



UNIVERSIDAD DE CHILE – FACULTAD DE CIENCIAS –  
ESCUELA DE CIENCIAS AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA

**“EFECTO DE LA MODIFICACIÓN CON ARCILLA Y HUMUS EN LA  
DINÁMICA DE HERBICIDAS EN UN SUELO CHILENO”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título:

**QUÍMICO AMBIENTAL**

**CARLOS ENRIQUE SEPÚLVEDA GARRIDO**

Director de Seminario de Título: M. Cs. Sylvia V. Copaja C.

Mayo 2020

Santiago – Chile

ESCUELA DE CIENCIAS AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA – FACULTAD DE  
CIENCIAS – UNIVERSIDAD DE CHILE



## INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Ciencias Ambientales y Biotecnología de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el Sr:

**CARLOS ENRIQUE SEPÚLVEDA GARRIDO**

“EFECTO DE LA MODIFICACIÓN CON ARCILLA Y HUMUS EN LA  
DINÁMICA DE HERBICIDAS EN UN SUELO CHILENO”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

*M. Cs. Sylvia V. Copaja C.*

**Director de Seminario de Título:** \_\_\_\_\_

**Comisión Revisora y Evaluadora**

*Dr. Carlos Manzano*

**Presidente Comisión:** \_\_\_\_\_

*Dra. Marcia Cazanga*

**Evaluador:** \_\_\_\_\_

Santiago de Chile, Mayo 2020

## RESEÑA



Mi nombre es Carlos Enrique Sepúlveda Garrido, nací el 30 de mayo de 1995. Mi familia la compone mi madre Sara Garrido, mi padre José Sepúlveda, junto con mi mascota.

Estudie mi enseñanza básica y media en el Liceo República de Siria, de la comuna de Ñuñoa. Ingrese a la Universidad de Chile, Facultad de Ciencias a la carrera de Química Ambiental en el año 2014. Fui ayudante de los cursos de “Termodinámica” y “Cinética y Electroquímica” durante 2 años y medio. Finalmente, egreso a mediados del 2019.

Mi interés por la química y el medio ambiente, me llevo a buscar una práctica por mi cuenta y conocer más sobre el campo laboral que ofrece mi carrera, realizándola en Aguas Andinas. Sin embargo, las áreas de Aguas y Suelos son lo que me apasiona hoy en día.

## **DEDICATORIA**

Dedicado con todo el amor y cariño del mundo a mi familia que siempre me alentó y apoyó en toda ocasión, en especial a mis padres Sara Garrido y José Sepúlveda, quienes a pesar de las dificultades y contratiempos que hemos pasado me han dado todo su apoyo y amor incondicional. Actualmente, no soy mucho de expresar lo que siento, pero si sé que **LOS AMO MÁS QUE A NADIE**. Ellos me enseñaron que con perseverancia, esfuerzo y humildad todos los sueños y anhelos que uno tiene se pueden cumplir en esta vida.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecer a mi familia, partiendo por mis padres Sara y José, los cuales se han preocupado por mí y apoyado sin pensarlo en todo tiempo. A mi Mami, por darme ese amor incondicional que cualquier abuelita puede entregar, además de confiar en mí desde pequeño. A mis tías y tíos por estar ahí para cualquier cosa que necesite durante toda mi etapa educacional y brindarme su apoyo.

Agradecer a la Profesora Sylvia Copaja por haberme dado la oportunidad de trabajar en el Laboratorio de Química Orgánica y Ambiental y siempre estar dispuesta a resolver mis incontables dudas y ayudarme en todo momento que lo necesite.

A mis amigas de la Universidad Alondra Campos, Camila Jara y Constanza Valenzuela, empezamos esta etapa juntos desde el primer día y a pesar de los contratiempos que se nos fueron presentando en el camino, siempre estuvimos ahí cuando lo necesitásemos. Por fin se cierra este ciclo y yo me llevo los lindos momentos, alegrías y muchas risas que pasamos juntos.

A mi amiga Francisca quién siempre ha sido la única y verdadera amiga de mi infancia y, a pesar de no vernos tanto como quisiéramos siempre estuvimos, estamos y estaremos el uno para el otro. Sin su amistad mis años en el colegio no habrían sido tan buenos como los recuerdo, sin contar nuestra amistad hoy en día.

Finalmente, agradecer a Diego mi compañero durante estos últimos años, quien ha estado siempre que lo he necesitado y ha sabido sacarme una sonrisa con sus estupideces y locuras en los momentos que más lo necesite. Sus palabras de aliento siempre me ayudaron a ver el lado bueno de las cosas y su amor durante todos estos años ha sido fundamental.

## INDICE DE CONTENIDOS

<b>INDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>viii</b>
<b>INDICE DE TABLAS</b> .....	<b>xi</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>xiv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xvi</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1 Antecedentes generales .....	1
1.1.1 Contaminación de acuíferos.....	4
1.1.2 El SAG y la venta de plaguicidas en Chile .....	5
1.1.3 Herbicidas .....	7
1.1.4 Descripción de algunos herbicidas .....	9
1.2 El suelo y su composición.....	13
1.2.1 Descripción de algunas arcillas.....	20
1.2.2 Dinámica de los plaguicidas en el suelo .....	21
1.2.3 Persistencia .....	27
1.3 Problemática ambiental.....	31
1.4 Objetivo general.....	31
1.5 Objetivos específicos .....	31
<b>2. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
2.1 Lavado de material.....	33
2.2 Muestra de suelo .....	33
2.2.1 Suelo Alhué.....	33
2.3 Preparación del suelo modificado.....	35
2.4 Caracterización física y química del suelo en estudio .....	37
2.4.1 Textura .....	38
2.4.2 Determinación de pH y Conductividad Eléctrica .....	39
2.4.3 Humedad y factor de humedad .....	41
2.4.4 Determinación de Carbono Orgánico Fácilmente Oxidable por volumetría: Método de Walkley y Black .....	41
2.5 Preparación de las curvas de calibración .....	42

2.5.1	Materiales, equipos y reactivos.....	42
2.5.2	Procedimiento experimental .....	43
2.6	Determinación del tiempo de equilibrio en Suelo Alhué y sus modificaciones	43
2.6.1	Procedimiento experimental .....	43
2.7	Determinación de la adsorción de los herbicidas en Suelo Alhué y sus modificaciones .....	44
2.7.1	Materiales, equipos y reactivos.....	44
2.7.2	Procedimiento experimental .....	45
2.8	Determinación de la desorción de los herbicidas en Suelo Alhué y sus modificaciones .....	46
2.8.1	Procedimiento experimental .....	46
2.9	Persistencia de los herbicidas en Suelo Alhué y sus modificaciones .....	47
2.9.1	Materiales, equipos y reactivos.....	47
2.9.2	Procedimiento experimental .....	47
2.10	Correlación de Pearson .....	48
2.11	Validación del método analítico .....	49
2.11.1	Rango lineal .....	49
2.11.2	Sensibilidad.....	49
2.11.3	Precisión.....	49
2.11.4	Exactitud .....	50
2.11.5	Límite de Detección.....	50
2.11.6	Límite de Cuantificación .....	50
2.12	Condiciones del equipo.....	51
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>53</b>
3.1	Caracterización fisicoquímica del suelo estudiado y sus modificaciones .....	53
3.2	Validación del método analítico .....	55
3.3	Análisis químico por HPLC.....	57
3.4	Determinación del tiempo de equilibrio .....	60
3.5	Aplicación del Modelo Cinético de Elovich.....	62
3.6	Isotermas de adsorción.....	64
3.6.1	Parámetros Kd y Koc.....	67
3.6.2	Modelo de Langmuir .....	70

3.6.3	Modelo de Freundlich.....	72
3.7	Desorción de los herbicidas .....	75
3.8	Persistencia de Atrazina y Trifluralina .....	76
3.9	Análisis estadístico.....	83
3.9.1	Correlación de Pearson .....	83
3.10	Discusión general.....	86
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>91</b>
<b>5.</b>	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>93</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>98</b>

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ilustración gráfica de un acuífero. ....	4
<b>Figura 2.</b> Porcentaje de plaguicidas vendidos según serie – Total País, Año 2012. ....	6
<b>Figura 3.</b> Plaguicidas vendidos por Región – Total País, Año 2012 (SAG, 2012). ....	7
<b>Figura 4.</b> Estructura básica (A) de las triazinas y (B) estructura de la atrazina. ....	9
<b>Figura 5.</b> Productos de degradación de atrazina mediante vía oxidativa/hidrolítica. (A) atrazina; (B) desisopropilatrazina; (C) desetilatrazina. ....	11
<b>Figura 6.</b> Estructura básica (A) de las dinitroanilinas y (B) estructura de la trifluralina. ....	12
<b>Figura 7.</b> Compuesto de degradación de trifluralina mediante reducción. ....	13
<b>Figura 8.</b> Distribución de los componentes del suelo. ....	14
<b>Figura 9.</b> Estructuras de A) ácido húmico y B) ácido fúlvico. ....	17
<b>Figura 10.</b> Estructura de arcillas tipo 1:1 (Bergaya, 2013). ....	18
<b>Figura 11.</b> Estructura de arcillas tipo 2:1 (Bergaya, 2013). ....	18
<b>Figura 12.</b> Estructura de la Caolinita (Copaja, 2017). ....	20
<b>Figura 13.</b> Dinámica de los plaguicidas en el ambiente (Copaja, 2017). ....	22
<b>Figura 14.</b> Tipos de isothermas de adsorción. ....	24
<b>Figura 15.</b> Clasificación de plaguicidas según los valores de Koc y capacidad de adsorción del suelo. (INECC, 2011). ....	26
<b>Figura 16.</b> Cinética de la degradación de los plaguicidas en el suelo. ....	27
<b>Figura 17.</b> Mapa físico del suelo serie Alhué (AHE), comuna de Alhué. ....	33
<b>Figura 18.</b> Suelo Alhué. ....	34
<b>Figura 19.</b> Equipo para tamizado de suelo. ....	37
<b>Figura 20.</b> Equipo de Cromatografía Líquida de Alta Resolución. ....	52
<b>Figura 21.</b> A) Cromatograma estándar de atrazina. B) Espectro UV de atrazina. (Condiciones de análisis $\lambda = 221,7$ nm; AN/Agua ácida (50 $\mu$ L de ácido ortofosfórico (85% Merck) 1L de Agua desionizada (pH 3)) = 70/30; Flujo 1 mLmin <sup>-1</sup> ). ....	57
<b>Figura 22.</b> A) Cromatograma estándar de la muestra de Suelo Alhué con Atrazina 100mg/L. B) Espectro UV de la muestra de Suelo Alhué en Atrazina. (Condiciones de análisis $\lambda = 221,7$ nm; AN/Agua ácida (50 $\mu$ L de ácido ortofosfórico (85% Merck) 1L de Agua desionizada (pH 3)) = 70/30; Flujo 1 mLmin <sup>-1</sup> ). ....	58
<b>Figura 23.</b> A) Cromatograma estándar de trifluralina. B) Espectro UV de trifluralina. (Condiciones de análisis $\lambda = 273,7$ nm; AN/Agua ácida (50 $\mu$ L de ácido ortofosfórico (85% Merck) 1L de Agua desionizada (pH 3)) = 80/20; Flujo 1 mLmin <sup>-1</sup> ). ....	59
<b>Figura 24.</b> A) Cromatograma estándar de la muestra de Suelo Alhué con trifluralina 100 mg/L. B) Espectro UV de la muestra de Suelo Alhué en Trifluralina. (Condiciones de análisis $\lambda = 273,7$ nm; AN/Agua ácida (50 $\mu$ L de ácido orto-	

fosfórico (85% Merck) 1L de Agua desionizada (pH 3)) = 80/20; Flujo 1 mLmin <sup>-1</sup> ).....	59
<b>Figura 25.</b> Curvas de concentración adsorbida para Atrazina y Trifluralina en Suelo Alhué. ....	60
<b>Figura 26.</b> Curvas de concentración adsorbida para Atrazina y Trifluralina en A) Suelo + Caolinita 1% y B) Suelo + Caolinita 10%.....	61
<b>Figura 27.</b> Curvas de concentración adsorbida para Atrazina y Trifluralina en A) Suelo + Humus 1% y B) Suelo + Humus 10%.....	61
<b>Figura 28.</b> Curvas de concentración adsorbida para Atrazina y Trifluralina en Suelo + Cao/Humus 1%.....	61
<b>Figura 29.</b> Isotherma de adsorción para Atrazina en A) Suelo Alhué y Suelo modificado con Caolinita al 1% y 10% y B) Suelo Alhué y Suelo modificado con Humus al 1% y 10%.....	65
<b>Figura 30.</b> Isotherma de adsorción para Atrazina en C) Suelo Alhué y Suelo modificado con Caolinita y Humus al 1% cada uno.....	65
<b>Figura 31.</b> Isotherma de adsorción para Trifluralina en A) Suelo Alhué y Suelo modificado con Caolinita al 1% y 10% y B) Suelo Alhué y Suelo modificado con Humus al 1% y 10%. ....	66
<b>Figura 32.</b> Isotherma de adsorción para Trifluralina en C) Suelo Alhué y Suelo modificado con Caolinita y Humus al 1% cada uno. ....	66
<b>Figura 33.</b> Isotherma de adsorción utilizando el modelo de Freundlich para Suelo Alhué en (A) Atrazina; (B) Trifluralina. ....	73
<b>Figura 34.</b> Variación del % de Atrazina en el tiempo (días) en Suelo Alhué y Suelo modificado con Caolinita.....	77
<b>Figura 35.</b> Variación del % de Atrazina en el tiempo (días) en Suelo Alhué y Suelo modificado con Humus.....	77
<b>Figura 36.</b> Variación del % de Atrazina en el tiempo (días) en Suelo Alhué y Suelo modificado con Caolinita + Humus.....	78
<b>Figura 37.</b> Variación del % de Trifluralina en el tiempo (días) en Suelo Alhué y Suelo modificado con Caolinita.....	80
<b>Figura 38.</b> Variación del % de Trifluralina en el tiempo (días) en Suelo Alhué y Suelo modificado con Humus.....	80
<b>Figura 39.</b> Variación del % de Trifluralina en el tiempo (días) en Suelo Alhué y Suelo modificado con Caolinita + Humus.....	80
<b>Figura 40.</b> Gráfico para la determinación de la constante de velocidad con respecto a la Temperatura.....	98
<b>Figura 41.</b> Triángulo textural según la USDA. ....	100
<b>Figura 42.</b> (A) Curva de titulación Potencial redox (mV) vs volumen FeSO <sub>4</sub> agregados para el blanco; (B) Segunda derivada de Potencial redox (mV) vs Volumen de FeSO <sub>4</sub> agregados para el blanco. ....	103
<b>Figura 43.</b> Curva de calibración de Atrazina. ....	105

<b>Figura 44.</b> Curva de calibración de Trifluralina.....	106
<b>Figura 45.</b> Gráfico de DS vs. concentración (mg/L) de Atrazina. ....	107
<b>Figura 46.</b> Gráfico de DS vs. concentración (mg/L) de Trifluralina.....	107
<b>Figura 47.</b> Representación de las cuatro isotermas de adsorción.....	115
<b>Figura 48.</b> Isoterma de adsorción utilizando el modelo de Freundlich para Suelo + Caolinita 1% en (A) Atrazina; (B) Trifluralina. ....	122
<b>Figura 49.</b> Isoterma de adsorción utilizando el modelo de Freundlich para Suelo + Caolinita 10% en (A) Atrazina; (B) Trifluralina. ....	123
<b>Figura 50.</b> Isoterma de adsorción utilizando el modelo de Freundlich para Suelo + Humus 1% en (A) Atrazina; (B) Trifluralina. ....	124
<b>Figura 51.</b> Isoterma de adsorción utilizando el modelo de Freundlich para Suelo + Humus 10% en (A) Atrazina; (B) Trifluralina. ....	125
<b>Figura 52.</b> Isoterma de adsorción utilizando el modelo de Freundlich para Suelo + Cao/Humus 1% en (A) Atrazina; (B) Trifluralina.....	126
<b>Figura 53.</b> Tiempo (h) vs. Ln (Ce) para Atrazina en Suelo + Humus 1%. ....	128

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad expresada en DL <sub>50</sub> (mg/Kg). .....	3
<b>Tabla 2.</b> Propiedades físicas y químicas más relevantes de atrazina (University of Hertfordshire).....	10
<b>Tabla 3.</b> Propiedades físicas y químicas más relevantes de trifluralina (University of Hertfordshire).....	12
<b>Tabla 4.</b> Clasificación de los plaguicidas según su tiempo de vida media.....	28
<b>Tabla 5.</b> Características del suelo en estudio. ....	35
<b>Tabla 6.</b> Metodología y equipos para caracterización fisicoquímica del suelo base y sus modificaciones (Mora I., 2017). ....	37
<b>Tabla 7.</b> Volúmenes ocupados para la preparación de las curvas de calibración.....	43
<b>Tabla 8.</b> Textura del Suelo Alhué y suelos modificados.....	53
<b>Tabla 9.</b> Valores de pH, CE y MO para Suelo Alhué y sus modificaciones.....	54
<b>Tabla 10.</b> Valores de pH y su clasificación determinados en relación suelo:solución 1:2,5 .....	54
<b>Tabla 11.</b> Criterios para la evaluación de un suelo con respecto a su conductividad. ....	55
<b>Tabla 12.</b> Clasificación del contenido de materia orgánica para un suelo volcánico.....	55
<b>Tabla 13.</b> Figuras de mérito para Atrazina y Trifluralina. ....	56
<b>Tabla 14.</b> Valores de r <sup>2</sup> y ARE (%) calculados a partir del ajuste del Modelo de Elovich para los herbicidas Atrazina y Trifluralina en Suelo Alhué y Suelo modificado. .....	63
<b>Tabla 15.</b> Valores de Kd y Koc para atrazina y trifluralina en suelo Alhué y suelo modificado. ....	68
<b>Tabla 16.</b> Valores de los parámetros del modelo de Langmuir.....	72
<b>Tabla 17.</b> Valores obtenidos del modelo de Freundlich.....	74
<b>Tabla 18.</b> Desorción de Atrazina y Trifluralina para Suelo Alhué y Suelo modificado. ....	75
<b>Tabla 19.</b> Valores de % de Atrazina a tiempo cero y término del estudio para las diferentes muestras de suelo. ....	78
<b>Tabla 20.</b> Valores de % de Trifluralina a tiempo cero y término del estudio para las diferentes muestras de suelo. ....	81
<b>Tabla 21.</b> Valores obtenidos del índice de GUS y tiempo de vida media (días) para Atrazina y Trifluralina en todas las muestras de suelo. ....	82
<b>Tabla 22.</b> Matriz de correlación de Pearson para las muestras modificadas con Caolinita. .....	84
<b>Tabla 23.</b> Matriz de correlación de Pearson para las muestras modificadas con Humus. .....	84
<b>Tabla 24.</b> Valores obtenidos mediante la Ley de Stock. ....	98
<b>Tabla 25.</b> Datos experimentales para la determinación de textura.....	99
<b>Tabla 26.</b> Datos experimentales obtenidos para el cálculo de humedad (%) y factor de humedad.....	101

<b>Tabla 27.</b> Valores de humedad (%) y factor de humedad de todas las muestras. ....	101
<b>Tabla 28.</b> Valores obtenidos de Potencial redox (mV) según el Volumen de FeSO <sub>4</sub> agregado. ....	102
<b>Tabla 29.</b> Valores de FeSO <sub>4</sub> (II) 0,5 M agregados para el blanco y Suelo Alhué. ....	103
<b>Tabla 30.</b> Valores de áreas para la curva de calibración de Atrazina. ....	105
<b>Tabla 31.</b> Valores de área para la curva de calibración de Trifluralina. ....	106
<b>Tabla 32.</b> Datos experimentales para la determinación del tiempo de equilibrio en Suelo Alhué – Atrazina. ....	108
<b>Tabla 33.</b> Datos experimentales para la determinación del tiempo de equilibrio del Suelo modificado en Atrazina. ....	109
<b>Tabla 34.</b> Datos experimentales para la determinación del tiempo de equilibrio del Suelo Alhué y Suelo modificado en Trifluralina. ....	109
<b>Tabla 35.</b> Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué - Atrazina. ....	110
<b>Tabla 36.</b> Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Caolinita 1% - Atrazina. ....	110
<b>Tabla 37.</b> Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Caolinita 10% - Atrazina. ....	111
<b>Tabla 38.</b> Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Humus 1% - Atrazina. ....	111
<b>Tabla 39.</b> Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Humus 10% - Atrazina. ....	111
<b>Tabla 40.</b> Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Caolinita 1% + Humus 1% - Atrazina. ....	112
<b>Tabla 41.</b> Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué - Trifluralina. ....	112
<b>Tabla 42.</b> Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué - Trifluralina. ....	112
<b>Tabla 43.</b> Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Caolinita 10% - Trifluralina. ....	113
<b>Tabla 44.</b> Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Humus 1% - Trifluralina. ....	113
<b>Tabla 45.</b> Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Humus 10% - Trifluralina. ....	113
<b>Tabla 46.</b> Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Caolinita 1% + Humus 1% - Trifluralina. ....	114
<b>Tabla 47.</b> Datos experimentales para la curva de adsorción para Suelo Alhué. ....	117
<b>Tabla 48.</b> Datos experimentales para la curva de adsorción para Suelo Alhué + Caolinita 1%. ....	118
<b>Tabla 49.</b> Datos experimentales para la curva de adsorción para Suelo Alhué + Caolinita 10%. ....	118

<b>Tabla 50.</b> Datos experimentales para la curva de adsorción para Suelo Alhué + Humus 1%.....	119
<b>Tabla 51.</b> Datos experimentales para la curva de adsorción para Suelo Alhué + Humus 10%.....	119
<b>Tabla 52.</b> Datos experimentales para la curva de adsorción para Suelo Alhué + Cao/Humus 1%.....	120
<b>Tabla 53.</b> Valores de Log(Ce) y Log(Cs) para la isoterma de Freundlich en Suelo Alhué.....	121
<b>Tabla 54.</b> Valores de Log(Ce) y Log(Cs) para la isoterma de Freundlich en Suelo Alhué + Caolinita 1%.....	121
<b>Tabla 55.</b> Valores de Log(Ce) y Log(Cs) para la isoterma de Freundlich en Suelo Alhué + Caolinita 10%.....	122
<b>Tabla 56.</b> Valores de Log(Ce) y Log(Cs) para la isoterma de Freundlich en Suelo Alhué + Humus 1%.....	123
<b>Tabla 57.</b> Valores de Log(Ce) y Log(Cs) para la isoterma de Freundlich en Suelo Alhué + Humus 10%.....	124
<b>Tabla 58.</b> Valores de Log(Ce) y Log(Cs) para la isoterma de Freundlich en Suelo Alhué + Cao/Humus 1%.....	125
<b>Tabla 59.</b> Valores de % Atrazina y % Trifluralina, en conjunto con sus respectivos Ln (Ce) para Suelo Alhué.....	127
<b>Tabla 60.</b> Valores de % Atrazina y % Trifluralina, en conjunto con sus respectivos Ln (Ce) para Suelo + Caolinita 1%.....	129
<b>Tabla 61.</b> Valores de % Atrazina y % Trifluralina, en conjunto con sus respectivos Ln (Ce) para Suelo + Caolinita 10%.....	129
<b>Tabla 62.</b> Valores de % Atrazina y % Trifluralina, en conjunto con sus respectivos Ln (Ce) para Suelo + Humus 1%.....	130
<b>Tabla 63.</b> Valores de % Atrazina y % Trifluralina, en conjunto con sus respectivos Ln (Ce) para Suelo + Humus 10%.....	130
<b>Tabla 64.</b> Valores de % Atrazina y % Trifluralina, en conjunto con sus respectivos Ln (Ce) para Suelo + Cao/Humus 1%.....	131

## RESUMEN

La contaminación de acuíferos por plaguicidas es un problema ambiental tanto a nivel nacional como mundial. Desde los años 90 se hizo notar la importancia estratégica que tenía para el desarrollo del país el aprovechamiento de los recursos hídricos subterráneos. En el caso del uso de agua subterránea para consumo humano, más de un 40% del volumen total consumido en las zonas urbanas de Chile tiene dicho origen, y en el caso del agua potable rural, esta cantidad aumenta a un 76%.

