcela 39.

Profundidad (cm)	[Hidroxiatrazina] Inicial ($\mu\text{g/ml}$)	[Hidroxiatrazina] final en fase acuosa ($\mu\text{g/ml}$)	[Hidroxiatrazina] retenida en el suelo ($\mu\text{g/g}$)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	ND	1.15
0-10	3.60	0.79	14.03
0-10	7.19	1.49	28.53
0-10	14.38	3.00	56.89
0-10	21.57	7.92	68.25
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	ND	1.31
0-10	3.60	0.75	14.23
0-10	7.19	1.27	29.62
0-10	14.38	2.64	58.69
0-10	21.57	5.15	82.09
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.79	ND	ND
10-20	3.97	1.70	11.36
10-20	7.95	1.87	30.37
10-20	15.89	3.44	62.26
10-20	23.84	6.63	85.99
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.79	ND	1.64
10-20	3.97	1.23	13.69
10-20	7.95	1.79	30.75
10-20	15.89	3.02	64.34
10-20	23.84	4.62	96.10

ND. No detectado.

Tabla 29. Resultados del experimento de sorción de hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza cero con residuos correspondiente a la parcela 28.

Profundidad (cm)	[Hidroxiatrazina] Inicial (µg/ml)	[Hidroxiatrazina] final en fase acuosa (µg/ml)	[Hidroxiatrazina] retenida en el suelo (µg/g)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	ND	2.67
0-10	3.60	0.75	14.23
0-10	7.19	1.32	29.35
0-10	14.38	2.92	57.29
0-10	21.57	5.60	79.84
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	ND	1.81
0-10	3.60	0.84	13.76
0-10	7.19	1.44	28.77
0-10	14.38	2.72	58.25
0-10	21.57	7.91	68.28
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.72	ND	1.15
10-20	3.60	0.96	13.19
10-20	7.19	1.57	28.11
10-20	14.38	3.13	56.23
10-20	21.57	7.98	67.98
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.72	0.53	0.97
10-20	3.60	1.04	12.78
10-20	7.19	1.71	27.40
10-20	14.38	3.38	54.99
10-20	21.57	7.73	69.20

ND. No detectado.

Tabla 30. Resultados del experimento de sorción de hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza cero con residuos correspondiente a la parcela 49.

Profundidad (cm)	[Hidroxiatrazina] Inicial ($\mu\text{g/ml}$)	[Hidroxiatrazina] final en fase acuosa ($\mu\text{g/ml}$)	[Hidroxiatrazina] retenida en el suelo ($\mu\text{g/g}$)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.79	ND	2.40
0-10	3.97	0.86	15.54
0-10	7.95	1.60	31.71
0-10	15.89	2.88	65.03
0-10	23.84	7.23	83.01
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.79	ND	ND
0-10	3.97	0.88	15.48
0-10	7.95	2.59	26.79
0-10	15.89	1.45	72.23
0-10	23.84	3.81	100.13
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.79	ND	1.76
10-20	3.97	1.00	14.85
10-20	7.95	1.85	30.46
10-20	15.89	3.10	63.95
10-20	23.84	7.35	82.43
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.79	ND	1.91
10-20	3.97	0.97	15.01
10-20	7.95	1.66	31.41
10-20	15.89	2.82	65.35
10-20	23.84	4.78	95.24

ND. No detectado.

Tabla 31. Resultados del experimento de sorción de hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza convencional sin residuos correspondiente a la parcela 29.

Profundidad (cm)	[Hidroxiatrazina] Inicial (µg/ml)	[Hidroxiatrazina] final en fase acuosa (µg/ml)	[Hidroxiatrazina] retenida en el suelo (µg/g)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	ND	ND
0-10	3.60	0.26	16.69
0-10	7.19	1.33	29.32
0-10	14.38	2.90	57.40
0-10	21.57	6.59	74.88
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.72	ND	ND
0-10	3.60	0.69	14.52
0-10	7.19	1.11	30.39
0-10	14.38	3.10	56.38
0-10	21.57	8.01	67.79
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.72	ND	ND
10-20	3.60	0.82	13.87
10-20	7.19	1.32	29.35
10-20	14.38	2.84	57.70
10-20	21.57	6.93	73.18
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.72	ND	1.17
10-20	3.60	0.75	14.24
10-20	7.19	1.20	29.94
10-20	14.38	2.37	60.06
10-20	23.84	4.78	95.24

ND. No detectado.

Tabla 32. Resultados del experimento de sorción de hidroxiatrazina para el tratamiento de labranza convencional sin residuos correspondiente a la parcela 51.

Profundidad (cm)	[Hidroxiatrazina] Inicial (µg/ml)	[Hidroxiatrazina] final en fase acuosa (µg/ml)	[Hidroxiatrazina] retenida en el suelo (µg/g)
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.79	ND	2.36
0-10	3.97	0.67	16.53
0-10	7.95	1.16	33.93
0-10	15.89	2.57	66.61
0-10	23.84	5.56	91.36
0-10	0.00	ND	ND
0-10	0.79	ND	2.71
0-10	3.97	0.64	16.69
0-10	7.95	1.20	33.72
0-10	15.89	2.44	67.24
0-10	23.84	3.64	101.01
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.79	ND	2.26
10-20	3.97	0.71	16.33
10-20	7.95	1.46	32.43
10-20	15.89	2.54	66.75
10-20	23.84	7.49	81.76
10-20	0.00	ND	ND
10-20	0.79	ND	2.73
10-20	3.97	0.65	16.61
10-20	7.95	1.13	34.08
10-20	15.89	2.36	67.66
10-20	23.84	4.78	95.24

ND. No detectado.