En este seminario de título se estudió el comportamiento de dos herbicidas Atrazina y Trifluralina, seleccionados debido a que pertenecen a las regiones con mayores ventas de pesticidas, en un suelo agrícola: Suelo Alhué y modificado con arcilla (Caolinita) y humus.

Las muestras de suelo original y suelo modificado se caracterizaron mediante sus propiedades fisicoquímicas: pH, CE, MO y textura. Se optimizó el método analítico para la cuantificación de Atrazina y Trifluralina por Cromatografía Líquida de Alta Resolución con Detector de Arreglo de Diodos (HPLC-PDA). Se estudió la cinética (tiempo de contacto) y, mediante experimentos en Batch, las isothermas de adsorción/desorción, así como la persistencia, de ambos compuestos en las muestras de suelo.

El tiempo de contacto fue después de las 24 horas para ambos herbicidas. El estudio del modelo cinético de Elovich, mostró que para Atrazina ajusta en casi todos los casos, excepto con Caolinita 1%, mientras que para Trifluralina, no ajusta en el Suelo Alhué y con Caolinita 1% ( $R^2 > 0,80$  y  $ARE < 10\%$ )

Los estudios de adsorción mostraron para Atrazina un orden de adsorción: “Herbicida – Suelo < Herbicida – Suelo/Caolinita 1% < Herbicida – Suelo/Humus 1% < Herbicida – Suelo/Caolinita 10% < Herbicida – Suelo/Humus 10%”. Un comportamiento similar se observó con Trifluralina. Los resultados encontrados, indican que el agregado de Humus 10% al suelo aumenta más la adsorción que los otros agregados. Estos resultados fueron analizados mediante los modelos de Langmuir y Freundlich. El modelo de Langmuir no aplicó para ninguno de los dos herbicidas. El modelo de Freundlich representa adsorción física que se da en superficies heterogéneas, Atrazina y Trifluralina ajustaron de manera lineal en todas las muestras de suelo. La intensidad de adsorción ( $n_f$ ) resultó ser favorable para Trifluralina en algunas muestras, mientras que para Atrazina todos los valores resultaron cercanos a 1.

La persistencia de los plaguicidas mostró que, tanto con el agregado de Caolinita como Humus al suelo, aumenta el tiempo de vida media para ambos herbicidas. Los resultados del índice de GUS mostraron que tanto Atrazina como Trifluralina serían clasificados como compuestos lixiviables en todas las muestras de suelo ( $GUS > 2,8$ ), siendo Trifluralina el plaguicida con mayores valores.

En consecuencia, los residuos de Trifluralina podrían constituir un potencial agente de contaminación de las napas freáticas, debido a su baja solubilidad en agua (0,221 mg/L a 20 °C) y su estructura con características más neutras que limita la formación de puentes de hidrógeno, a diferencia de Atrazina que no sería un factor de contaminación debido a su menor persistencia y baja lixiviación, productos de degradación de estos compuestos podrían ser futuros estudios de esto.

## ABSTRACT

Pollution of aquifers by pesticides is an environmental problem both nationally and globally. Since the 90s it was noted that the use of underground water resources was of strategic importance for the development of the country. In the case of the use of groundwater for human consumption, more than 40% of the total volume consumed in urban areas of Chile has this origin, and in the case of rural drinking water, this amount increases to 76%.

In this seminar, the behavior of two herbicides Atrazine and Trifluralin, both of them selected because they belong to the regions with the highest sales of pesticides, in an agricultural soil: Alhué soil and samples of this modified whit clay (Kaolinite) and humus.

The original soil and modified soil samples were characterized by their physicochemical properties: pH, EC, MO and texture. The analytical method was optimized for the quantification of Atrazine and Trifluralin by High Performance Liquid Chromatography with Photodiode-Array Detector (HPLC-PDA). The kinetics (contact time), the adsorption/desorption isotherms, by using Batch experiments, and the persistence of both compounds in the soil samples was studied.

The contact time was after 24 hours for both herbicides. The study of the kinetic modelo of Elovich, showed that for Atrazine fits in almost all cases, except with Kaolinita 1%, while for Trifluralin, doesn't fit on the Alhué soil and Kaolinite 1% ( $R^2 > 0,80$  and  $ARE < 10\%$ ).

The adsorption studies showed an adsorption order for Atrazine: “Herbicide – Soil < Herbicide – Soil/Kaolinite 1% < Herbicide – Soil/Humus 1% < Herbicide – Soil/Kaolinite 10% < Herbicide – Soil/Humus 10%”. A similar behavior was observed with Trifluralin. The results found indicate that the addition of Humus 10% to the soil increases the adsorption more than the other aggregates. These results were analyzed using the Langmuir and Freundlich models. The Langmuir model did not apply to either herbicide. The Freundlich model represents physical adsorption that occurs on heterogeneous surfaces, Atrazine and Trifluralin were linearly adjusted in all soil samples. The adsorption intensity ( $n_f$ ) proved to be favorable for Trifluralin in some samples, whereas for Atrazine, all values were close to 1

The persistence of the pesticides showed that with both the addition of Kaolinite and Humus to the soil increases the half-life time for both herbicides. The results of the GUS index showed that both Atrazine and Trifluralin would be classified as leachable compounds in all soil samples ( $GUS > 2,8$ ), Trifluralin being the pesticide with the highest values.

As a consequence, Trifluralin residues could constitute a potential agent of groundwater contamination, due to its low water solubility (0,221 mg/L at 20 °C) and its structure with more neutral characteristics limiting the formation of hydrogen bridges, unlike Atrazine it would not be a contamination factor due to its lower persistence and low leaching, degradation products of these compounds could be future studies of this.

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Antecedentes generales

En las últimas décadas, la agricultura se ha convertido en parte importante de la economía global, por lo que, debido a la búsqueda para mejorar el estado fitosanitario y el rendimiento en los cultivos, se utilizan plaguicidas o pesticidas, cuyo origen puede ser sintético o natural. El principal objetivo de estos es controlar plagas que atacan cultivos u organismos portadores de enfermedades (Singh H. y col, 2003).

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura) un plaguicida es cualquier sustancia o mezcla de sustancias designado a atraer, combatir, destruir, prevenir o repeler cualquier plaga. Del mismo modo, según su actividad biológica pueden ser clasificados en fungicidas, herbicidas, insecticidas, rodenticidas, entre otros.

Uno de los primeros plaguicidas sintéticos utilizados fue el DDT (1, 1, 1 tricloro-2,2-bis (4-clorofenil)-etanol) que fue sintetizado y descrito químicamente a finales del siglo pasado, sus propiedades insecticidas no eran conocidas aún. El primer éxito del DDT fue su efectividad contra los piojos, transmisores del tifus exantemático que atacaba a los soldados en los campos de batalla durante la Segunda Guerra Mundial. El descubrimiento de este plaguicida marcó el inicio de una carrera interminable en la búsqueda de compuestos similares menos tóxicos al ser humano y más efectivos y selectivos contra las plagas.

El uso que se les han dado a los plaguicidas en las últimas décadas es diverso, en donde, la Agricultura es la actividad que más los utiliza, con el propósito de controlar de forma química las diversas plagas que disminuyen la calidad y cantidad de las cosechas de alimentos y vegetales. Según estudios, algunas áreas que más utilizan los plaguicidas son las siguientes (Ramírez y Lacasaña, 2001):

- Agricultura
- Higiene del Sector Público
- Ganadería y cuidado de animales domésticos
- Mantenimiento de Áreas Verdes y Reservas de Agua
- Salud Pública

Los plaguicidas se pueden clasificar con respecto a diversos criterios, dentro de los cuales se encuentran los siguientes (Ramírez y Lacasaña, 2001):

- **Composición química** → Pueden ser inorgánicos, dentro de los cuales se encuentran los derivados de cobre y mercurio, y también orgánicos, en los cuales se encuentran gran variedad como carbamatos, organoclorados, organofosforados, piretroides, triazinas, entre otros.
- **Modo de acción** → Estos indican cómo llega el plaguicida al organismo y existen 3 principales, los cuales son:
  - Contacto: El plaguicida ingresa al organismo por la superficie de este
  - Ingestión: El organismo debe ingerir el plaguicida
  - Inhalación: El plaguicida ingresa al organismo por las vías respiratorias

- **Organismos que controlan** → Estos pueden ser Acaricidas, Fungicidas, Herbicidas, Insecticidas y Rodenticidas.
- **Presentación** → En el mercado se encuentran plaguicidas granulados que pueden ser aplicados directa o previamente disueltos, líquidos o líquidos emulsionables.
- **Toxicidad** → La toxicidad de los plaguicidas se mide a través de la dosis letal media (DL<sub>50</sub>), la cual hace referencia a la cantidad de una sustancia que es necesario ingerir de una sola vez para producir la muerte del 50% de los individuos en estudio y se expresa por vía oral y para ratas generalmente en mg/Kg (Tabla 1).

**Tabla 1.** Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad expresada en DL<sub>50</sub>(mg/Kg).

Categoría de toxicidad	Bandas Toxicológicas	Formulación Líquida		Formulación Sólida	
		DL50 Aguda (24 horas)		DL50 Aguda (24 horas)	
		Oral	Dermal	Oral	Dermal
<b>I A</b>	Extremadamente tóxico	< 20	< 40	< 5	< 10
<b>I B</b>	Altamente tóxico	20 – 200	40 – 400	5 – 50	10 – 100
<b>II</b>	Moderadamente tóxico	200 – 2000	400 – 4000	50 – 500	100 – 1000
<b>III</b>	Ligeramente tóxico	2000 – 3000	> 4000	500 – 2000	> 1000
<b>IV</b>	Probablemente sin riesgo	> 3000		> 2000	

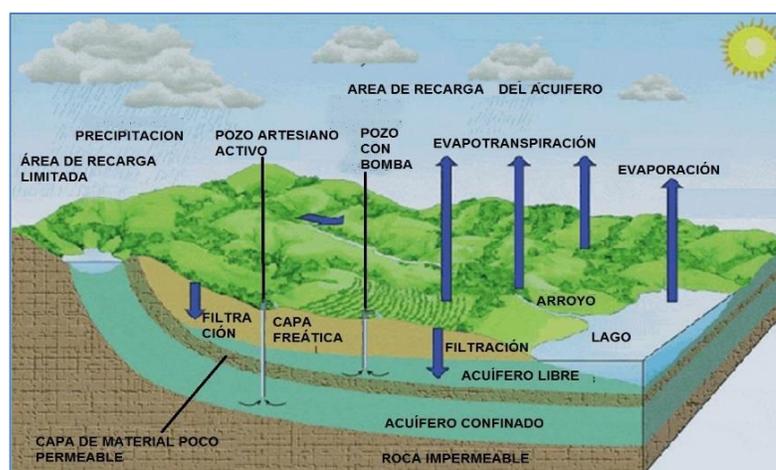
Como se mencionó anteriormente, a pesar de todos los beneficios que puedan presentar el usar plaguicidas, estos no están exentos de causar daños. Con el paso del tiempo, se han hecho evidentes los efectos peligrosos de los plaguicidas tanto, sobre la salud del ser humano como sobre el medio ambiente. Dentro de estos efectos indeseables se encuentran: malformaciones congénitas, desaparición de insectos

benéficos, contaminación de suelos, **contaminación de aguas subterráneas y/o superficiales**, entre otros (Pizarro y col, 1999).

### 1.1.1 Contaminación de acuíferos

La contaminación de acuíferos por plaguicidas es un problema ambiental a nivel mundial (Schwarzenbach, 2006). En diversos lugares del mundo como México, Brasil, Colombia, Argentina y Chile (Sánchez y col, 2011), Asia (Pingali and Roger, 1995), Europa (Loos y col, 2010) y USA (Barbash y col, 2001) se han encontrado cantidades desde los nanogramos por litro ( $\text{ngL}^{-1}$ ) hasta los microgramos por litro ( $\mu\text{gL}^{-1}$ ) de plaguicida en aguas subterráneas, también conocidas como capas freáticas.

Por otro lado, un acuífero puede ser definido como una formación geológica que contiene recursos de agua explotables, donde estos tienen dos características asociadas como lo son la capacidad de almacenamiento de agua y la capacidad de permitir el flujo de agua subterránea, sin embargo, estas características dependen de las características geológicas específicas de cada acuífero (Foster y col, 2002 – 2006).



**Figura 1.** Ilustración gráfica de un acuífero.

**Fuente:** [cienciasdelatierragh.blogspot.com/2011/05/aguas-subterraneas-y-acuiferos.html](http://cienciasdelatierragh.blogspot.com/2011/05/aguas-subterraneas-y-acuiferos.html)

A principios de la década de 1990, se hizo notar la importancia estratégica que tenía para el desarrollo del país la explotación de los recursos hídricos subterráneos (Peña y col, 1990). Debido a la situación Chilena, las principales ventajas que se podían identificar era el evidente hecho de que el agua subterránea presenta una menor variabilidad hidrológica que los recursos superficiales (Rivera y Oyarzún, 2006) ya que, presentar menores riesgos de contaminación, propiedades bacteriológicas y químicas adecuadas y su explotación en las cercanías de los centros de consumo son generalmente factibles.

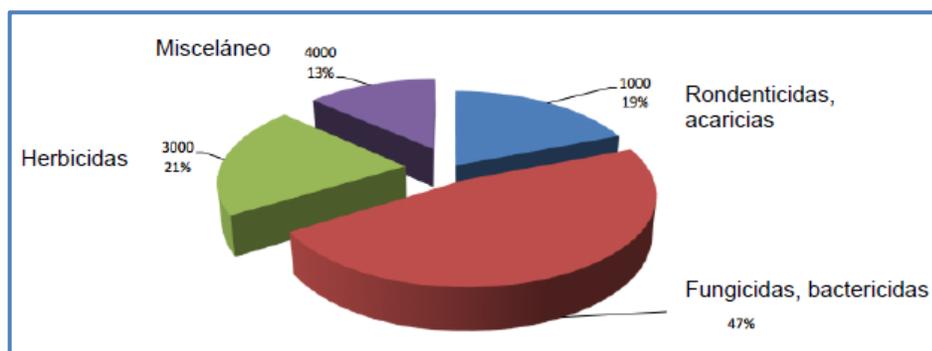
Al respecto del uso de agua subterránea para consumo humano, más de un 40% del volumen total consumido en zonas urbanas de Chile tiene ese origen, sin embargo, en el caso del agua potable rural, la cantidad aumenta a un 76% (Pizarro y col, 1999). Suponiendo que, sólo se considera la Zona Central de Chile (entra la Región Metropolitana y la VIII Región), cerca del 83% del agua potable consumida en zonas rurales es obtenida mediante la explotación de los acuíferos que existen allí como tal (Pizarro y col, 1999). Dicho esto, queda visible la importancia y necesidad de preservar la calidad de los sistemas de aguas subterráneas del país ya que, allí se concentra el mayor porcentaje de población urbana del país (cerca del 77%).

### **1.1.2 El SAG y la venta de plaguicidas en Chile**

La Agencia de Protección Ambiental (EPA, 2009) en otra categoría, agrupa a todas las actividades que no contribuyen directamente con elementos contaminantes potenciales, pero que los efectos asociados a ellas pueden ser igual o mayormente perjudiciales para el medio ambiente. Algunos ejemplos de estas posibles actividades

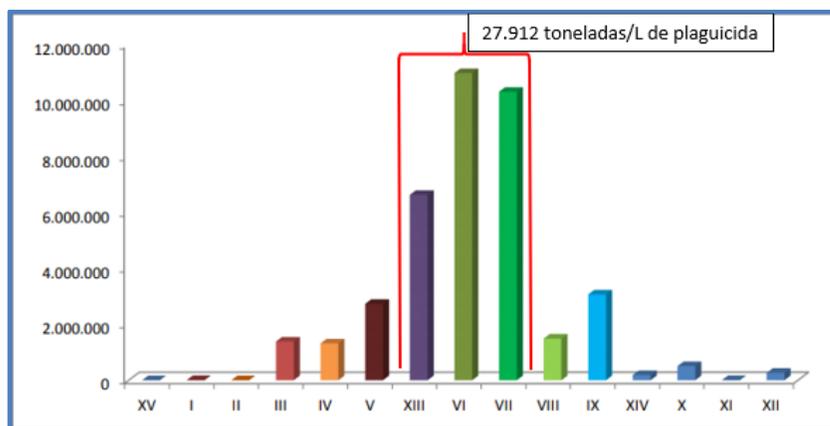
son las modificaciones hidrológicas (presas y canalización), cambios de temperaturas en las aguas por afluentes con temperaturas diferentes y la **gran cantidad de plaguicidas que se utilizan en la agricultura.**

En Chile, el Servicio Agrícola y Ganadero (SAG) es el encargado en apoyar el desarrollo de la agricultura, los bosques y la ganadería, a través del mejoramiento y protección de la salud de los animales y vegetales, por lo que, se debe poner énfasis con respecto a todo lo relacionado con los plaguicidas. El SAG tiene la función de controlar el uso, fabricación, importación y exportación de estos. Según el informe de venta de plaguicidas de uso agrícola, elaborado por el SAG en el año 2012, las ventas de herbicidas alcanzan el equivalente del 21% (Figura 2), lo que los sitúa en el segundo lugar de los tipos de plaguicidas más vendidos del país.



**Figura 2.** Porcentaje de plaguicidas vendidos según serie – Total País, Año 2012.

En Chile, la importación de los plaguicidas ha aumentado de forma considerable, llegando a duplicarse entre los años 1998 y 2005. Durante el año 2012, se vendieron 38.864 toneladas/L de plaguicida, siendo la Región Metropolitana, VI y VII las que presentaron la mayor cantidad de ventas (Figura 3).



**Figura 3.** Plaguicidas vendidos por Región – Total País, Año 2012 (SAG, 2012).

### 1.1.3 Herbicidas

Los herbicidas son una mezcla de sustancias o productos químicos como tal, utilizados para inhibir o matar el crecimiento y/o germinación de las plantas consideradas como indeseables (malas hierbas y/o malezas). Existen diversas formas de clasificar a los herbicidas, dentro de los cuales se encuentran las siguientes categorías (Benítez R., 2012):

- **Familia Química**

- Esta clasificación de los herbicidas se basa en la composición de los distintos principios activos utilizados como herbicidas que presentan una estructura química similar. Algunos ejemplos de las principales familias químicas de los herbicidas son: las triazinas, las dinitroanilinas, los carbamatos, las cloroacetamidas, entre otras.

- **Finalidad**

- Selectivo: Destruyen solo las malezas, no afectando el cultivo sobre el cual se le aplica.

- Total: Destruye toda la vegetación sobre la que se le aplica.

- **Modo de acción**

- De contacto: Solo se eliminan las partes de la planta con la que entran en contacto, por lo que se requiere un cubrimiento adecuado de la maleza para su control y poseen un transporte limitado dentro de la planta. Por lo general, se recomiendan para el uso de del control de malezas anuales.
- Residuales: Estos permanecen en el suelo el tiempo suficiente para eliminar las malezas en su momento de germinación. Por lo general, se aplican después de la siembra del cultivo y antes de la germinación.
- Sistémicos: Estos son aplicados al follaje de la planta o al suelo, y son adsorbidos y transportados a toda la planta incluyendo sus raíces y otros residuos vegetales.

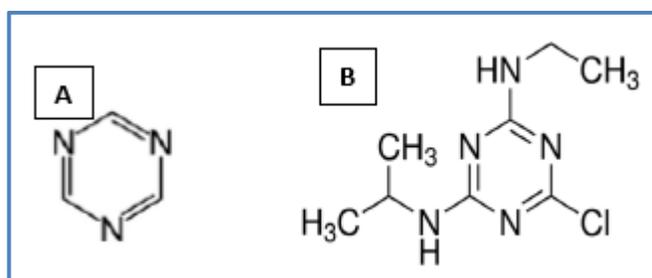
- **Momento de aplicación**

- Pre – siembra o pre – plantación: Estos se aplican después de la preparación del suelo, pero antes de la siembra o plantación.
- Pre – emergencia: Estos se aplican después de la siembra de la planta cultivada.
- Post – emergencia: Estos se aplican después del nacimiento de las malezas y de la planta cultivada.

## 1.1.4 Descripción de algunos herbicidas

### 1.1.4.1 Atrazina

Dentro de los herbicidas frecuentemente usados en Chile (número 6, en el ranking de los más vendidos según el informe del SAG del año 2012), se encuentra la atrazina que pertenece a la familia de las triazinas, donde su esqueleto está conformado de una estructura básica llamada triazida. Una triazida es un anillo aromático nitrogenado, que por medio de la sustitución de tres átomos de carbono puede generar diferentes estructuras con propiedades herbicidas, siendo la atrazina uno de estos (Figura 4).



**Figura 4.** Estructura básica (A) de las triazinas y (B) estructura de la atrazina.

Su nombre químico según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) es “2-cloro-4-etilamina-6-isopropilamina-s-triazina”. La atrazina fue introducida al mercado en 1950 para el control de malezas en diversas plantaciones (PISSQ, 1993). Al igual que muchos otros herbicidas, es aplicada tanto en suelos como en follaje, y debido a que posee una actividad bastante significativa en el suelo, es que se le denomina suelo – activos.

La atrazina es utilizada comúnmente para el control de malezas pre – emergencia y post – emergencia en cultivos de sorgo y maíz. Está es hidrofóbica y moderadamente

soluble. Las propiedades fisicoquímicas que poseen los herbicidas en general se emplean para evaluar el tiempo que puede permanecer el herbicida en el suelo y, además, evaluar la potencial contaminación de las aguas. A continuación, en la Tabla 2 se muestran algunas de las propiedades físicas y químicas de la atrazina.

**Tabla 2.** Propiedades físicas y químicas más relevantes de atrazina (University of Hertfordshire).

<b>Propiedades fisicoquímicas</b>	<b>Valores</b>
Punto de fusión (°C)	173 – 177
Punto de ebullición (°C)	Se descompone antes de ebullicir
Presión de vapor (mmHg a 25 °C)	$2,89 \times 10^{-7}$
Densidad (20 °C)	1,23 g L <sup>-1</sup>
Solubilidad	34,7 mg/L (agua a 27 °C)
Kow	2,6
Acidez (pKa)	1,60
Koc	100

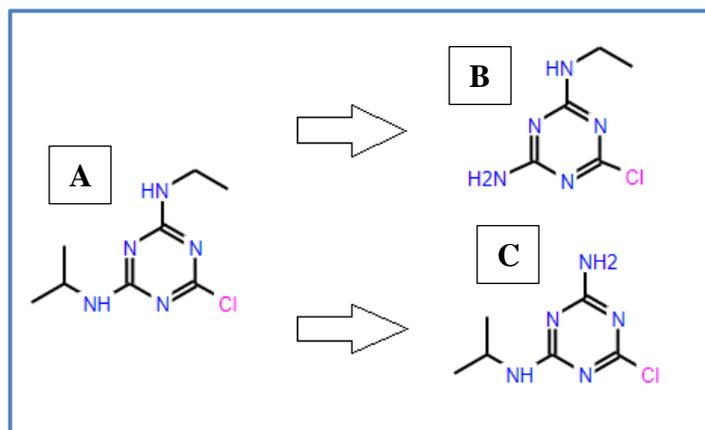
Algunos de los principales procesos que influyen en el comportamiento de la atrazina en el suelo y su atenuación natural son la adsorción y mineralización (Ma y Selim, 1996), los cuales se ven afectados por el contenido de materia orgánica presente, así también como por el contenido de arcilla y el pH.

Por otro lado, el coeficiente de adsorción (Koc) es el que indica la tendencia que tienen los compuestos para ser adsorbidos por los coloides del suelo o para adsorberse, donde, valores inferiores a 500 indican la poca o nula capacidad de adsorción, por consiguiente, atrazina debiese ser levemente adsorbida en los suelos, lo que provocaría un aumento de su potencial lixiviado.

En Chile, durante el año 2007 según los datos entregados por la Asociación Nacional de Fabricantes e Importadores de Productos Fitosanitarios Agrícolas A.G. (AFIPA), la dosis aplicada de este herbicida en los cultivos de maíz fue de 1,5 – 2,0

Kg/ha. Asimismo, tanto atrazina como sus productos de degradación, debido a su baja afinidad con los componentes del suelo y sus pequeñas constantes de adsorción, los hacen altamente móviles (Mersie y Seybold, 1996).

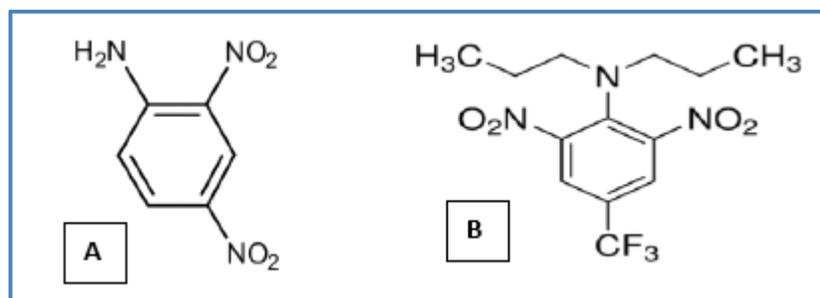
Dentro de los productos de degradación de atrazina (metabolitos), se pueden formar por dos vías: i) hidrolítica y/o ii) oxidativa/hidrolítica, donde esta última genera los metabolitos más relevantes. Sus nombres químicos según la IUPAC son B) “2-cloro-4-etilamina-6-amino-s-triazina” y C) “2-cloro-4-amino-6-isopropilamina-s-triazina” y sus estructuras se muestran a continuación en la Figura 5:



**Figura 5.** Productos de degradación de atrazina mediante vía oxidativa/hidrolítica. (A) atrazina; (B) desisopropilatrazina; (C) desetilatrazina.

#### 1.1.4.2 Trifluralina

En Chile, la trifluralina (número 18, en el ranking de los más vendidos según el informe del SAG del año 2012) es un producto químico artificial usado como herbicida y es perteneciente a la familia de las dinitroanilinas. Una dinitroanilina, es una amina aromática con dos grupos  $\text{NO}_2$  incorporados en el anillo. Dentro de este grupo se encuentran compuestos con propiedades herbicidas, siendo la trifluralina uno de estos (Figura 6).



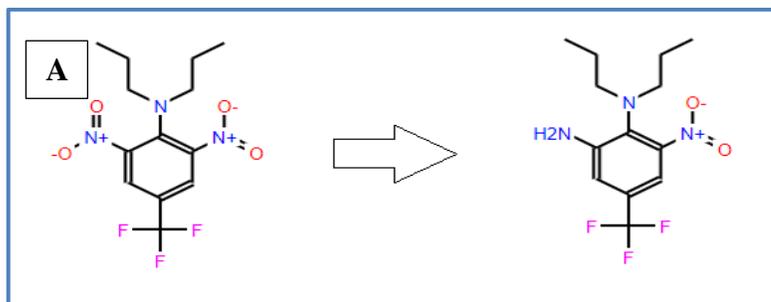
**Figura 6.** Estructura básica (A) de las dinitroanilinas y (B) estructura de la trifluralina.

Su nombre químico según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) es “ $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidine”. La trifluralina es un herbicida selectivo y comúnmente es usada para el control prolongado de malezas gramíneas y de hojas anchas en los cultivos. A continuación, en la Tabla 3 se muestran algunas de las propiedades físicas y químicas de la trifluralina.

**Tabla 3.** Propiedades físicas y químicas más relevantes de trifluralina (University of Hertfordshire).

Propiedades fisicoquímicas	Valores
Punto de fusión (°C)	47,2
Punto de ebullición (°C)	Se descompone antes de ebullicir
Presión de vapor (mmHg a 25 °C)	$4,8 \times 10^{-5}$
Densidad (20 °C)	1,06 – 1,09 g L <sup>-1</sup>
Solubilidad	0,221 mg/L (agua a 20 °C)
Kow	5,3
Acidez (pKa)	No aplicable
Koc	15800

Dentro de los productos de degradación de trifluralina (metabolitos), sus medios de formación se generan en sedimentos, aguas subterráneas y/o superficiales y suelo, en el cual, este último es donde se forma mediante una reducción de un grupo nitro el metabolito de mayor relevancia. Su nombre químico según la IUPAC es “ $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-2-amino-6-nitro-N,N-dipropil-p-toluidine” y su estructura se muestra a continuación en la Figura 7:



**Figura 7.** Compuesto de degradación de trifluralina mediante reducción.

Las mayores emisiones al medio provienen de usos agrícolas, sin embargo, también existen emisiones menores durante su almacenamiento, transporte y fabricación. Trifluralina en el aire está presente en forma de vapor y como partículas, por otro lado, en el suelo este compuesto presenta una movilidad que va desde baja a moderada. Su volatilización desde la superficie de suelo húmedo y su biodegradación pueden ser sitios ambientales importantes para este herbicida. Su vida media en sistemas terrestres depende del tipo de suelo en cuestión, variando desde 118 a 202 días. Además, la trifluralina es estable a la hidrólisis y tiene un potencial de bioconcentración muy elevado en los organismos acuáticos (Hoja de seguridad INECC, México).

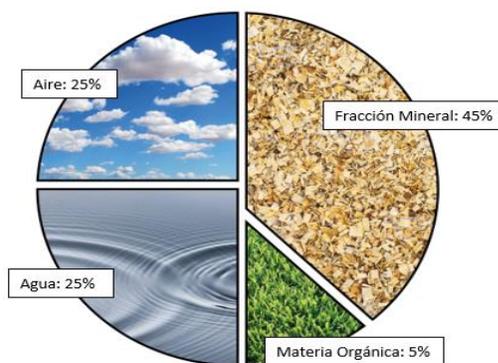
**Fuente:** <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/trifluralina.pdf>

## 1.2 El suelo y su composición

Los suelos son expresiones naturales del entorno, en donde se han reconocido cinco factores principales que influyen en su formación: clima, factores biológicos, material parental, tiempo y topografía. El suelo es esencial para la vida, por lo que nace la necesidad de mantener su calidad, logrando equilibrios entre la producción de alimentos, cuidado del suelo y prácticas agrícolas adecuadas. Las diversas propiedades que presentan los suelos, como: poder amortiguador, pH, capacidad de intercambio

catiónico y aniónico, sales del suelo ligadas a la fracción coloidal de éste, hacen necesario determinar las características de los diversos suelos a estudiar, ya que son aspectos importantes para determinar el comportamiento que presentarán diversos compuestos al interactuar con él.

Dentro de la composición del suelo, como ilustra en promedio la materia orgánica (MO) representa un 5%, el aire un 25%, el agua un 25% y el resto, que corresponde a un 45% corresponde a la fracción mineral (Copaja, 2017). Por esta razón, al tener la presencia de las tres fases en el suelo es que sus propiedades como tal, dependen de la constitución y composición de sus componentes presentes en él.



**Figura 8.** Distribución de los componentes del suelo.

- **Componentes orgánicos del suelo**

Los componentes orgánicos del suelo están constituidos por una parte biótica y una parte abiótica, la primera es la que está conformada por organismos vivos del suelo (bacterias y hongos), mientras que la segunda, se encuentra integrada por los residuos naturales del suelo (aminoácidos, hidratos de carbono, lípidos, lignina, entre otros), estos componentes orgánicos en su máxima degradación dan origen al humus.

Algunos estudios, han calculado que aproximadamente entre un 5% - 25% de la materia orgánica asociada al suelo, constituida por material degradado o en vías de degradación, del mismo modo, estos son el resultado entre un equilibrio de su síntesis y degradación (Stevenson, 1986), los cuales son sometidos de forma constante a procesos de descomposición, transformación y resíntesis (Fassbender y Bornemisza, 1994).

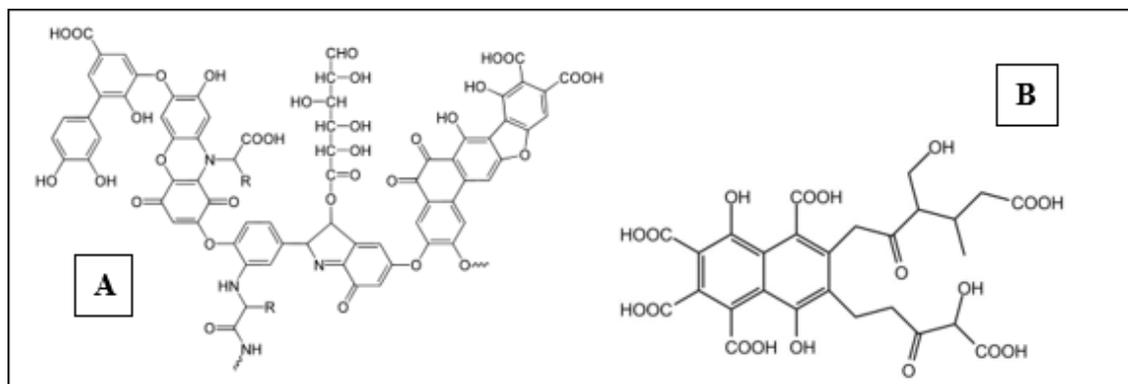
Por otro lado, el suelo puede actuar como una gran reservorio o fuente de Carbono dependiendo del manejo y uso que se le dé. El carbono orgánico del suelo es un componente muy importante para el ciclo global del C ya que, ocupa un 69,8% del carbono orgánico de la biosfera (FAO, 2001). Además, tanto plantas como microorganismos utilizan los hidratos de carbono libres como su fuente primaria de nutrición, lo que provoca el **bajo contenido de carbono orgánico** que se encuentran en los suelos, el cual afecta diversas propiedades biológicas, físicas y químicas de estos, que se relacionan con su calidad, capacidad productiva (Carter, 2002) y sustentabilidad (Sánchez y col, 2004). Es por esta razón, que un manejo sustentable de los suelos debiese mantener o incluso aumentar los niveles de carbono orgánico presentes y con ello, mejorar las propiedades de los suelos.

Otro componente importante de la materia orgánica es el humus, el cual puede ser encontrado comúnmente como abonos orgánicos. Los abonos orgánicos fueron el sustento y la base de la agricultura por siglos y la influencia sobre la fertilidad de los suelos se ha demostrado, sin embargo, el aporte de nutrientes a los cultivos, su composición química y su efecto en el suelo varían según su contenido de humedad, edad, manejo y procedencia (Romero y col, 2000). Además, los valores de materia orgánica que estos contienen y aportan (entre un 50% y 85%), ofrecen grandes ventajas

en comparación con los fertilizantes inorgánicos (Castellanos 1980). El humus de lombriz es el abono orgánico más conocido en el mercado y su composición depende del sustrato con el que se alimentan las lombrices, de los cuales se pueden utilizar residuos orgánicos de origen animal o vegetal (Schuldt 2006).

Este abono aporta los nutrientes necesarios para que las plantas realicen sus procesos de crecimiento y desarrollo, además, contiene compuestos orgánicos que influyen en la disponibilidad de nutrientes, resistencia a la fijación y lavado, lo cual es un medio ideal para la proliferación de hongos y bacterias benéficas, que disminuyen el riesgo en el desarrollo de enfermedades en las plantas. El humus se compone de una concentración importante de fracciones altamente polimerizadas, entre ellos se encuentran: los ácidos húmicos, ácidos fúlvicos o humina (Figura 9), los cuales son productos de descomposición de animales y plantas a compuestos de estructuras complejas y estables, que por nuevas vías forman nuevos polímeros orgánicos complejos y estables.

Las fracciones húmicas antes descritas son macromoléculas polielectrolíticas, fundamentalmente ácidas, las cuales forman complejos metálicos y quelatos que participan en importantes reacciones en la formación y desarrollo del suelo, por lo tanto, estos complejos regulan el movimiento de los nutrientes en el suelo y la biodisponibilidad para las plantas.



**Figura 9.** Estructuras de A) ácido húmico y B) ácido fúlvico.

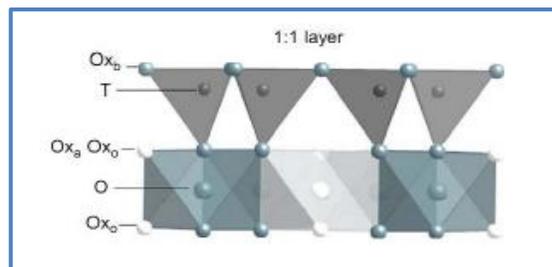
Estos compuestos presentan una estructura similar, con distintos grupos funcionales y las diferencias entre estas estructuras se basan en la masa molar, aromaticidad y también en la capacidad de solubilidad que presentan. Además, se conoce que el humus en disolución contiene minerales como nitrógeno, fósforo, potasio y microelementos que representan el 1% de su composición, los cuales se encuentran en un estado de equilibrio con este, por lo cual impide la posible interferencia en la absorción de los nutrientes por exceso de alguno de ellos (Schuldt 2006).

- **Componentes inorgánicos del suelo**

Por lo general, los componentes inorgánicos del suelo son atribuidos a los silicatos los cuales dan lugar a minerales de arcilla. Las arcillas son constituyentes esenciales de la gran mayoría de los suelos, debido a que son productos finales de meteorización de los silicatos, donde cuatro grupos son considerados los más importantes minerales secundarios que dan el origen a las arcillas (Tan, 1994), las cuales son:

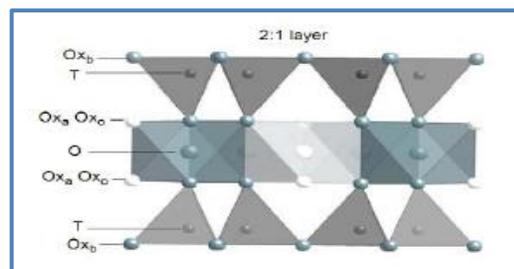
- **Arcillas amorfas o para – cristalinas** → dentro de este grupo se encuentran los tipos alofano e imogolita, además de las tierras diatomeas.
- **Arcillas silicatadas cristalinas** → dentro de este grupo se encuentran arcillas como la caolinita, esmectita, vermiculita, haloisita, entre otras.
- **Arcillas sesquióxidos** → dentro de este grupo se encuentran arcillas como la hematina, gibsita y goetita.
- **Minerales de sílice** → este está compuesto totalmente de sílice.

Las arcillas pueden clasificarse en dos grupos: 1:1 y 2:1. El grupo 1:1 que también es llamado como grupo de las caolinitas o arcillas bilaminares, consisten en una capa tetraédrica (T) unida a una octaédrica (O), como se puede apreciar en la Figura 10.



**Figura 10.** Estructura de arcillas tipo 1:1 (Bergaya, 2013).

Por otro lado, el grupo 2:1 que también es llamado como grupo de las esmectitas o arcillas trilaminares, consisten en una capa octaédrica cubierta como tipo sándwich por dos capas tetraédricas (TOT), como se puede apreciar en la Figura 11.



**Figura 11.** Estructura de arcillas tipo 2:1 (Bergaya, 2013).

Las aplicaciones industriales de este grupo de minerales son muy importantes ya que, radican en sus propiedades fisicoquímicas, dentro de las cuales, las principales son:

- Tamaño extremadamente pequeño de partícula ( $> 2 \mu\text{m}$ )
- Morfología laminar (filosilicatos)
- Sustituciones isomórficas, que dan origen a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes ligados débilmente en el espacio interlaminar.

En consecuencia, con los factores mencionados anteriormente, es que las arcillas presentan un elevado valor del área superficial y presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Es por esto, que pueden interactuar con muchas sustancias y en especial, con compuestos polares. Por otro lado, la carga en las láminas se compensa con la entrada en el espacio interlaminar de los cationes ligados débilmente, los cuales pueden ser intercambiados fácilmente cuando se pone en contacto la arcilla con la solución saturada de cationes. Esta propiedad se le conoce como capacidad de intercambio catiónico, la cual es una de las bases de las diversas aplicaciones industriales existentes hoy en día.

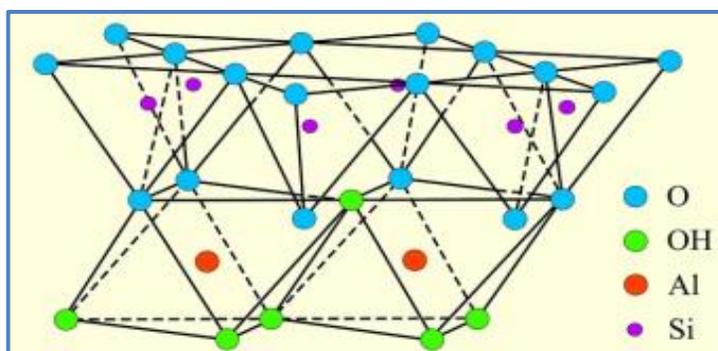
Una razón para modificar el suelo con arcillas se debe principalmente a que la textura de estos afecta de forma directa a la disponibilidad y cantidad de agua y nutrientes para los cultivos, así como el drenaje, aireación y accesibilidad del uso de herramientas agrícolas. Aquellos suelos que contienen más del 50% de arena, pero menos del 20% de arcilla se consideran como “suelos de textura gruesa”, provocando una baja capacidad para la retención de nutrientes y agua. Es por esto, que cuando el

porcentaje de arcilla es tan bajo, este problema se vuelve más recurrente y, por ende, ocasiona un desarrollo pobre de los cultivos al no cubrir con sus necesidades nutricionales, además de una alta lixiviación y volatilización de nitrógeno en los suelos. (Matus y Maure, 2000)

## 1.2.1 Descripción de algunas arcillas

### 1.2.1.1 Caolinita

La Caolinita es abundante en la naturaleza y de bajo costo, es ampliamente utilizada en diversas aplicaciones agrícolas, ambientales e industriales ya que, ofrece características importantes como lo son su gran área superficial (Sidiri y col, 2016) y alta estabilidad térmica (Khraisheh y col, 2005). Es una arcilla del tipo 1:1, también llamada bilaminar y su conformación estructural está dada por dos capas interconectadas, una capa tetraédrica de  $\text{SiO}_4^{4-}$  y una capa octaédrica de  $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$  (Bhattacharyya y Gupta, 2008). La carga neta de la Caolinita en la naturaleza posee un pequeño cambio negativo neto que surge de los bordes rotos en sus cristales, que se neutralizan por la presencia de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , sin embargo, la carga neta de la capa de la Caolinita es cero.



**Figura 12.** Estructura de la Caolinita (Copaja, 2017).

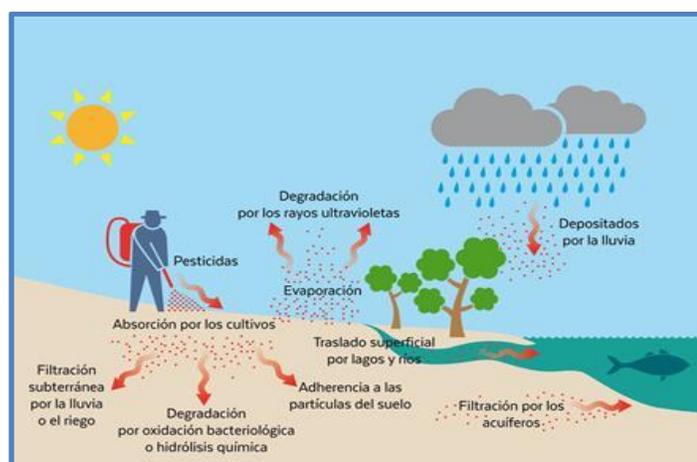
Por otro lado, la penetración de los compuestos orgánicos en los espacios interlaminares de la Caolinita es muy difícil ya que, posee una fuerte unión entre sus capas, por lo tanto, las adsorciones de compuestos orgánicos se ven limitados generalmente a las superficies externas y a los bordes (Contreras, M.L. y col, 2003).

Si bien, la caolinita ayudará al aumento del porcentaje de arcilla, no basta con esto para que los cultivos tengan una productividad eficiente ya que, mencionado anteriormente la lixiviación y volatilización de nitrógeno en el suelo es alta, por lo que agregar fertilizantes o plaguicidas agregan químicos de nutrientes muy necesarios, tales como nitrógeno o potasio directamente en el suelo para ayudar a las plantas a crecer, es por esto, que los herbicidas matan las malezas innecesarias, permitiendo sólo que el cultivo crezca sin competencia por comida.

### **1.2.2 Dinámica de los plaguicidas en el suelo**

La dinámica o comportamiento de cualquier compuesto que cae al suelo (Figura 13) está relacionado con numerosos aspectos: procesos de transporte, procesos de acumulación y procesos de transformación, en donde, el movimiento de estos en la naturaleza es muy complejo e incluye transferencias continuas entre las diversas matrices ambientales. Los plaguicidas específicamente pueden llegar al suelo principalmente mediante aplicación directa (sobre todo los herbicidas que se aplican en pre – emergencia) o al caer desde las partes aéreas de la vegetación a la cual es aplicado (Bruna F., 2010). Una vez que el plaguicida se encuentra en el suelo, los procesos comienzan a actuar de manera paralela (Zhang Z. Z. y col, 1993):

- **Procesos de acumulación** → Dentro de estos procesos se destacan la adsorción, desorción, absorción y persistencia.
- **Procesos de transferencia** → Estos procesos involucran mecanismos biológicos y físicos de transporte que dan lugar a la transferencia entre diversos sistemas (suelo – aire, agua – suelo, entre otros), además de no verse afectada la naturaleza química del plaguicida. Entre estos procesos se destacan la escorrentía, lixiviación y volatilización.
- **Procesos de transformación** → Estos procesos involucran los procesos con mecanismos químicos como un cambio en la estructura del plaguicida, en donde este se modifica o degrada en otros compuestos, que pueden llegar a ser de menor, igual o mayor toxicidad que el compuesto original. Entre los procesos se destacan la degradación química, fotodegradación y biodegradación.



**Figura 13.** Dinámica de los plaguicidas en el ambiente (Copaja, 2017).

Por otro lado, entre las características más importantes del suelo que pueden afectar la dinámica existente de los plaguicidas, se encuentran: la capacidad de intercambio catiónico (CIC), la materia orgánica, el pH del suelo y la textura. Todos los

parámetros mencionados, que regulan de alguna forma la dinámica de los plaguicidas en el contacto con los suelos, también pueden cumplir esta función para un biopesticida cuando se es liberado por una planta, es por esto, que para entender completamente la dinámica de los plaguicidas en el suelo, no solo se debe determinar estos parámetros, sino que también estudiar la atribución que tendrán otras propiedades del compuesto como tamaño, estructura molecular, lipofilia, momento dipolar, entre otros.

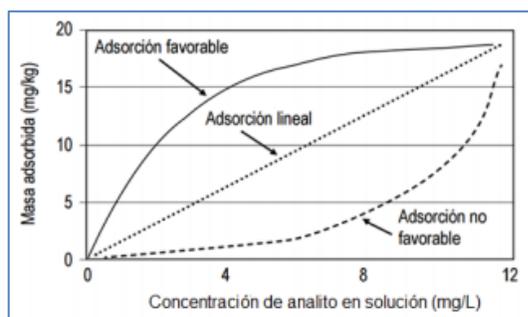
### 1.2.2.1 Adsorción y Desorción de los plaguicidas en el suelo

El fenómeno de adsorción es el proceso por el cual se extrae una especie desde una fase y se une en la superficie de otra, generalmente sólida (Fassbender H. W. y col, 1987), por ende, mediante este mecanismo los coloides del suelo (arcilla y materia orgánica) pueden retener o adsorber las moléculas de plaguicidas. Dentro de los parámetros que se creen que poseen una mayor relevancia para la adsorción están: contenido y tipo de arcillas, contenido de carbono orgánico, pH, entre otros.

Además, cabe destacar que existen 2 tipos de adsorción (Atkins, P.W., 1999):

- **Adsorción física o fisorción** → Es una adsorción que posee atracciones débiles ( $< -25$  KJ/mol) y se lleva a cabo entre moléculas o iones de adsorbente y el adsorbato.
- **Adsorción química o quimisorción** → Es una adsorción que es resultado de las interacciones químicas entre el sólido y la sustancia adsorbida, la cual es altamente específica y posee fuerzas similares al del enlace químico ( $> -40$  KJ/mol).

Este proceso se puede describir mediante isotermas de adsorción, que representan la cantidad del compuesto adsorbido por gramo de suelo, en función de la concentración en el equilibrio del adsorbato a una temperatura constante (Rodríguez y col, 2011). Al mismo tiempo, el proceso de adsorción puede ser favorable, lineal o no favorable (Figura 14).



**Figura 14.** Tipos de isotermas de adsorción.

También hay que tomar en cuenta que, en la adsorción de plaguicidas, al ser por lo general compuestos orgánicos, se pueden encontrar diversas interacciones de tipo: Fuerzas de Van der Waals, Interacciones por Puente de Hidrógeno, Dipolo, entre otras. Es por esto, que los estudios de adsorción de plaguicidas por los diferentes constituyentes del suelo (materia orgánica, fracción mineral, fracción coloidal del suelo) poseen un gran interés ya que, se puede determinar el mecanismo de interacción de estos compuestos al ser retenidos en el suelo, pudiendo predecir el comportamiento de los plaguicidas en función de su estructura y características del adsorbente.

Por otro lado, el proceso contrario al de adsorción es la desorción, el cual se define como el paso del soluto adsorbido por la fase sólida, hacia la fase líquida o gaseosa, además con este proceso se puede inferir la fuerza de adsorción y la posible liberación del compuesto, ante cualquier modificación de factores ambientales. Dentro

del mecanismo de desorción del plaguicida, mientras mayor sea la energía de adsorción, más difícil será la desorción de este nuevamente a la solución suelo (Sánchez y col, 2004). Es importante determinar la desorción de los compuestos por la fase sólida del suelo ya que, da a conocer la distribución del compuesto en el ambiente, llegando a ser especialmente importante para predecir su comportamiento y movilidad.

La adsorción se puede caracterizar mediante la constante de distribución ( $K_d$ ), la cual relaciona la cantidad de compuesto adsorbido con el que está en equilibrio. Este concepto describe un modelo lineal y para ello, debe cumplir con las siguientes condiciones:

- Existe una infinita oferta de sitios de adsorción en la superficie del sólido.
- Toda la superficie del adsorbente tiene la misma afinidad por las distintas especies químicas del adsorbato.

Para la determinación de la constante de distribución, se requiere de la siguiente ecuación:

$$K_d = C_s / C_e \quad \text{Ecuación 1}$$

La constante de distribución es la relación entre la concentración analítica del compuesto adsorbido en la fase sólida ( $C_s$ ) y la concentración analítica del adsorbato en la solución ( $C_e$ ), en donde, mientras mayor sea el  $K_d$  más adsorbido se encontrará el plaguicida y una baja concentración en la solución suelo. Sin embargo, el valor de  $K_d$  no es constante para un mismo plaguicida ya que, depende netamente de las características propias del suelo (Alfaro R., 2013), es por esto, que se trabaja con el coeficiente de distribución normalizado con respecto al contenido de carbono orgánico ( $K_{oc}$ ), el cual

será el termino más importante para la determinación y definición de adsorción de un plaguicida en cierto suelo, con un determinado contenido de materia orgánica. Para la clasificación del coeficiente de distribución normalizado ( $K_{oc}$ ) se representan en la Figura 15 y para su determinación se requiere de la siguiente ecuación:

$$K_{oc} = \frac{K_d * 100}{\%CO} \quad \text{Ecuación 2}$$

ADSORCIÓN DEL PLAGUICIDA AL SUELO		VALORES DEL COEFICIENTE	
Muy débil	El plaguicida puede ser volátil	Menor a 10	<b>Koc BAJO</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>El plaguicida puede distribuirse en cuerpos de agua o aire</li> <li>El plaguicida puede no ser fijado a la materia orgánica del suelo</li> <li>La vía de exposición al plaguicida puede ser la inhalatoria</li> </ul>
Débil		10 a 100	
Moderada		100 a 1000	
De moderada a fuerte	El plaguicida puede ser soluble en grasa	1000 a 10,000	<b>Koc ALTO</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>El plaguicida se puede fijar en suelo, sedimento, biota y materia orgánica</li> <li>El plaguicida puede moverse en aguas superficiales</li> <li>La vía de exposición al plaguicida puede ser por la cadena alimenticia</li> </ul>
Fuerte		10,000 a 100,000	
Muy fuerte		Mayores a 100,000	

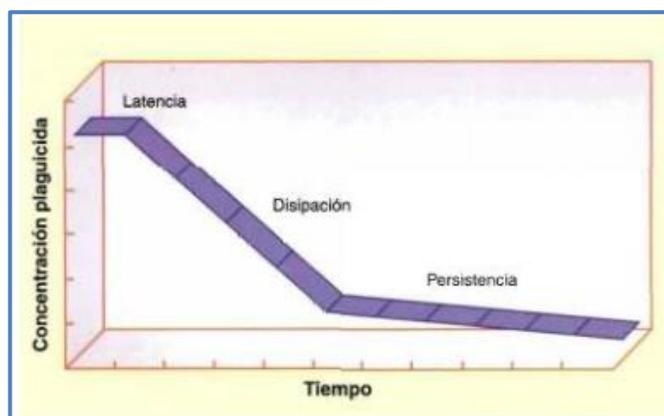
**Figura 15.** Clasificación de plaguicidas según los valores de  $K_{oc}$  y capacidad de adsorción del suelo. (INECC, 2011)

Un  $K_{oc}$  pequeño (valores menores a 10 hasta 1000) indica que el plaguicida podría distribuirse en los cuerpos de aire o agua, por lo que este podría no ser fijado a la materia orgánica que el suelo posee. Por otro lado, un  $K_{oc}$  alto (valores de 1000 hasta <100000) nos da a conocer que el plaguicida se puede fijar en sedimentos, biota, materia orgánica y suelo, en donde una mínima cantidad podría moverse a aguas superficiales.

### 1.2.3 Persistencia

La persistencia de un herbicida en el ambiente es un término que abarca todos los procesos por los que se puede producir una disminución de la concentración de un plaguicida, en la matriz o matrices en las que se encuentre. La desaparición o degradación de un plaguicida suele ocurrir en 3 fases, como se observa en la Figura 16.

- Primera fase: Latencia → es de corta duración y en la que el plaguicida mantiene una determinada concentración.
- Segunda fase: Disipación → es relativamente rápida en lo que respecta a su desaparición del suelo.
- Tercera fase: Persistencia → es la más lenta de las etapas y dependiendo de su extensión se hablará de horas, días, semanas, meses e incluso años.



**Figura 16.** Cinética de la degradación de los plaguicidas en el suelo.

La disminución de la concentración de un plaguicida puede ser estudiada mediante la determinación del tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ), que es el tiempo necesario para la disipación de la mitad de la cantidad de plaguicida inicialmente presente en la matriz ambiental. El tiempo de vida media se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde K es la constante de desaparición, la cual puede ser calculada mediante la linealización de la tercera fase de la desaparición del plaguicida (persistencia), que es la etapa más lenta (Figura 16). Mediante la ecuación 4, se puede hacer el cálculo de la constante de desaparición

$$\ln C_e = \ln C_o - kt \quad \text{Ecuación 4}$$

El tiempo de vida media también permite clasificar a los plaguicidas. Esta clasificación se muestra a continuación en la Tabla 4:

**Tabla 4.** Clasificación de los plaguicidas según su tiempo de vida media.

<b>Persistencia</b>	<b>Tiempo de vida media en el suelo (días)</b>
No persistente	< 30
Moderadamente persistente	30 – 100
Persistente	100 – 365
Muy persistente	> 365

El tiempo que pueda permanecer un plaguicida en el suelo depende de diversos factores, entre ellos la porosidad, la capacidad de intercambio iónico del suelo y el contenido de materia orgánico. Estos factores influyen en la transferencia y movilidad entre compartimientos ambientales, por otro lado, la transformación de los plaguicidas puede favorecer la migración de metabolitos hacia la columna de agua, debido al cambio de polaridad y afinidad por el suelo.

Otras constantes que ayudan a predecir la persistencia de los compuestos, son la constante Koc, que es una propiedad fisicoquímica relacionada con el potencial de acumulación de plaguicidas, es así como un valor alto de Koc indica una alta adsorción y potencial acumulación; también la constante de partición octanol/agua (Kow), el cual

es una medida de cómo una sustancia química puede distribuirse entre dos solventes inmiscible, además, de proporcionar la polaridad de un plaguicida, el cual puede influir en la persistencia de los compuestos, ya que es una propiedad fisicoquímica relacionada con la afinidad lipídica de los plaguicidas, valores altos de log Kow indican alta afinidad por la fracción lipídica, lo que facilita su transporte a través de las membranas biológicas y, por lo tanto, provoca un alto potencial de bioacumulación (Narváez y col. 2012).

Las consecuencias de la persistencia pueden ser muy importantes, dependiendo de la toxicidad del plaguicida y de su biodisponibilidad. Los plaguicidas más persistentes son los organoclorados (más de 20 años), los herbicidas del grupo de los carbamatos, ácidos alifáticos y triazinas presentan un amplio espectro de persistencia, desde pocas semanas hasta más de un año. El grado de persistencia que presentan los plaguicidas depende de diversos factores, como por ejemplo las características del plaguicida (estabilidad, propiedades físicas y químicas, solubilidad) y la naturaleza del suelo (composición, contenido de humedad, temperatura) (Dich y col., 1997).

Por otro lado, la posible lixiviación de los plaguicidas puede ser explicada cualitativamente como cuantitativamente, esta última, se puede determinar mediante el Índice de Gus (Groundwater Ubiquity Score), que es un indicador de contaminación potencial, basado en una aproximación empírica que se define como:

$$GUS = (4 - \log K_{oc}) * (\log t_{1/2}) \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

- $K_{oc}$  → constante de adsorción
- $t_{1/2}$  → tiempo de vida media (días)

Este índice permite la clasificación de los plaguicidas, definiendo la potencial contaminación de los acuíferos, en las siguientes categorías (Costa y col, 1998):

- Lixiviables ( $GUS > 2,8$ )
- No lixiviables ( $GUS < 1,8$ )
- De transición ( $1,8 < GUS < 2,8$ )

La lixiviación de plaguicidas a través del suelo es un proceso frecuente por efecto de las aguas de riego o lluvia. El movimiento del plaguicida puede realizarse asociado al agua o en disolución, suspendido en ella o emulsionado, en donde, la magnitud del proceso depende de la naturaleza del producto utilizado y, sobre todo, de la composición coloidal del suelo y de sus posibilidades de adsorción.

### **1.3 Problemática ambiental**

Como se mencionó anteriormente, el riesgo de la contaminación de aguas subterráneas y/o acuíferos depende netamente de la velocidad de transporte a través del suelo, al igual que de la degradación y adsorción a lo largo del perfil de éste, por lo que, se podría inferir que, al aumentar la capacidad de adsorción de los suelos, el riesgo a que estos se vean contaminados disminuiría.

En este seminario de título, se presentará alguna manera de minimizar la dinámica de los herbicidas (atrazina y trifluralina) en el suelo, mediante aplicaciones controladas de arcilla (Caolinita) y el contenido de materia orgánica (Humus de lombriz). Por lo que, se espera que aumente la retención de los herbicidas, disminuyendo la difusión de estos hacia las aguas subterráneas.

### **1.4 Objetivo general**

Estudiar el comportamiento de los herbicidas atrazina y trifluralina en un suelo agrícola (Suelo Alhué) y las modificaciones de éste, mediante aplicaciones controladas de arcilla (Caolinita) y materia orgánica (Humus de lombriz), con el fin de determinar las características del suelo y/o los compuestos que permitan minimizar la contaminación de los acuíferos.

### **1.5 Objetivos específicos**

- Caracterizar física y químicamente el suelo Alhué y el suelo Alhué modificado con arcilla y/o humus.

- Validar el método analítico mediante HPLC para el análisis de cada herbicida seleccionado.
- Establecer el tiempo de contacto necesario para lograr el equilibrio de los herbicidas en el Suelo Alhué y sus modificaciones.
- Determinar la cinética del proceso, mediante el uso del Modelo Cinético de Elovich.
- Determinar la capacidad de adsorción y desorción de cada herbicida en el Suelo Alhué y suelo modificado mediante el uso de HPLC.
- Explicar mediante el uso de modelos matemáticos como el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich si el proceso de adsorción y desorción de cada herbicida en cada muestra de suelo, si varía de acuerdo con la estructura de los herbicidas aplicados y/o a las características del suelo.
- Estudiar la persistencia de los herbicidas en el Suelo Alhué y sus modificaciones, además de determinar el tiempo de vida media de cada uno de ellos en todas las muestras de suelo.
- Establecer la influencia de las características de los suelos y de los herbicidas en la posible lixiviación de estos compuestos.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Lavado de material

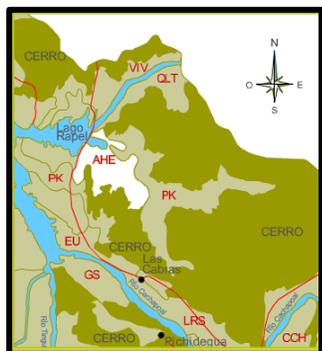
El material utilizado para realizar el trabajo experimental se sometió a un protocolo de limpieza, con el fin de evitar y descartar una posible contaminación. Esto consistió en:

- ✚ Lavar el material con Extran® neutro Merck.
- ✚ Enjuagar con abundante agua potable.
- ✚ Enjuagar tres veces con agua destilada.
- ✚ Enjuagar tres veces con agua desionizada (grado Mili-Q).
- ✚ Enjuagar una vez con Metanol (Winkler, Técnico).

### 2.2 Muestra de suelo

#### 2.2.1 Suelo Alhué

Para este trabajo se utilizó un suelo proveniente de una zona agrícola de Chile, el cual proviene de:



- Sexta Región del General Bernardo O´Higgins  
Serie Alhué: 16 Km. al norte de Las Cabras, provincia de Cachapoal.

**Figura 17.** Mapa físico del suelo serie Alhué (AHE), comuna de Alhué.

La muestra de suelo se obtuvo desde el sector El Manzano a 16 Km al norte de Las Cabras a un costado de la ruta conocida como la carretera de la Fruta (CH66), la cual pasa por la Comuna de Las Cabras, provincia del Cachapoal, VI Región del Libertador Bernardo O'Higgins. El suelo Alhué pertenece a la SERIE ALHUÉ y se extiende desde la provincia de Santiago hasta O'Higgins. La Comisión General de Riego, en un estudio realizado en 1981 (Estudio de Suelos del Proyecto Maipo), realiza una descripción de la SERIE ALHUÉ, clasificándolo como un suelo franco arenoso fino, miembro de la familia, "Ashy, thermic, Xeric Durandeps". Este suelo se ha formado a partir de cenizas volcánicas re-depositadas por agua y corresponde a la clasificación de Pumicítico.

Respecto de su mineralogía, el suelo Alhué se compone principalmente de haloisita, cuya cantidad aumenta a menor tamaño de partículas, y una mezcla de montmorillonita y vermiculita, que confiere a este suelo una baja densidad real.



**Figura 18.** Suelo Alhué.

A continuación, la Tabla 5 entrega un resumen con las características del suelo en estudio.

**Tabla 5.** Características del suelo en estudio.

<b>Propiedades</b>	<b>Suelo Alhué<sup>1</sup></b>
<b>Serie</b>	Alhué AH 522/rte IV – VI
<b>Ubicación/Área</b>	16 km al Norte de las Cabras, en el pueblo El Manzano.
<b>Geomorfología/Topografía</b>	5E g8. Suelo de posición intermedia, plano depositacional, ondulado a quebrado.
<b>Material de Origen</b>	Cenizas volcánicas de origen Pumicítico.
<b>Pluviometría</b>	De 700 a 1000 mm.
<b>Drenaje</b>	Externo: rápido; interno: bueno
<b>Erosión</b>	De manto, moderado

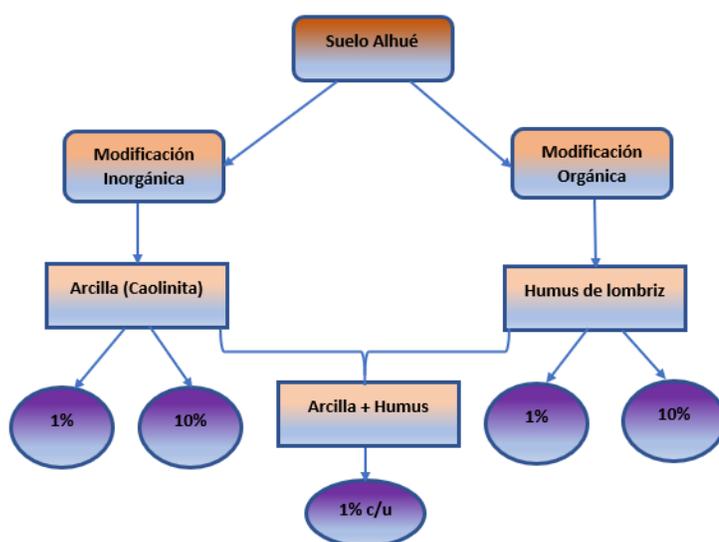
(Instituto de Investigación de Recursos Naturales, 1964<sup>1</sup>)

### 2.3 Preparación del suelo modificado

Como se mencionó con anterioridad, el Suelo Alhué se utilizará como suelo base, el cual será modificado tanto con arcilla (Caolinita, Sigma Aldrich  $Al_2O_7Si_2 \cdot 2H_2O$  MM: 258,16 g/mol) como con humus (Humus de Lombriz, Best Garden 100% natural). Las modificaciones realizadas son las siguientes:

- Suelo + Arcilla 1% (Caolinita)
  - Se preparó la mezcla en base a 1 kg de suelo, en donde se masó 10 porciones iguales de 99 g de suelo, el cual fue tamizado previamente (<2 mm) y 1 g de la respectiva arcilla, ambos masados en balanza analítica (SHIMADZU AUX220).
- Suelo + Arcilla 10% (Caolinita)
  - Se preparó la mezcla en base a 1 kg de suelo, en donde se masó 10 porciones iguales de 90 g de suelo, el cual fue tamizado previamente (<2 mm) y 10 g de la respectiva arcilla, ambos masados en balanza analítica (SHIMADZU AUX220).
- Suelo + Materia Orgánica 1% (Humus)

- Se preparó la mezcla en base a 1 kg de suelo, en donde se masó 10 porciones iguales de 99 g de suelo, el cual fue tamizado previamente (<2 mm) y 1 g de humus de lombriz, ambos masados en balanza analítica (SHIMADZU AUX220).
- Suelo + Materia Orgánica 10% (Humus)
  - Se preparó la mezcla en base a 1 kg de suelo, en donde se masó 10 porciones iguales de 90 g de suelo, el cual fue tamizado previamente (<2 mm) y 10 g de humus de lombriz, ambos masados en balanza analítica (SHIMADZU AUX220).
- Suelo + Arcilla 1% (Caolinita) + Materia Orgánica (Humus 1%)
  - Se preparó la mezcla en base a 1 kg de suelo, en donde se masó 10 porciones iguales de 98 g de suelo, el cual fue tamizado previamente (<2 mm), 1 g de arcilla y 1 g de humus de lombriz, ambos masados en balanza analítica (SHIMADZU AUX220).



El siguiente esquema sintetiza la modificación inorgánica y orgánica del suelo base.

## 2.4 Caracterización física y química del suelo en estudio

La caracterización del suelo en estudio y sus modificaciones consideró los siguientes parámetros físicos y químicos para la utilización de los experimentos posteriores, los cuales son: pH, conductividad eléctrica, textura y carbono orgánico fácilmente oxidable.



La muestra de suelo base (Suelo Alhué) fue recolectada y secada en bandejas de plástico a temperatura ambiente, para luego ser tamizada con tamiz < 2 mm como muestra la Figura 19 (Humboldt Mfg. USA Standard Sieve); el cual se almacenó en frascos plásticos de 1 kg para su posterior preparación con las modificaciones correspondientes y sus futuros análisis.

**Figura 19.** Equipo para tamizado de suelo.

La metodología utilizada para determinar los parámetros fisicoquímicos mencionados anteriormente se muestra en la Tabla 6:

**Tabla 6.** Metodología y equipos para caracterización fisicoquímica del suelo base y sus modificaciones (Mora I., 2017).

<b>Parámetro</b>	<b>Metodología</b>	<b>Equipos</b>
<b>Textura</b>	Método de la pipeta: Velocidad de sedimentación. Ley de Stock	
<b>pH</b>	Electrodo combinado de vidrio-calomelano	pH-metro (JENCO VisionPlus pH6175).
<b>Conductividad Eléctrica</b>	Célula conductivímetro	Conductivímetro (DDS – 120W).
<b>Carbono Orgánico</b>	Método volumétrico.	Potenciométrico HANNA,

<b>fácilmente oxidable</b>	Procedimiento de Walkley y Black: digestión con dicromato ácido, titulación con Sulfato de Hierro (II)	modelo HI 111.
----------------------------	--	----------------

## 2.4.1 Textura

### 2.4.1.1 Materiales, equipos y reactivos

- |  |   |
|--|---|
| -Suelo Alhué                                     | -Termómetro digital                     |
| -Suelo Alhué + Arcilla 1% y 10% (Caolinita)      | -Probetas de 100 mL                     |
| -Suelo Alhué + Humus 1% y 10%                    | -Vasos precipitados de 250 mL           |
| -Suelo Alhué + Arcilla 1% (Caolinita) + Humus 1% | -Vasos precipitados de 10 mL            |
| -Agua destilada                                  | -Micropipeta de 100 – 1000 µL           |
| -Oxalato de sodio (Merck, P.A.)                  | -Estufa (Electro Termostatic DHG-9147A) |
| -Espátula  | -Balanza analítica (SHIMADZU AUX220)    |

### 2.4.1.2 Procedimiento experimental

La textura del suelo y de éste con sus modificaciones se determinó mediante el método de la pipeta, aplicando la Ley de Stock. Se masó 10 g del suelo correspondientes a la fracción < 2 mm y se traspasó a un vaso precipitado de 250 mL en conjunto con 20 mL de agua destilada, la cual se agitó manualmente hasta obtener una suspensión. Se le adicionó 3 mL de solución oxalato de sodio saturado (Merck, P.A.) con ayuda de una micropipeta y se trasvasió a una probeta de 100 mL. Se completó el volumen faltante con agua destilada. Se midió la temperatura de la solución con un termómetro digital y se estimó la constante de velocidad (K) y su velocidad de sedimentación (Anexo 1). Luego, se invierte la probeta tres veces y se coloca sobre una superficie plana. Con ayuda de una micropipeta se tomó alícuotas de 2,5 mL con respecto a los tiempos obtenidos por la ecuación 6, de las cuales se depositó en vasos precipitados de 10 mL

previamente masados y llevados a estufa a 105 °C por 24 horas. La primera alícuota tomada correspondió a una mezcla de limo y arcilla, en cambio la segunda alícuota correspondió solo a arcilla, donde la cantidad de arena se estimó por diferencia.

$$V = kd^2$$

**Ecuación 6**

Donde:

V → velocidad de sedimentación

K → constante que depende de la temperatura

d → diámetro de partícula

A continuación, mediante el siguiente esquema se muestra todo el proceso que se hizo para la determinación de la textura de cada muestra.



## 2.4.2 Determinación de pH y Conductividad Eléctrica

### 2.4.2.1 Materiales, equipos y reactivos

- |  |                               |
|--|-------------------------------|
| -Suelo Alhué                                     | -Cloroformo (Merck, P.A.)     |
| -Suelo Alhué + Arcilla 1% y 10% (Caolinita)      | -Fracos plásticos con tapa    |
| -Suelo Alhué + Humus 1% y 10%                    | -Probeta de 5 mL              |
| -Suelo Alhué + Arcilla 1% (Caolinita) + Humus 1% | -Gotario                      |
| -Agua desionizada Grado Mili-Q                   | -Espátula                     |
|  | -Tubos de centrifuga de 50 mL |

-Balanza analítica (SHIMADZU AUX220)  
-Centrifuga (HERMLE Z206 A)

-pHmetro (JENCO VisionPlus pH6175)  
-Conductivimetro (DDS – 120W)

### 2.4.2.2 Procedimiento experimental

Para la determinación de estos parámetros se preparó un extracto de saturación, con el motivo de tener valores más reales del día a día. Para esto, a partir del suelo base se masó 100 g de suelo en una balanza analítica con una exactitud de  $\pm 0,001$  g y se depositó un frasco plástico con tapa. Se le adicionó 11 porciones de agua desionizada grado Mili-Q de 5 mL cada una y 3 gotas de cloroformo para reducir el desarrollo microbiano, se agitó suavemente con una espátula hasta formar una pasta y se dejó reposar durante 24 horas. Posterior a eso, el extracto de saturación se trasvasió a tubos de centrifuga de 50 mL y se agitó por 15 minutos a 3500 rpm, en una centrifuga. Transcurridos los 15 minutos de agitación, se sacó el sobrenadante y se midió el pH y la conductividad eléctrica utilizando los equipos correspondientes, sumergiendo el electrodo en éste hasta que la lectura fuese estable. Para cada muestra la medición se realizó por duplicado.



### 2.4.3 Humedad y factor de humedad

#### 2.4.3.1 Procedimiento experimental

Se sacó una punta de espátula del extracto de saturación preparado previamente de cada muestra y se depositó en un vaso precipitado de 50 mL masado. Se secó en estufa a 105°C durante 24 horas para la determinación de la humedad. (Anexo 2)

### 2.4.4 Determinación de Carbono Orgánico Fácilmente Oxidable por volumetría: Método de Walkley y Black

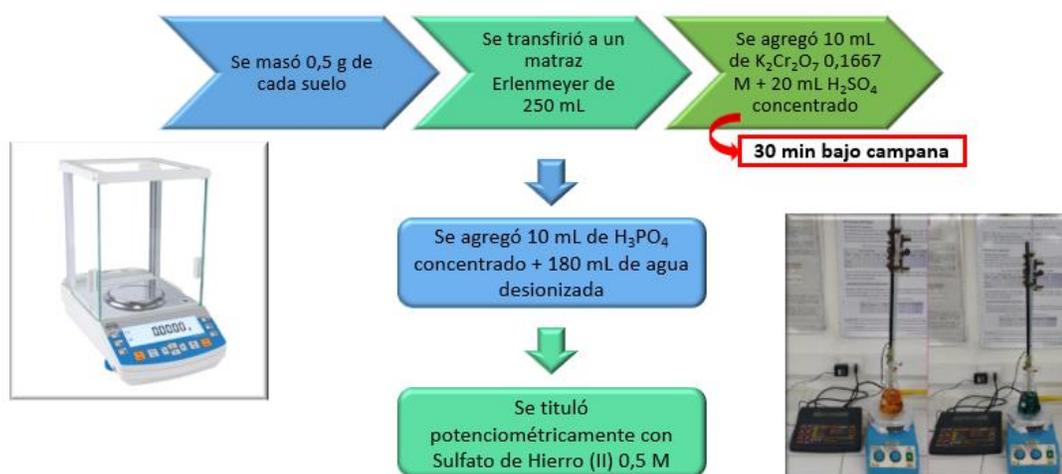
#### 2.4.4.1 Materiales, equipos y reactivos

-Suelo Alhué	-Navecillas plásticas
-Suelo Alhué + Arcilla 1% y 10% (Caolinita)	-Espátula
-Suelo Alhué + Humus 1% y 10%	-Vasos precipitados de 250 mL
-Suelo Alhué + Arcilla 1% (Caolinita) + Humus 1%	-Matraces Erlenmeyer de 250 mL
-Agua desionizada Grado Mili-Q	-Micropipeta Brand de 100 µL
-Dicromato de Potasio 0,1667 M (Merck, P.A.)	-Probeta de 10 mL
-Ácido Sulfúrico concentrado (95% - 97% Merck, P.A.)	-Probeta de 25 mL
-Ácido Orto-Fosfórico concentrado (85% Merck, P.A.)	-Probeta de 250 mL
-Solución Sulfato de Hierro (II) 0,5 M (Merck, P.A.)	-Bureta de 50 mL
	-Soporte Universal
	-Agitador magnético-térmico Are Heating Magnetic F20520162
	-Potenciométrico (HANNA, modelo HI 111)

#### 2.4.4.2 Procedimiento experimental

En navecillas se masó  $0,5 \pm 0,0001$  g de cada muestra (Suelo Alhué y sus modificaciones) en una balanza analítica y se transfirió a un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se le adicionó 10 mL de solución de dicromato de potasio 0,1667 M más 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, se agitó y se dejó reposar 30 minutos bajo campana. Una

vez transcurrido el tiempo, se agregó 10 mL de ácido fosfórico concentrado y 180 mL de agua desionizada, se agitó y dejó enfriar un momento. Finalmente, la solución resultante se tituló con solución de sulfato de hierro (II) 0,5 M y se determinó su potencial redox potenciométricamente mediante un electrodo de platino. En todas las muestras se realizó un duplicado y blanco (Anexo 3). A continuación, mediante el esquema se resume el proceso realizado para la determinación de la materia orgánica.



## 2.5 Preparación de las curvas de calibración

### 2.5.1 Materiales, equipos y reactivos

- Solución stock de  $100 \text{ mgL}^{-1}$  de Atrazina (Sigma Aldrich, Purity 98,1%)
- Solución stock de  $100 \text{ mgL}^{-1}$  de Trifluralina (Chem Service, Purity 95%)
- Acetonitrilo grado HPLC (Merck, P.A.)
- Micropipetas de 100 – 1000  $\mu\text{L}$
- Tubos eppendorf
- Vasos precipitados 100 mL
- Botellas ámbar
- Espátulas
- Balanza analítica (SHIMADZU AUX220)

### 2.5.2 Procedimiento experimental

Primero se preparó soluciones stock de atrazina y trifluralina de una concentración de  $100 \text{ mgL}^{-1}$  en acetonitrilo (Merck, grado HPLC) para el estudio del tiempo de equilibrio. Luego, a partir de las soluciones stock de los compuestos utilizados: atrazina y trifluralina, se preparó una curva de calibración de la siguiente manera:

- Se tomó alícuotas de la solución stock de 1000; 800; 600; 400; 200; 100  $\mu\text{L}$  con ayuda de una micropipeta de 100 – 1000  $\mu\text{L}$  como indica la Tabla 7.
- Se llevó a un volumen final de 1000  $\mu\text{L}$  aforando con Acetonitrilo.
- Se almacenó en tubos eppendorf hasta el momento de la inyección.

**Tabla 7.** Volúmenes ocupados para la preparación de las curvas de calibración.

Concentración [ $\text{mgL}^{-1}$ ]	Volumen solución stock ( $\mu\text{L}$ )	Volumen Acetonitrilo ( $\mu\text{L}$ )
100	1000	0
80	800	200
60	600	400
40	400	600
20	200	800
10	100	900

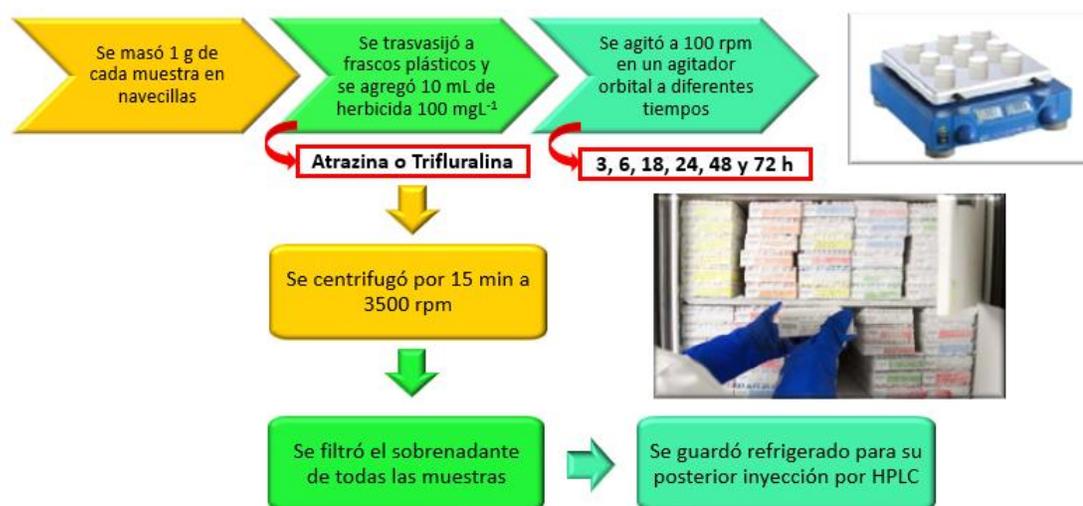
## 2.6 Determinación del tiempo de equilibrio en Suelo Alhué y sus modificaciones

### 2.6.1 Procedimiento experimental

Se masó 1 g del Suelo Alhué y sus modificaciones en navecillas, lo cual se transfirió a frascos plásticos y se adicionó 10 mL de la solución a medir de  $100 \text{ mgL}^{-1}$  (atrazina o trifluralina) y se agitó a 100 rpm con un agitador orbital (Already Enterprise

Inc. Modelo DSR- 2800A) a diferentes tiempos: 3, 6, 18, 24, 48 y 72 horas. Cada ensayo se realizó por duplicado.

Luego, se traspasó todo el contenido de cada frasco a tubos de centrifuga de 15 mL, los cuales se centrifugaron a 3500 rpm por 15 minutos en una centrifuga (Boeco Germany U-320), posteriormente, se filtró el sobrenadante utilizando jeringas de 10 mL y filtros PVDF de 0,22  $\mu\text{m}$  de poro. Finalmente, se guardó en tubos eppendorf y se refrigeró para su análisis posterior. A continuación, el siguiente esquema resume el proceso realizado para la determinación del tiempo de equilibrio del Suelo Alhué y sus modificaciones.



## 2.7 Determinación de la adsorción de los herbicidas en Suelo Alhué y sus modificaciones

### 2.7.1 Materiales, equipos y reactivos

-Equipo de Cromatografía Líquida de Alta Resolución con Detector de Arreglo de Diodos (HPLC-PDA)

-Balanza analítica (SHIMADZU AUX220)  
-Agitador Orbital (DSR-2800D)

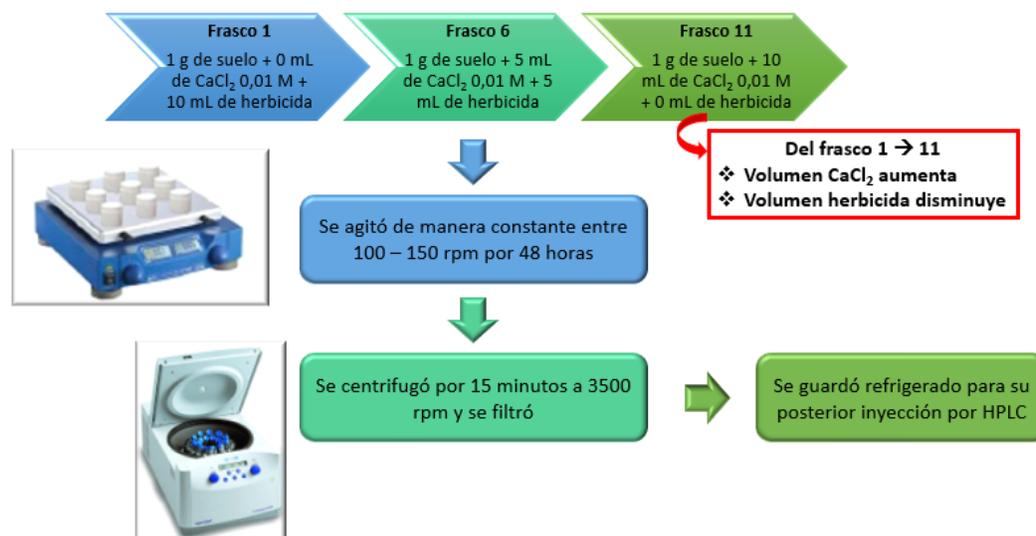
- Centrifuga (Boeco Germany U-320)
- Suelo Alhué
- Suelo Alhué + Arcilla 1% y 10% (Caolinita)
- Suelo Alhué + Humus 1% y 10%
- Suelo Alhué + Arcilla 1% (Caolinita) + Humus 1%
- Agua desionizada (Grado Mili-Q)
- Acetonitrilo grado HPLC (Merck, P.A.)
- Solución stock de Atrazina 100 mgL<sup>-1</sup> (Sigma Aldrich, Purity 98,1%)
- Solución stock de Trifluralina 100 mgL<sup>-1</sup> (Chem Service, Purity 95%)
- Frascos plásticos boca ancha 150 mL
- Probetas de 10 mL
- Matraz de aforo de 1000 mL
- Jeringa plástica de 5 mL
- Filtros de membrana PDVF (Whatman Uniflo 0,22 µm de poro)
- Tubos de centrifuga de 15 mL
- Espátula

### 2.7.2 Procedimiento experimental

Primero se utilizó soluciones estándar de atrazina y trifluralina de 100 mgL<sup>-1</sup> preparadas en Acetonitrilo. Por otro lado, se preparó una solución equilibrante de CaCl<sub>2</sub> (Merck, P.A.) 0.01 M en un matraz de aforo de 1000 mL aforando con agua desionizada grado Mili-Q, la cual cumple la función de mantener un volumen fijo sin que haya modificación que pueda afectar los resultados.

Luego, se realizó experimentos en “Batch” (lotes) que consistían en una batería de 22 frascos para la realización de los ensayos de las muestras y su duplicado. Estos contenían aproximadamente 1,0 g de Suelo Alhué o alguna de las muestras del suelo, pero con sus modificaciones, con cantidades decrecientes del herbicida (Atrazina o Trifluralina), y solución equilibrante de CaCl<sub>2</sub> 0,01 M en forma creciente, hasta completar un volumen total de 10 mL. Estos ensayos permanecieron con una agitación constante entre 100 – 150 rpm durante 48 horas para llegar al tiempo de equilibrio mínimo necesario entre el suelo y el herbicida. Una vez transcurrido el tiempo, la solución suelo de cada frasco se centrifugó por 15 minutos a 3500 rpm, y posterior a eso, se filtró el sobrenadante de cada muestra y se guardó refrigerado en tubos eppendorf.

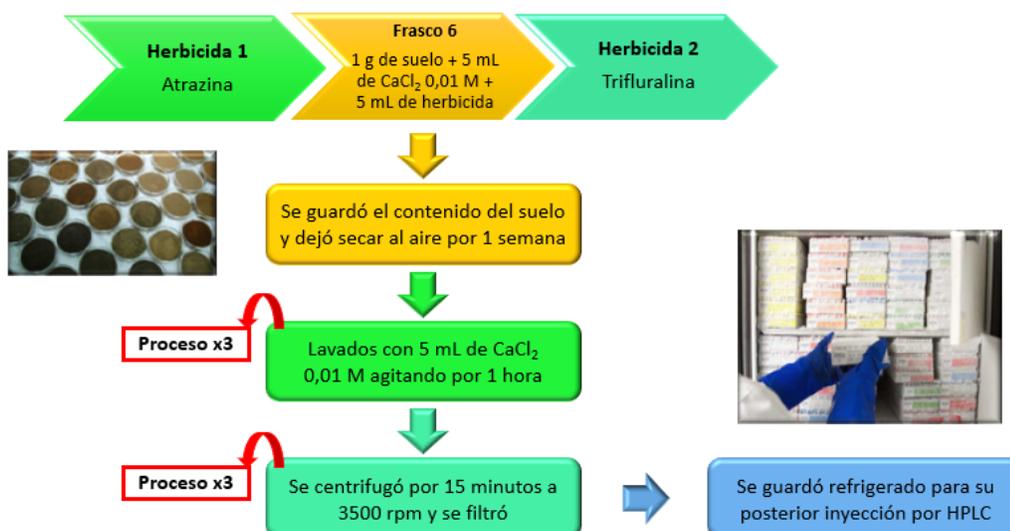
Finalmente, para la determinación de la adsorción de cada herbicida en las muestras, se determinó mediante el uso del equipo de Cromatografía Líquida de Alta Resolución con Detector de Arreglo de Diodos (HPLC-PDA) (Copaja y col., 2012)



## 2.8 Determinación de la desorción de los herbicidas en Suelo Alhué y sus modificaciones

### 2.8.1 Procedimiento experimental

Se tomó el respectivo frasco 6 de cada compuesto, los cuales poseían 5 mL herbicida / 5 mL  $\text{CaCl}_2$  0,01 M en donde, solo se guardó el contenido del suelo, estos se dejaron secar al aire por una semana aproximadamente hasta que estuviesen completamente secos. Una vez secos, se realizó un lavado con 5 mL de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M con agitación de 1 hora a 100 rpm para cada uno, al finalizar esta etapa, se centrifugó por 15 minutos a 3500 rpm y se filtró el sobrenadante, guardando la solución resultante en un tubo falcón bajo refrigeración. El proceso de lavado, centrifugado y filtrado para cada frasco se repitió 3 veces en total.



## 2.9 Persistencia de los herbicidas en Suelo Alhué y sus modificaciones

### 2.9.1 Materiales, equipos y reactivos

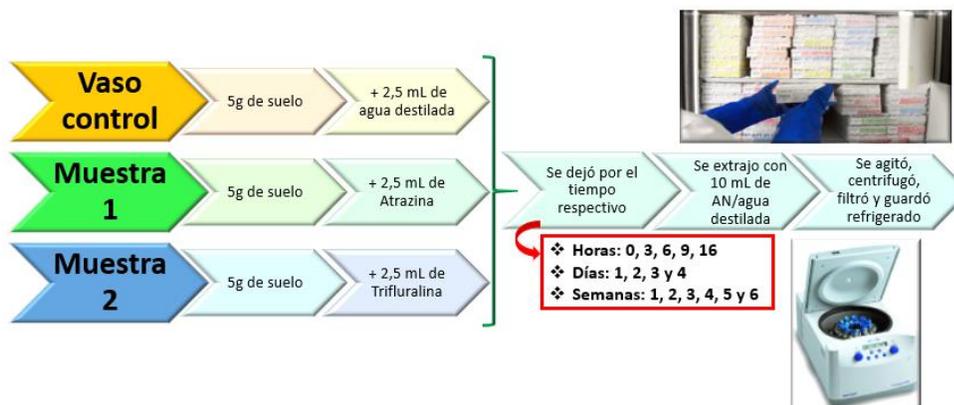
- Acetonitrilo grado HPLC (Merck, P.A.)
- Solución stock de Atrazina 100 mgL<sup>-1</sup> (Sigma Aldrich, Purity 98,1%)
- Solución stock de Trifluralina 100 mgL<sup>-1</sup> (Chem Service, Purity 95%)
- Suelo Alhué
- Suelo Alhué + Arcilla 1% y 10% (Caolinita)
- Suelo Alhué + Humus 1% y 10%
- Suelo Alhué + Arcilla 1% (Caolinita) + Humus 1%
- Frascos plásticos de boca ancha de 150 mL
- Vasos plásticos
- Espátula

### 2.9.2 Procedimiento experimental

Se incubó los suelos con los pesticidas, para lo cual se preparó vasos plásticos separados en dos grupos (atrazina y trifluralina) de acuerdo con el tiempo de persistencia a estudiar: 0; 3; 6; 9; 16; 24; 48; 72; 96 horas y 1; 2; 3; 4; 5; 6 semanas. A todos los vasos se les adicionó 5 g de suelo + 2,5 mL del pesticida cuya concentración fue de 100 mg L<sup>-1</sup>. Además, se preparó un vaso control por cada tiempo al cual se le agregó 2,5 mL

de agua destilada. Todos los vasos plásticos se rociaron con agua periódicamente para mantener la humedad.

Se dejó las muestras durante los tiempos respectivos, en condiciones de temperatura y humedad constante. Una vez terminado el tiempo de cada ensayo, se extrajo cuantitativamente el suelo de los vasos hacia los frascos cuadrados, utilizando 10 mL de agua/acetónitrilo (50/50). Se tapó los frascos y se agitó a 100 rpm durante media hora. Se traspasó todo el contenido a tubos de centrifuga de 15 mL y se centrifugó a 3500 rpm por 15 minutos. Posteriormente, se extrajo el sobrenadante con una jeringa de 5 mL y se filtró mediante una membrana PDVF 0,22  $\mu\text{m}$ . Finalmente, se guardó el tubo para su análisis posterior.



## 2.10 Correlación de Pearson

Las constantes de adsorción ( $K_d$ ) para cada herbicida se relacionaron con las características fisicoquímicas de las muestras de suelo solo y suelo modificado utilizando correlaciones de Pearson. Los parámetros que muestran un valor de  $r > 0,7$  se consideraron fuertemente correlacionados, mientras que se consideró que valores de  $0,7 \geq r \geq 0,5$  exhibían una correlación moderada (Venkatramanan et al. 2013).

## 2.11 Validación del método analítico

Para la validación del método analítico utilizado en este trabajo, mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución, es necesario conocer las siguientes figuras de mérito que se describen a continuación:

### 2.11.1 Rango lineal

Se preparó soluciones estándar de los compuestos con un rango de concentración que osciló entre  $10 \text{ mgL}^{-1}$  –  $100 \text{ mgL}^{-1}$ . Se determinó la función de calibración, que describe la concentración de los compuestos frente a la respuesta del instrumento, utilizando como modelo una regresión lineal (Mora, I., 2017)

$$y = m x + n \qquad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

m → pendiente de la regresión

n → intercepto de la regresión

### 2.11.2 Sensibilidad

Este parámetro es asociado al valor que posee la pendiente de la curva de calibración de cada compuesto utilizado.

### 2.11.3 Precisión

Se realizaron tres repeticiones de las inyecciones de concentraciones  $100$  y  $10 \text{ mgL}^{-1}$  para ver la dispersión de los datos, en donde, se calculó el promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación.

#### 2.11.4 Exactitud

Mediante la preparación de muestras fortificadas de concentración conocida, a partir de estándares comerciales, se analizó el porcentaje de recuperación entre la concentración real y la concentración medida.

#### 2.11.5 Límite de Detección

Se determinó el límite de detección de cada compuesto a través de los parámetros obtenidos por la curva de calibración y la desviación estándar de las áreas de la curva en su zona más baja, para lo cual, se utilizó la siguiente ecuación:

$$LD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

LD → límite de detección

$Y_{bl}$  → intercepto de la curva en su zona baja

$S_{bl}$  → intercepto de la curva de desviación estándar de los puntos en la zona baja

b → pendiente de la curva

#### 2.11.6 Límite de Cuantificación

Se determinó el límite de cuantificación de cada compuesto a través de los parámetros obtenidos por la curva de calibración y la desviación estándar de las áreas de la curva en su zona más baja, para lo cual, se utilizó la siguiente ecuación:

$$LC = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde:

LC → límite de cuantificación

$Y_{bl}$  → intercepto de la curva en su zona baja

$S_{bl}$  → intercepto de la curva de desviación estándar de los puntos en la zona baja

b → pendiente de la curva

## 2.12 Condiciones del equipo

La determinación de atrazina y trifluralina se realizó con la ayuda de un equipo de cromatografía líquida de alta resolución con detector de arreglo de diodos (HPLC-PDA) WATERS 1525 BINARY HPLC Pump. Para esto, se debió preparar con anterioridad lo siguiente:

### i) Fase Móvil: Agua ácida / Acetonitrilo (Mora I., 2017)

∂ **Agua ácida:** Se agregó 500  $\mu$ L de ácido orto-fosfórico (85% Merck) a 1L de Agua desionizada (pH 3) y se almacenó en botella ámbar (Solvente B).

∂ **Acetonitrilo:** se utilizó acetonitrilo (Merck, grado HPLC) almacenado en botella ámbar (Solvente A).

### ii) Condiciones experimentales

#### ∂ Fase móvil:

- Atrazina → 70/30 acetonitrilo (solvente A) / agua ácida (solvente B).
- Trifluralina → 80/20 acetonitrilo (solvente A) / agua ácida (solvente B).

- ∂ **Volumen de inyección:** 20  $\mu$ L.
- ∂ **Flujo fase móvil:** 1 mLmin<sup>-1</sup>.
- ∂ **Tiempo de análisis:**
  - Atrazina  $\rightarrow$  1,80 minutos
  - Trifluralina  $\rightarrow$  2,70 minutos
- ∂ **Detección:**
  - Atrazina  $\rightarrow \lambda = 221,7$  nm
  - Trifluralina  $\rightarrow \lambda = 273,7$  nm
- ∂ **Columna:** Atlantis C<sub>18</sub> – fase Reversa (tamaño partícula = 5  $\mu$ m; longitud columna = 150 mm)
- ∂ **Detector:** Arreglo de Fotodiodo, PDA (Waters 2996).
- ∂ **Bomba:** Binaria (Waters 1525).
- ∂ **Desgasificador:** Water in- Line Desasser AF.



Una vez preparadas las soluciones estándar de la curva de calibración y la fase móvil, se programó el equipo y se procedió a realizar las inyecciones correspondientes a las curvas y muestras de cada pesticida.

**Figura 20.** Equipo de Cromatografía Líquida de Alta Resolución.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización fisicoquímica del suelo estudiado y sus modificaciones

En las Tablas 8 y 9, se muestran los resultados correspondientes a la caracterización fisicoquímica del Suelo Alhué y de las muestras de Suelo modificado. La textura de cada muestra fue determinada mediante el uso del triángulo textural de suelos.

(Anexo 1)

**Tabla 8.** Textura del Suelo Alhué y suelos modificados.

<b>Muestra</b>	<b>Arena (%)</b>	<b>Limo (%)</b>	<b>Arcilla (%)</b>	<b>Textura USDA</b>
Suelo Alhué	91,20	6,20	2,60	Arenoso
Suelo + Cao 1%	84,11	12,40	3,49	Arenoso franco
Suelo + Cao 10%	72,66	20,06	7,28	Franco arenoso
Suelo + Humus 1%	86,84	10,68	2,48	Arenoso
Suelo + Humus 10%	87,66	9,85	2,49	Arenoso
Suelo + Cao/Humus 1%	85,39	11,16	3,45	Arenoso franco

En la Tabla 8 se observa que tanto el Suelo Alhué como suelo modificado presentan una similitud en los porcentajes de arena, arcilla y limo. Como se puede apreciar, el porcentaje de arena es el que predomina en las muestras de suelo, por ende, son suelos que poseen una alta permeabilidad. Por otro lado, el contenido de arcilla es el que tiene influencia en la adsorción de los diversos compuestos y iones presentes en el suelo. La muestra de Suelo Alhué + Caolinita 10% es el que presenta mayor contenido de arcilla como era de esperar, por otro lado, el suelo con la mezcla de Caolinita y Humus también muestra un incremento del porcentaje de arcilla.

En la Tabla 9, se muestran los resultados obtenidos para pH, Conductividad Eléctrica (CE) y Materia Orgánica (MO) para el Suelo Alhué y sus modificaciones.

**Tabla 9.** Valores de pH, CE y MO para Suelo Alhué y sus modificaciones.

<b>Muestra</b>	<b>pH</b>	<b>CE [dS/m]</b>	<b>MO (%)</b>
Suelo Alhué	7,07 ± 0,03	0,866 ± 0,04	1,61 ± 0,00
Suelo + Cao 1%	7,97 ± 0,01	0,707 ± 0,00	1,59 ± 0,01
Suelo + Cao 10%	7,98 ± 0,00	0,681 ± 0,00	1,61 ± 0,01
Suelo + Humus 1%	8,27 ± 0,02	1,318 ± 0,00	1,67 ± 0,00
Suelo + Humus 10%	8,42 ± 0,04	1,416 ± 0,00	3,02 ± 0,00
Suelo + Cao/Humus 1%	8,09 ± 0,01	1,017 ± 0,00	1,64 ± 0,01

Según los valores obtenidos en la Tabla 9, el Suelo Alhué presentó un pH “Neutro”, mientras que todas las muestras de Suelo modificado como tal presentaron un pH “Moderadamente alcalino” clasificación determinada por la Tabla 10.

**Tabla 10.** Valores de pH y su clasificación determinados en relación suelo:solución 1:2,5

<b>Denominación</b>	<b>pH en agua destilada</b>	<b>Denominación</b>	<b>pH en agua destilada</b>
<b>Extremadamente ácido</b>	< 4,5	<b>Neutro</b>	6,6 – 7,3
<b>Muy fuertemente ácido</b>	4,5 – 5,0	<b>Débilmente alcalino</b>	7,4 – 7,8
<b>Fuertemente ácido</b>	5,1 – 5,5	<b>Moderadamente alcalino</b>	7,9 – 8,4
<b>Moderadamente ácido</b>	5,6 – 6,0	<b>Fuertemente alcalino</b>	8,5 – 9,0
<b>Débilmente ácido</b>	6,1 – 6,5	<b>Muy fuertemente alcalino</b>	> 9,1

(Soil Science Society of America, 2001)

Por otro lado, según los valores de conductividad eléctrica de la Tabla 11 que se contrastan con los valores obtenidos experimentalmente, permiten clasificar al Suelo Alhué y las muestras de Suelo modificado con Caolinita como “No salinos”, lo que señala que son aptos para cualquier cultivo, mientras que las otras muestras caen en la clasificación de “Poco salinos”, lo que señala que los cultivos muy sensibles podrían verse restringidos.

**Tabla 11.** Criterios para la evaluación de un suelo con respecto a su conductividad.

<b>Categoría del suelo</b>	<b>Valor de CE [dS/m]</b>
<b>No salino</b>	0 – 0,98
<b>Poco salino</b>	0,98 – 1,71
<b>Ligeramente salino</b>	1,71 – 3,16
<b>Moderadamente salino</b>	3,16 – 6,07
<b>Fuertemente salino</b>	> 6,07

Para el contenido de materia orgánica (Carbono Orgánico Fácilmente Oxidable), se obtuvo mediante un promedio de los duplicados realizados para cada muestra. El porcentaje para el Suelo Alhué, que es un suelo volcánico, es considerado “Muy bajo”; al igual que para todas las muestras de Suelo modificado, que también son consideradas “Muy bajo” según los criterios de la Tabla 12. Considerando los porcentajes de materia orgánica obtenidos para todas las muestras, la muestra de “Suelo + Humus 10%” presentaría una mayor adsorción de plaguicidas, ya que se sabe que la capacidad del suelo para adsorber compuestos químicos aumenta con el contenido de materia orgánica (Vangestel, 1996).

**Tabla 12.** Clasificación del contenido de materia orgánica para un suelo volcánico.

	<b>Materia Orgánica (%)</b>
<b>Clase</b>	<b>Suelo Volcánico</b>
Muy bajo	< 4,0
Bajo	4,1 – 6,0
Medio	6,1 – 10,9
Alto	11,0 – 16,0
Muy alto	> 16,1

### 3.2 Validación del método analítico

Para obtener resultados de buena calidad analítica en el análisis de los compuestos es necesario validar el método utilizado (HPLC), es por esto, que se

determinó las figuras de mérito. Para esto, se realizó una curva de calibración para cada compuesto utilizando cada estándar de estos, preparados en acetonitrilo (Anexos 4 y 5). Los resultados obtenidos para cada figura de mérito se muestran en la Tabla 13 a continuación:

**Tabla 13.** Figuras de mérito para Atrazina y Trifluralina.

<b>Parámetros analíticos</b>		<b>Atrazina</b>	<b>Trifluralina</b>
<b>r<sup>2</sup></b>		0,998	0,996
<b>Pendiente</b>		1,722x10 <sup>6</sup>	2,0913x10 <sup>5</sup>
<b>CV%</b>	Zona alta	2,10	2,79
	Zona media	3,95	4,56
	Zona baja	3,84	4,07
<b>% Recuperación</b>		96,73	97,19
<b>LD (mg L<sup>-1</sup>)</b>		0,041	0,111
<b>LC (mg L<sup>-1</sup>)</b>		0,042	0,113

De la Tabla 13, se observa que para atrazina como trifluralina, los valores de r<sup>2</sup> fueron cercanos a 1, por lo cual se considera que el rango de trabajo es adecuado. La sensibilidad, que se asocia al valor de la pendiente de la curva de calibración, según el resultado obtenido indica que fue mayor para atrazina, debido a que presentó un mayor valor de pendiente.

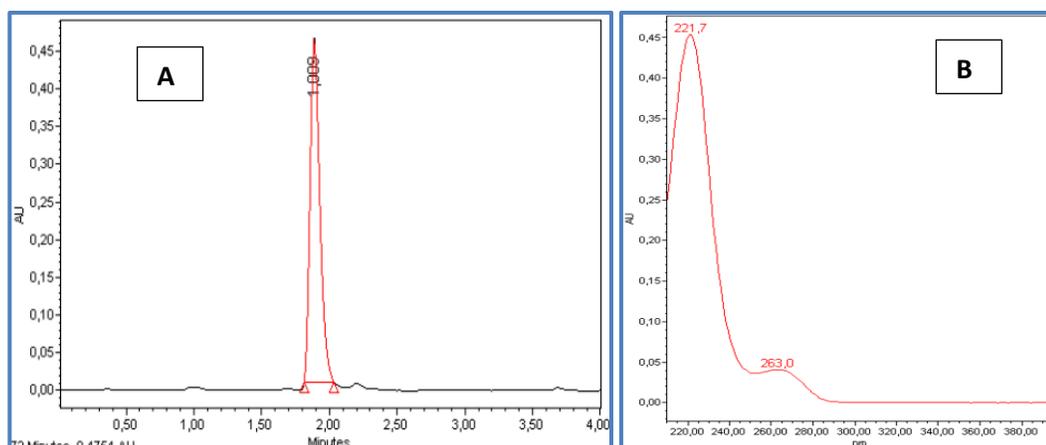
El coeficiente de variación (CV %), se determinó mediante el análisis de muestras estándares de concentración conocida (Zona alta: 100 mgL<sup>-1</sup>; Zona media: 50 mgL<sup>-1</sup>; Zona baja: 10 mgL<sup>-1</sup>) a diferentes intervalos de tiempo. Tanto para Atrazina como Trifluralina, los valores de coeficiente de variación son todos menores a 5% para todas las concentraciones medidas, es por esto, que el método resultó preciso para altas y bajas concentraciones. Por lo tanto, el método de análisis es adecuado para ambos compuestos en zonas altas y bajas.

Con respecto a la exactitud, se evaluó a través del porcentaje de recuperación, para lo cual se prepararon tres muestras de concentración conocida para cada compuesto. En la Tabla 13, se puede observar que los valores obtenidos fluctúan dentro del rango aceptable para la exactitud (80% - 120%). Por lo que, se deduce que el método analítico muestra una exactitud apropiada.

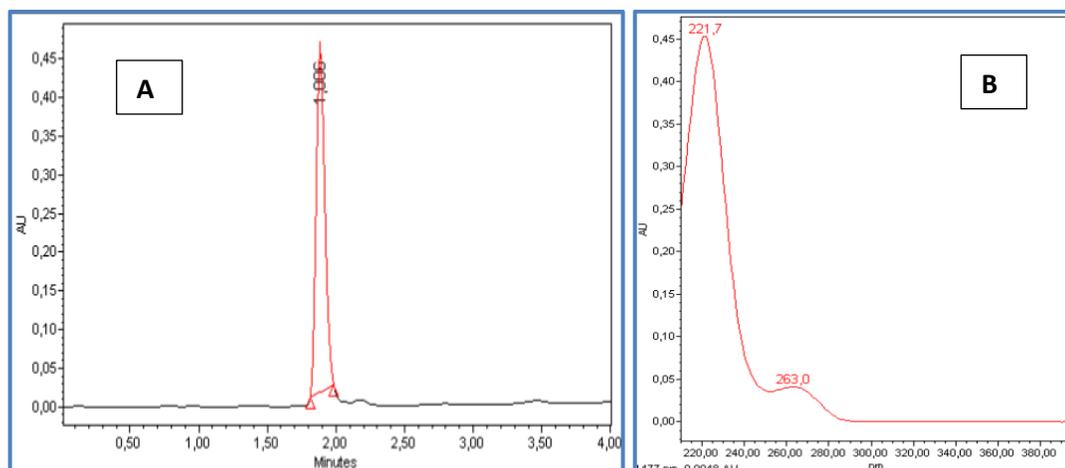
Finalmente, para poder aplicar un nuevo método analítico a una muestra es necesario el cálculo de los límites de detección (LD) y cuantificación (LC), para la entrega de un valor confiable de concentración mínima de cierto analito, que pueda ser detectado y cuantificado por el método utilizado. Es por esto, que los valores de LD y LC obtenidos en las figuras de mérito sugieren que el método sería adecuado para realizar la cuantificación de ambos compuestos.

### 3.3 Análisis químico por HPLC

Las señales que se obtuvieron mediante el análisis por HPLC, tanto de atrazina y trifluralina fueron definidas y claras, como se muestran en las siguientes figuras:

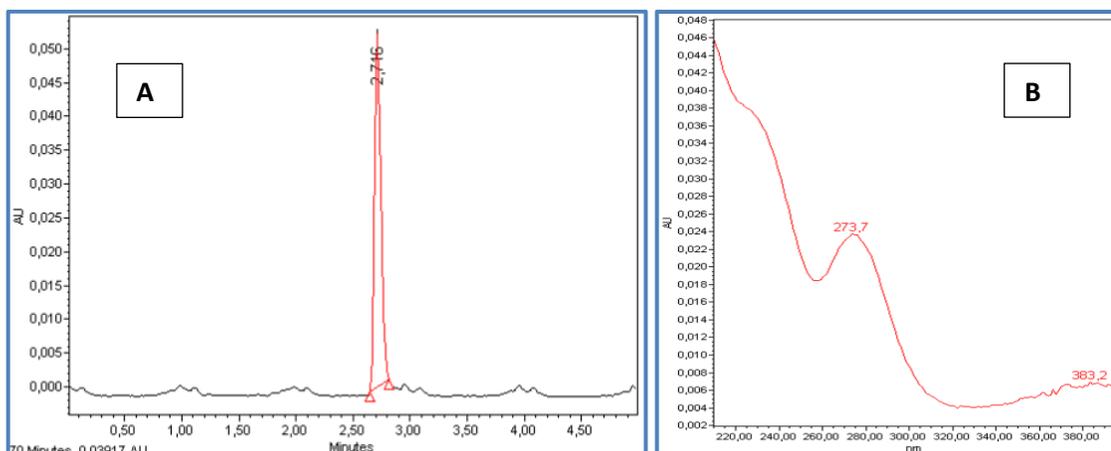


**Figura 21.** A) Cromatograma estándar de atrazina. B) Espectro UV de atrazina. (Condiciones de análisis  $\lambda = 221,7$  nm; AN/Agua ácida (50  $\mu$ L de ácido orto- fosfórico (85% Merck) 1L de Agua desionizada (pH 3)) = 70/30; Flujo 1 mLmin<sup>-1</sup>).

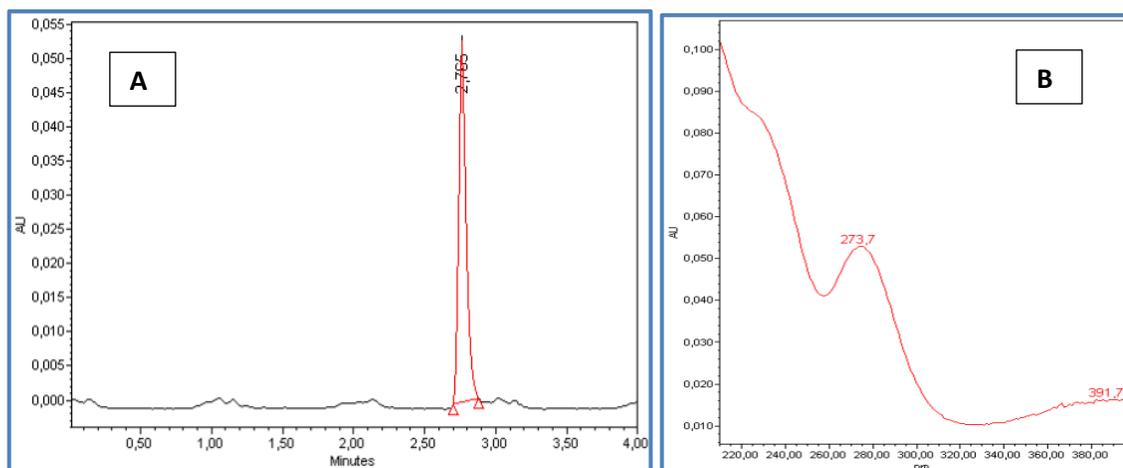


**Figura 22.** A) Cromatograma estándar de la muestra de Suelo Alhué con Atrazina 100mg/L. B) Espectro UV de la muestra de Suelo Alhué en Atrazina. (Condiciones de análisis  $\lambda = 221,7$  nm; AN/Agua ácida (50  $\mu$ L de ácido orto- fosfórico (85% Merck) 1L de Agua desionizada (pH 3)) = 70/30; Flujo 1 mLmin<sup>-1</sup>).

En las Figuras 21 y 22 se muestran los cromatogramas y espectro UV para atrazina. Como se observa, los valores del tiempo de retención en la solución estándar ( $t_R = 1,869$ ), fueron similares a los tiempos de retención encontrados en la muestra de Suelo Alhué ( $t_R = 1,886$ ). Esto sugiere un comportamiento similar de atrazina en el Suelo Alhué en relación con la retención por la columna, al igual que las demás muestras, ya que se trabajaron en el mismo suelo, solo que se modificaron tanto la parte inorgánica (adicionando arcilla) y parte orgánica (adicionando humus).



**Figura 23.** A) Cromatograma estándar de trifluralina. B) Espectro UV de trifluralina. (Condiciones de análisis  $\lambda = 273,7$  nm; AN/Agua ácida (50  $\mu$ L de ácido orto- fosfórico (85% Merck) 1L de Agua desionizada (pH 3)) = 80/20; Flujo 1 mLmin<sup>-1</sup>).



**Figura 24.** A) Cromatograma estándar de la muestra de Suelo Alhué con trifluralina 100 mg/L. B) Espectro UV de la muestra de Suelo Alhué en Trifluralina. (Condiciones de análisis  $\lambda = 273,7$  nm; AN/Agua ácida (50  $\mu$ L de ácido orto- fosfórico (85% Merck) 1L de Agua desionizada (pH 3)) = 80/20; Flujo 1 mLmin<sup>-1</sup>).

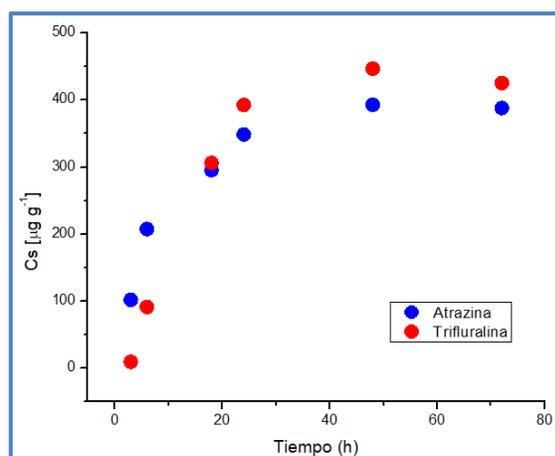
En las Figuras 23 y 24 se muestran los cromatogramas y espectro UV para trifluralina. Como se observa, los valores del tiempo de retención en la solución estándar ( $t_R = 2,716$ ), fueron similares a los tiempos de retención encontrados en la muestra de Suelo Alhué ( $t_R = 2,765$ ). Esto sugiere un comportamiento similar de trifluralina en el Suelo Alhué en relación con la retención por la columna, al igual que las demás

muestras, ya que se trabajaron en el mismo suelo, solo que se modificaron tanto la parte inorgánica (adicionando arcilla) y parte orgánica (adicionando humus).

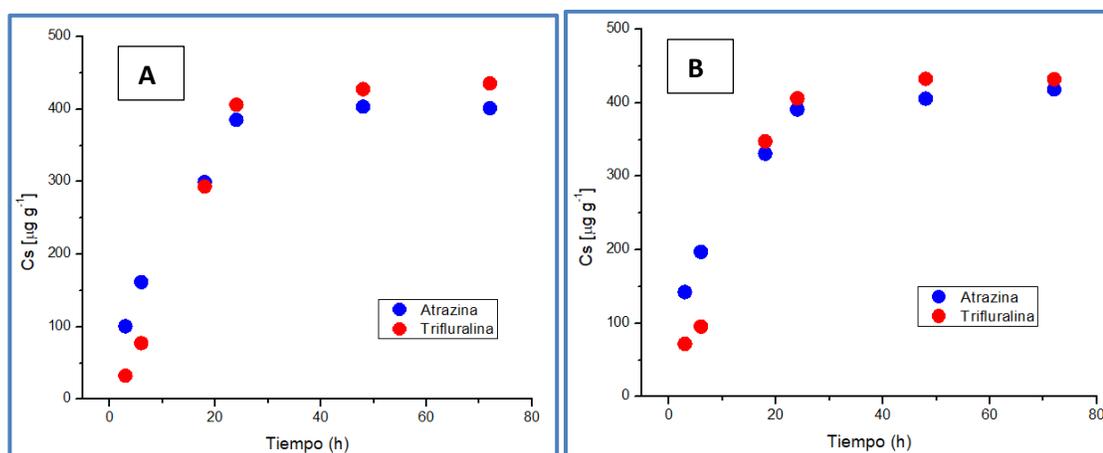
### 3.4 Determinación del tiempo de equilibrio

Dado que la adsorción de un compuesto en el suelo es un proceso dinámico y reversible, es necesario conocer el tiempo de contacto, en el cual este logra el equilibrio. Tan pronto como el suelo entra en contacto con compuestos, se produce una interacción adsorbato – adsorbente, la cual alcanza un equilibrio cuando los sitios disponibles de adsorbente son saturados con moléculas de adsorbato, lo que también es conocido como tiempo de equilibrio.

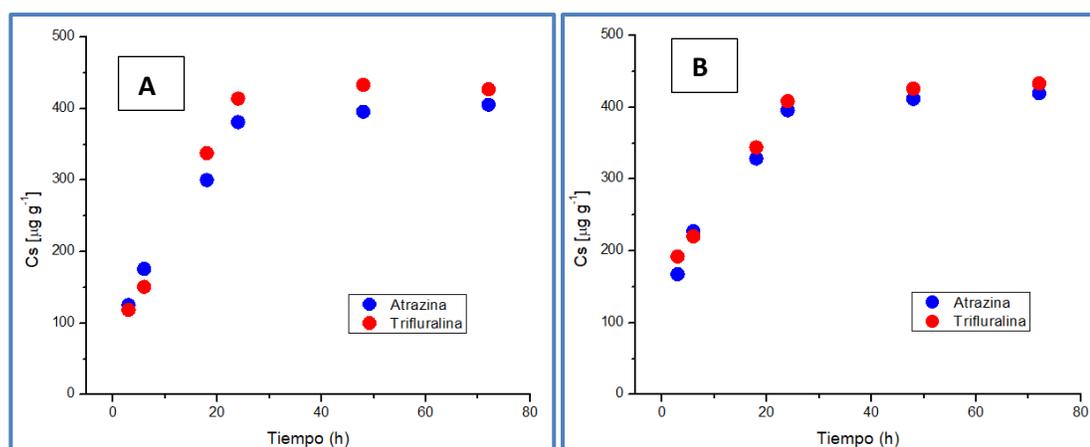
En las Figuras 25, 26, 27 y 28 se muestra la variación de la concentración de atrazina y trifluralina en función del tiempo para el Suelo Alhué y las muestras de Suelo modificado, en las cuales se puede observar que los tiempos de equilibrio ocurren después de las 24 horas aproximadamente para ambos herbicidas en todas las muestras. (Anexo 6)



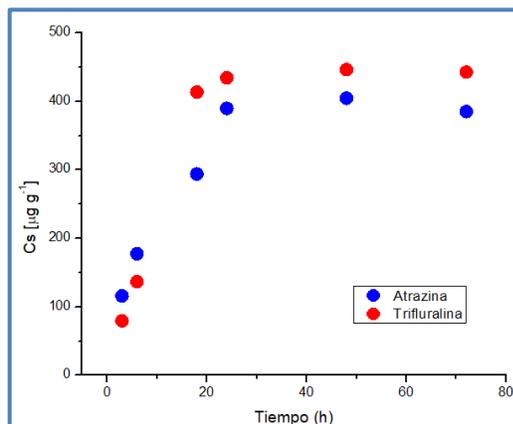
**Figura 25.** Curvas de concentración adsorbida para Atrazina y Trifluralina en Suelo Alhué.



**Figura 26.** Curvas de concentración adsorbida para Atrazina y Trifluralina en A) Suelo + Caolinita 1% y B) Suelo + Caolinita 10%.



**Figura 27.** Curvas de concentración adsorbida para Atrazina y Trifluralina en A) Suelo + Humus 1% y B) Suelo + Humus 10%.



**Figura 28.** Curvas de concentración adsorbida para Atrazina y Trifluralina en Suelo + Cao/Humus 1%.

### 3.5 Aplicación del Modelo Cinético de Elovich

Existen varios modelos para determinar los procesos cinéticos de adsorción y uno de ellos es el modelo cinético de Elovich, que se aplica a los sistemas de adsorción heterogéneos sólido – líquido. Además, este modelo es adecuado para aplicaciones que tienen una cinética de quimisorción, en donde la superficie de adsorción es heterogénea. Al respecto, este proceso permite determinar la cantidad de adsorbato que se recupera en un tiempo establecido (Mancheno, 2009) cuya ecuación de Elovich viene dada por la siguiente expresión:

$$r = \frac{dC_s}{dt} = ae^{-bC_s(t)} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde, “r” es la velocidad de adsorción, “Cs” es la cantidad de adsorbato adsorbido, “t” es el tiempo en horas, “a” es la velocidad de adsorción inicial y “b” es la constante de desorción.

Para aplicar el modelo, se grafica la concentración adsorbida experimental (Cs exp.) en función de Ln del tiempo (Ln(t)), en donde a partir de ésta se obtuvo una ecuación logarítmica de la cual se obtiene el valor de la concentración adsorbida calculada (Cs cal.) (Anexo 7). Aplicando las condiciones de borde en la ecuación 10, cuando el adsorbato está en fase líquida, para t = 0 cuando Cs = 0 y t = t cuando Cs = Cs, e integrando la ecuación 6, se obtiene la forma simplificada la cual, relaciona la cantidad total del soluto en el tiempo t (Cs) en función del logaritmo Neperiano del tiempo t (ln(t)):

$$C_s = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad \text{Ecuación 11}$$

Para determinar si el ajuste realizado mediante el modelo cinético es bueno, se analizan dos parámetros experimentales:  $r^2 > 0,80$  y ARE (error relativo)  $< 10\%$ , que diferencia entre los valores experimentales y los valores obtenidos a partir del modelo (Isern y col, 2011). El modelo cinético de Elovich establece si la adsorción, en este caso del plaguicida por el suelo, pertenece a una cinética de primer orden, sin embargo, existen otros modelos cinéticos que describen otros tipos de cinéticas.

A continuación, la Tabla 14 muestra los valores de  $r^2$  y ARE (%) de atrazina y trifluralina en Suelo Alhué y todas las muestras de suelo modificado.

**Tabla 14.** Valores de  $r^2$  y ARE (%) calculados a partir del ajuste del Modelo de Elovich para los herbicidas Atrazina y Trifluralina en Suelo Alhué y Suelo modificado.

Suelo	Parámetro	Atrazina	Trifluralina
Suelo Alhué	$r^2$	0,9863	0,9540
	ARE	9,86%	10,07%
Suelo + Cao 1%	$r^2$	0,9476	0,9270
	ARE	10,09%	10,02%
Suelo + Cao 10%	$r^2$	0,9607	0,9145
	ARE	9,62%	10,00%
Suelo + Humus 1%	$r^2$	0,9464	0,9218
	ARE	9,87%	9,28%
Suelo + Humus 10%	$r^2$	0,9628	0,9333
	ARE	8,99%	8,82%
Suelo + Cao/Humus 1%	$r^2$	0,9293	0,9139
	ARE	9,93%	9,83%

De acuerdo a los valores obtenidos experimentalmente y mostrados en la Tabla 14, es posible inferir que la determinación del tiempo de equilibrio de atrazina en el suelo Alhué y las muestras de suelo modificado (exceptuando suelo Alhué + Cao 1%), al igual que en trifluralina (exceptuando suelo Alhué y suelo Alhué + Cao 1%) se ajustan al modelo cinético de Elovich, ya que para todos esos casos el coeficiente de correlación

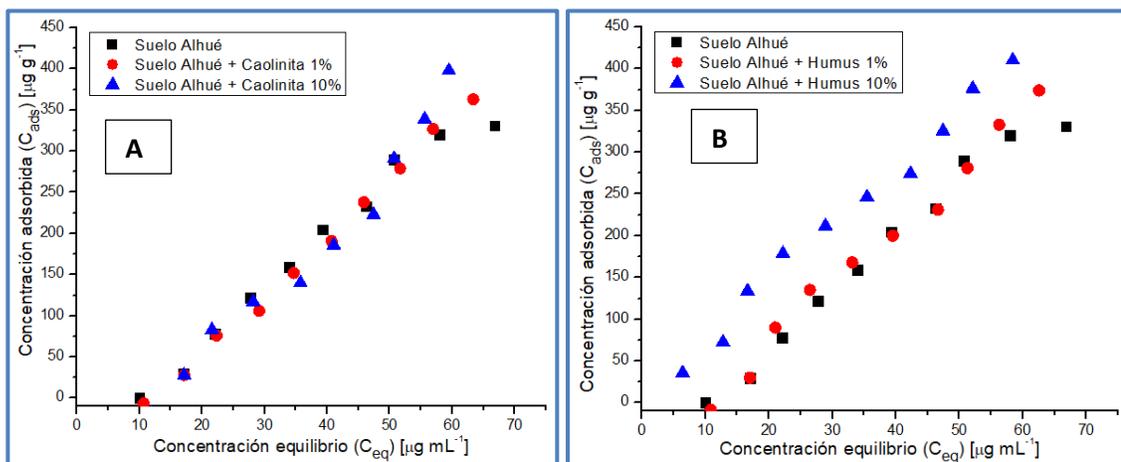
( $r^2$ ) es mayor a 0,80 y el error relativo (ARE) es menor al 10%, por lo que la velocidad de adsorción puede ser descrita por medio de este modelo para estas muestras con estos dos herbicidas. Por otro lado, los valores en rojo exceden levemente en el ARE (%), por lo que se podría sugerir que no aplicaría el modelo para esas muestras.

### **3.6 Isotermas de adsorción**

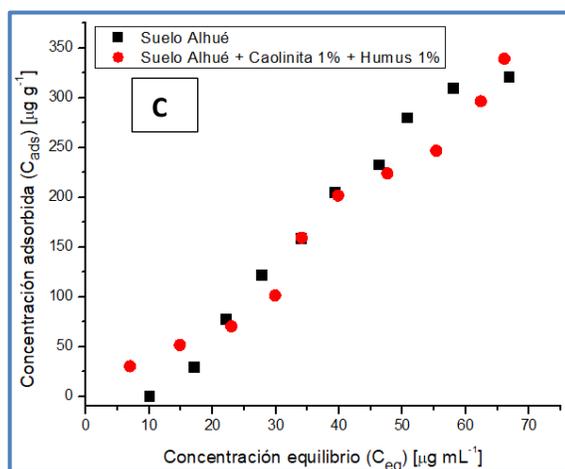
El proceso de adsorción se define como la concentración de sustancias en las superficies coloidales, donde este ocurre debido a que el adsorbente posee sitios activos que dependen de las características fisicoquímicas y la afinidad de los compuestos, en que los sitios de adsorción y las superficies puedan saturarse y formar una película adsorbida. En caso de que, la concentración existente sea suficiente, se creará en ese mismo instante un estado de equilibrio en donde no se adsorben más moléculas, quedando concentración residual en la solución.

Por lo general, el proceso de adsorción es descrito mediante curvas denominadas “isotermas de adsorción”, las cuales son representaciones que ponen en contraste una relación entre la concentración adsorbida ( $C_s$ ) vs la concentración en el equilibrio ( $C_e$ ) a una determinada temperatura. Por esta razón, se hacen interaccionar cantidades conocidas de pesticidas que poseen diferentes concentraciones iniciales y de sólido, donde una vez alcanzado el equilibrio, se determina la cantidad del pesticida que se encuentra en disolución ( $C_e$ ), como la cantidad de pesticida adsorbida ( $C_s$ ) para las diferentes concentraciones iniciales (Rodríguez y col. 2009). Es por esto, que el proceso de adsorción del adsorbato puede ser descrito como lineal, favorable o desfavorable, lo cual permite predecir la movilidad de los compuestos en el suelo.

En la Figuras 29, 30, 31 y 32 se muestran las isotermas de adsorción para atrazina y trifluralina en el suelo Alhué y suelo modificado respectivamente.



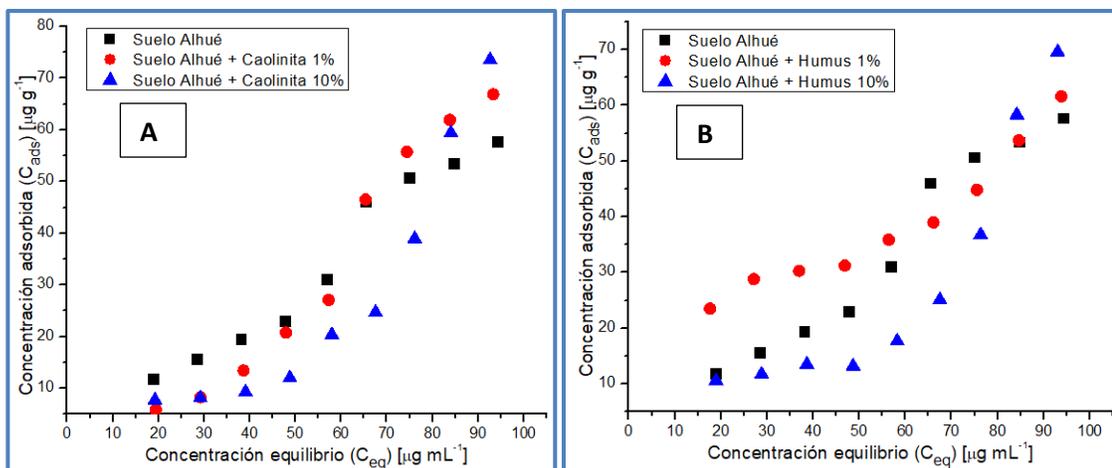
**Figura 29.** Isotherma de adsorción para Atrazina en A) Suelo Alhué y Suelo modificado con Caolinita al 1% y 10% y B) Suelo Alhué y Suelo modificado con Humus al 1% y 10%.



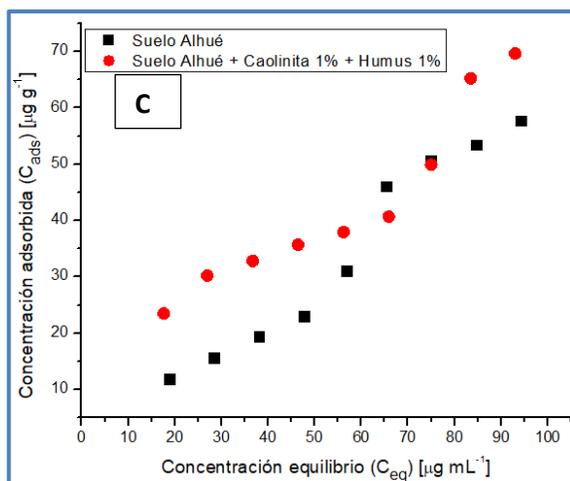
**Figura 30.** Isotherma de adsorción para Atrazina en C) Suelo Alhué y Suelo modificado con Caolinita y Humus al 1% cada uno.

Al comparar las isotermas de adsorción de atrazina para el suelo Alhué y las muestras de suelo modificado, con los tipos generales de curvas de adsorción (Figura

14) se puede determinar que para las muestras de suelo Alhué y suelo modificado se presentó una adsorción lineal.



**Figura 31.** Isotherma de adsorción para Trifluralina en A) Suelo Alhué y Suelo modificado con Caolinita al 1% y 10% y B) Suelo Alhué y Suelo modificado con Humus al 1% y 10%.



**Figura 32.** Isotherma de adsorción para Trifluralina en C) Suelo Alhué y Suelo modificado con Caolinita y Humus al 1% cada uno.

Al comparar las isothermas de adsorción de trifluralina con los tipos generales de curvas de adsorción (Tabla 14) se puede determinar que para la mayoría de las muestras tuvo una tendencia favorable, sin embargo, para las muestras con Caolinita 10% y Humus 10% fueron desfavorables porque es otro tipo de adsorción.

Cuando se habla de una adsorción lineal, se hace referencia a que el adsorbato se encuentra débilmente retenido en la superficie. Por otro lado, cuando se habla de una adsorción favorable, hace referencia a que el adsorbato posee una afinidad con la superficie del adsorbente, mientras que, para una adsorción desfavorable, se hace referencia a que no es posible observar una clara afinidad entre adsorbato – adsorbente.

Finalmente, la tendencia que se observa de atrazina en todas las muestras de suelo es una isoterma tipo C, lo que significa que el soluto penetra la fase sólida más rápido que el disolvente, sin embargo, al comparar con trifluralina se observa una tendencia a generar isotermas tipo S, lo que significa que el adsorbente presenta una afinidad por el disolvente y hay competencia entre soluto, el disolvente y las moléculas adsorbidas por los sitios específicos de adsorción

### **3.6.1 Parámetros $K_d$ y $K_{oc}$**

Estos coeficientes entregan información sobre la interacción entre adsorbato y adsorbente, sin embargo, en este caso como el estudio se llevará a cabo en el Suelo Alhué y en este mismo, pero con sus modificaciones para ambos compuestos, el parámetro  $K_d$  será el más importante para este trabajo.

Los valores obtenidos para atrazina y trifluralina, calculados con un promedio de todos los puntos del gráfico con las ecuaciones 1 y 2, en el suelo Alhué y las muestras de suelo modificado se muestran en la Tabla 15.

**Tabla 15.** Valores de Kd y Koc para atrazina y trifluralina en suelo Alhué y suelo modificado.

<b>ATRAZINA</b>		
	<b>Kd</b>	<b>Koc</b>
Suelo Alhué	4,15	207,5
Suelo + Cao 1%	4,38	219,0
Suelo + Cao 10%	4,69	234,5
Suelo + Humus 1%	5,07	253,5
Suelo + Humus 10%	7,30	365,0
Suelo + Cao/Humus 1%	4,68	233,8
<b>TRIFLURALINA</b>		
	<b>Kd</b>	<b>Koc</b>
Suelo Alhué	0,25	12,5
Suelo + Cao 1%	0,43	21,5
Suelo + Cao 10%	0,48	24,0
Suelo + Humus 1%	0,47	23,5
Suelo + Humus 10%	0,67	33,5
Suelo + Cao/Humus 1%	0,76	38,0

Al analizar los valores obtenidos en la Tabla 15, se observa que atrazina presenta un mayor valor de Kd en la muestra de “Suelo + Humus 10%”, lo cual podría explicarse debido a la mayor cantidad de materia orgánica que posee este suelo, en comparación con las demás muestras de suelo. Sin embargo, se observa que trifluralina presenta un mayor valor de Kd en la muestra de “Suelo + Cao/Humus 1%”, lo cual podría explicarse debido al mayor contenido de arcilla y humus presente en el suelo. Esto indicaría que atrazina y trifluralina poseen diferentes comportamientos en cuanto a los agregados que se adicionaron al suelo, por lo tanto, serían adsorbidos con mayor intensidad por diferentes muestras de suelo.

Según la clasificación para Koc que se muestra en la Figura 15 (página 22), ambos herbicidas presentan un valor de Koc bajo, sin embargo, presentan diferentes tipos de adsorción, siendo para atrazina una adsorción moderada y para trifluralina una

adsorción débil, lo que implica que ambos herbicidas podrían distribuirse en cuerpos de agua al no ser fijados por la materia orgánica. No obstante, cabe destacar que atrazina presenta valores de Koc mayores a trifluralina en todas las muestras de suelo, lo que podría significar que atrazina estaría menos biodisponible que trifluralina.

Como se puede notar, al realizar agregados de arcilla y humus se aprecia que aumenta la cantidad de herbicida adsorbida, siendo el orden de adsorción de la siguiente forma general: “Herbicida – Suelo < Herbicida – Suelo/Caolinita 1% < Herbicida – Suelo/Humus 1% < Herbicida – Suelo/Caolinita 10% < Herbicida – Suelo/Humus 10%”. Así con un suelo se puede cumplir que:

$$\text{Adsorción} = \text{componentes orgánicos} \cdot f(\text{org}) + \text{componentes inorgánicos} \cdot f(\text{ino})$$

En donde,  $f(\text{org})$  es el factor de contribución de la materia orgánica que participa en la adsorción y  $f(\text{ino})$  es el factor de contribución de la materia inorgánica que participa en la adsorción. Además, ambos factores van de 0 a 1 (Domenech X, 2000). Por consiguiente, en este seminario existen tres situaciones:

1) *Adsorción = componentes orgánicos · f(org) + componentes inorgánicos · f(ino), en que f(ino) ha sido aumentado.*

2) *Adsorción = componentes orgánicos · f(org) + componentes inorgánicos · f(ino), en que f(org) ha sido aumentado.*

3) *Adsorción = componentes orgánicos · f(org) + componentes inorgánicos · f(ino), en que f(ino) y f(org) han sido aumentados.*

Por otro lado, la unión que hay entre la materia orgánica y las arcillas en una escala molecular, se da por diferentes vías, como cambio de ligando, puentes catiónicos polivalentes, interacciones hidrofóbicas, puentes de hidrógeno, dipolo, dipolo inducido y complejación (Arnarson and Keil, 2001; Theng, 1976), las cuales son las que afectan la adsorción del plaguicida en el suelo. Además, cabe destacar que la Caolinita y Humus, al ser agregados al suelo, se puede inferir que aumentan estos tipos de interacciones, dando un aumento en los procesos de adsorción para atrazina y trifluralina. Además, cabe destacar que la adsorción de estos dos plaguicidas en Caolinita ocurre netamente en su superficie, la cual ha sido estudiada en diversos trabajos (Peter y Sayari, 2006; Son y col., 2008), a causa de la diferencia de polaridad entre la molécula y las caras de la Caolinita, no siendo posible una adsorción interna en la estructura de ésta.

### 3.6.2 Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir describe una adsorción en monocapa, en donde, la cantidad adsorbida aumenta hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Para la determinación de este modelo, se aplica la ecuación de Langmuir (ecuación 12) que relaciona la proporción entre la concentración en el equilibrio ( $C_e$ ) con la concentración adsorbida ( $C_s$ ) en función de la concentración en equilibrio ( $C_e$ ) y se describe de la siguiente manera:

$$\frac{C_e}{C_s} = \left( \frac{C_e}{Q_0} \right) + \frac{1}{(b * Q_0)} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde  $C_s$  es la cantidad de plaguicida adsorbida por unidad de masa de adsorbente,  $C_e$  es la concentración en solución en equilibrio,  $Q_0$  representa un límite de

capacidad de adsorción del adsorbente y  $b$  es la constante de Langmuir, relacionada con la afinidad de los sitios de enlace de la superficie (Dada, A. O. y col., 2012).

Una característica de suma importancia de la isoterma de Langmuir es la constante adimensional denominada factor de separación o parámetro de equilibrio ( $R_L$ ), de la cual, se puede inferir la afinidad de adsorción sobre superficies homogéneas, cuyos valores deben estar entre  $0 - 1$  para determinar que una adsorción en monocapa es favorable (Chamorro, A.F., 2012), o también la adsorción puede clasificarse como (Porta y col, 2014):

✚ Irreversible  $\rightarrow$  sí  $R_L = 0$

✚ Favorable  $\rightarrow$  sí  $0 < R_L < 1$

✚ Lineal  $\rightarrow$  sí  $R_L = 1$

✚ Desfavorable  $\rightarrow$  sí  $R_L > 1$

Por otro lado, dicha constante ( $R_L$ ) se calcula de la siguiente manera:

$$R_L = \frac{1}{1 + (b * C_a)} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde  $C_a$  es la concentración agregada del herbicida en  $\text{mgL}^{-1}$  y  $b$  la constante de Langmuir.

Cabe mencionar, que este modelo establece supuestos como que la superficie proporciona cierta cantidad de posiciones para la adsorción y son equivalentes, en donde solo se adsorbe una molécula sobre cada posición, y esta es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas.

**Tabla 16.** Valores de los parámetros del modelo de Langmuir.

<b>ATRAZINA</b>				
	<b>Q<sub>max</sub> [mg g<sup>-1</sup>]</b>	<b>b [L mg<sup>-1</sup>]</b>	<b>R<sub>L</sub></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
Suelo Alhué	-606,06	-5,89x10 <sup>-3</sup>	> 1	0,49
Suelo + Cao 1%	-0,324	-8,81x10 <sup>-3</sup>	> 1	0,58
Suelo + Cao 10%	-0,333	-8,90x10 <sup>-3</sup>	> 1	0,55
Suelo + Humus 1%	-0,805	-5,06x10 <sup>-3</sup>	> 1	0,61
Suelo + Humus 10%	-2793	-2,27x10 <sup>-3</sup>	> 1	0,34
Suelo + Cao/Humus 1%	-0,565	-5,54x10 <sup>-3</sup>	> 1	0,47
<b>TRIFLURALINA</b>				
	<b>Q<sub>max</sub> [mg g<sup>-1</sup>]</b>	<b>b [L mg<sup>-1</sup>]</b>	<b>R<sub>L</sub></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
Suelo Alhué	-112,48	-4,27x10 <sup>-3</sup>	> 1	0,34
Suelo + Cao 1%	-25,09	-9,33x10 <sup>-3</sup>	> 1	0,65
Suelo + Cao 10%	-98,04	-2,74x10 <sup>-3</sup>	> 1	0,41
Suelo + Humus 1%	-113,89	-9,37x10 <sup>-3</sup>	> 1	0,78
Suelo + Humus 10%	-39,20	-6,29x10 <sup>-3</sup>	> 1	0,38
Suelo + Cao/Humus 1%	-165,29	-6,37x10 <sup>-3</sup>	> 1	0,60

De acuerdo con los valores obtenidos de  $R_L$  y  $r^2$ , tanto atrazina como trifluralina no poseen una adsorción favorable en monocapa y una correlación adecuada ( $>0,95$ ), no podrían ser explicados mediante el modelo de Langmuir.

### 3.6.3 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich, en comparación con el modelo de Langmuir, considera que la superficie sobre la cual se produce la adsorción es heterogénea y, además, da a conocer la capacidad de adsorber pesticidas agregados para cada suelo. Para la determinación de éste, se aplica la ecuación de Freundlich (ecuación 13) que relaciona el Log de la concentración adsorbida ( $C_s$ ) en función del Log de la concentración en el equilibrio ( $C_e$ ) y se describe de la siguiente manera:

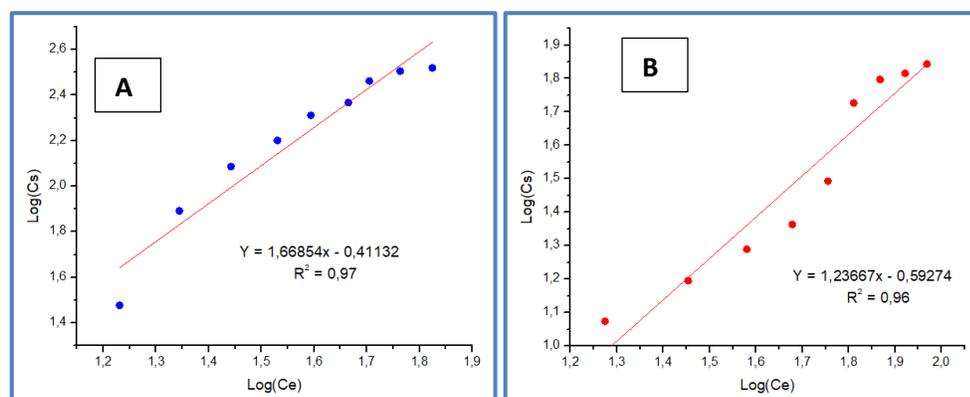
$$\text{Log}(C_s) = \frac{1}{n_f} \text{Log}(C_e) + \text{Log}(K_f) \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde  $C_s$  es la concentración adsorbida del herbicida;  $C_e$  es la concentración en el equilibrio del herbicida;  $n_f$  es la constante de intensidad de adsorción y  $K_f$  es la constante de capacidad de adsorción.

Una manera de analizar los resultados obtenidos por el modelo de Freundlich, es a través de la constante de intensidad de adsorción ( $n_f$ ), la que corresponde a la pendiente y la constante de capacidad de adsorción ( $K_f$ ) que corresponde al intercepto de la ecuación. Cabe mencionar, que se debe tener en cuenta que:

- ✚  $n_f > 1$  la adsorción se considera favorable. (Chamorro A.F., y col. 2012)
- ✚  $n_f \sim 0$  mayor heterogeneidad presenta el sistema. (Chantawong y col., 2003)
- ✚  $K_f$  determina afinidad adsorbato – adsorbente, donde mayor  $K_f$  mayor es la afinidad.
- ✚  $r^2 > 0,95$  se dice si el modelo ajusta o no.

En la Figura 33 se muestran a modo de ejemplo, las isotermas de adsorción según el modelo de Freundlich para Atrazina y Trifluralina en el Suelo Alhué.



**Figura 33.** Isotherma de adsorción utilizando el modelo de Freundlich para Suelo Alhué en (A) Atrazina; (B) Trifluralina.

En la Tabla 17 se muestran los parámetros de Freundlich obtenidos para atrazina y trifluralina en el Suelo Alhué y el Suelo modificado.

**Tabla 17.** Valores obtenidos del modelo de Freundlich.

<b>ATRAZINA</b>			
	<b>K<sub>f</sub></b>	<b>n<sub>f</sub></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
Suelo Alhué	0,388	0,60	0,97
Suelo + Cao 1%	0,589	0,64	0,99
Suelo + Cao 10%	0,687	0,65	0,98
Suelo + Humus 1%	2,127	0,80	0,99
Suelo + Humus 10%	5,293	0,93	0,98
Suelo + Cao/Humus 1%	3,119	0,92	0,96
<b>TRIFLURALINA</b>			
	<b>K<sub>f</sub></b>	<b>n<sub>f</sub></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
Suelo Alhué	0,260	0,81	0,96
Suelo + Cao 1%	0,014	0,51	0,97
Suelo + Cao 10%	0,227	0,92	0,95
Suelo + Humus 1%	0,057	0,64	0,95
Suelo + Humus 10%	3,672	1,71	0,99
Suelo + Cao/Humus 1%	2,181	1,36	0,98

De acuerdo con los valores que se observan en la Tabla 17, tanto atrazina como trifluralina pueden ser explicados por el modelo de Freundlich, ya que poseen un  $r^2$  mayor a 0,95. La intensidad de adsorción  $n_f$ , resultó ser favorable ( $> 1$ ) para trifluralina en “Suelo + Humus 10%” y “Suelo + Cao/Humus 1%”, mientras que las demás muestras para ambos herbicidas presentan valores cercanos a 1. Cabe destacar que, al realizar agregados de Caolinita y Humus al suelo, aumenta levemente en su adsorción.

En lo que respecta a la constante de capacidad de adsorción  $K_f$ , los resultados obtenidos para atrazina son los más altos, lo que, a su vez, indicaría que quedaría retenido con mayor fuerza en el Suelo Alhué y Suelo modificado, mientras que Trifluralina tendría una afinidad más débil con la fase sólida del suelo, ya que sus valores de  $K_f$  son los más bajos, por lo que se podría movilizar a través de los perfiles del suelo. En lo que respecta de los agregados, se puede observar un leve aumento cuando al suelo se le agrega un 10% de Caolinita, mientras que cuando al suelo se le

agrega Humus al 10% aumenta de forma considerable para ambos herbicidas. Otros estudios han encontrado que la adsorción de atrazina es dependiente del tiempo y que el modelo de adsorción de Freundlich se ajusta adecuadamente a las isothermas de adsorción experimentales (Baskaran y col., 1996).

### 3.7 Desorción de los herbicidas

Para conseguir la extracción de los herbicidas del suelo, el  $\text{CaCl}_2$  0,01 M se utilizó como extractante, el cual permite mantener la fuerza iónica de la solución y conseguir igual nivel de agregados en el medio poroso (Rodríguez, R. y col, 2009). A continuación, en la Tabla 18 se muestran los valores obtenidos en el estudio de la desorción para atrazina y trifluralina en el Suelo Alhué y las muestras de Suelo modificado.

**Tabla 18.** Desorción de Atrazina y Trifluralina para Suelo Alhué y Suelo modificado.

<b>ATRAZINA</b>			
	Concentración agregada [ $\text{mgL}^{-1}$ ]	Concentración desorbida [ $\text{mgL}^{-1}$ ]	% Desorción
Suelo Alhué	50	5,9	11,9
Suelo + Cao 1%	50	5,7	11,5
Suelo + Cao 10%	50	5,6	11,2
Suelo + Humus 1%	50	5,2	10,4
Suelo + Humus 10%	50	5,0	10,0
Suelo + Cao/Humus 1%	50	5,4	10,9
<b>TRIFLURALINA</b>			
	Concentración agregada [ $\text{mgL}^{-1}$ ]	Concentración desorbida [ $\text{mgL}^{-1}$ ]	% Desorción
Suelo Alhué	50	8,2	16,5
Suelo + Cao 1%	50	7,6	15,3
Suelo + Cao 10%	50	7,4	14,9
Suelo + Humus 1%	50	7,2	14,4
Suelo + Humus 10%	50	6,9	13,8
Suelo + Cao/Humus 1%	50	6,6	13,2

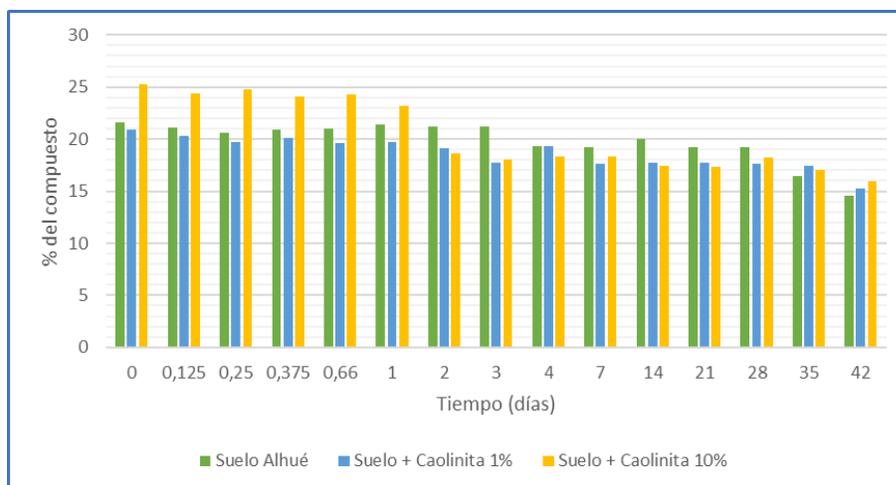
Con respecto a la Tabla 18, se puede observar que trifluralina presenta mayores porcentajes de desorción para Suelo Alhué y Suelo modificado siendo aproximadamente 14,0%, lo que coincide con los valores de las constantes  $K_d$  y  $K_{oc}$  anteriormente determinadas, que son mucho menores que los obtenidos para atrazina (Tabla 15). Por lo que, de acuerdo con estos valores de estas constantes, se puede determinar que atrazina presenta una mayor adsorción que trifluralina para el Suelo solo y Suelo modificado, indicando que tendría mayor retención, lo cual se ve reflejado en sus menores porcentajes de desorción.

Al analizar los porcentajes obtenidos para cada muestra de suelo, se puede determinar que son mayores en Suelo Alhué para ambos herbicidas, lo que podría estar relacionado con su menor porcentaje de materia orgánica y arcilla presente ( $K_d$  Suelo Alhué – Atrazina: 4,15;  $K_d$  Suelo Alhué – Trifluralina: 0,25). Por otro lado, la muestra de Suelo + Humus 10% presenta menores porcentajes de desorción, ya que posee un mayor porcentaje de materia orgánica, lo cual favorece la retención de ambos herbicidas ( $K_d$  Suelo + Humus 10% - Atrazina: 7,30;  $K_d$  Suelo + Humus 10% – Trifluralina: 0,67).

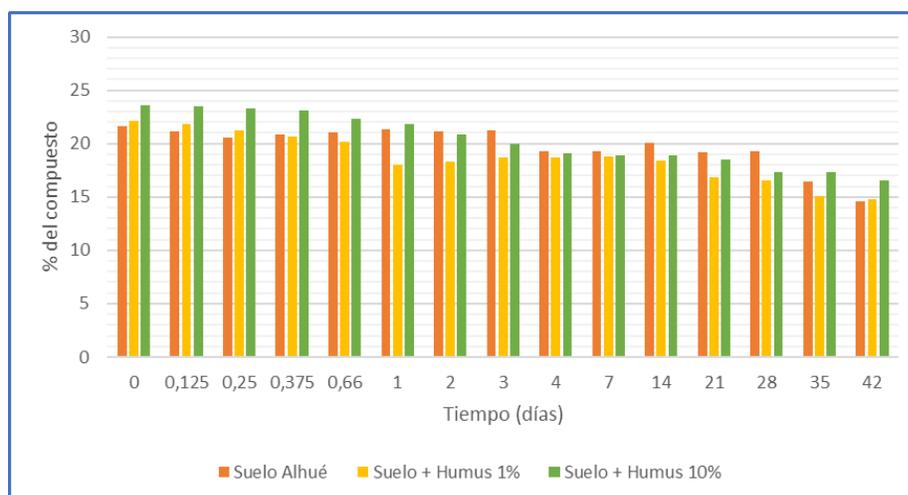
### **3.8 Persistencia de Atrazina y Trifluralina**

Cuando un herbicida es aplicado al suelo, ocurren diversos procesos: una etapa inicial muy breve en la que se mantiene una alta concentración del plaguicida llamada fase de latencia, una fase de disipación en la cual la concentración inicial del pesticida comienza a decaer rápidamente y, finalmente, una etapa en la que la disminución de estos es lenta (Figura 16).

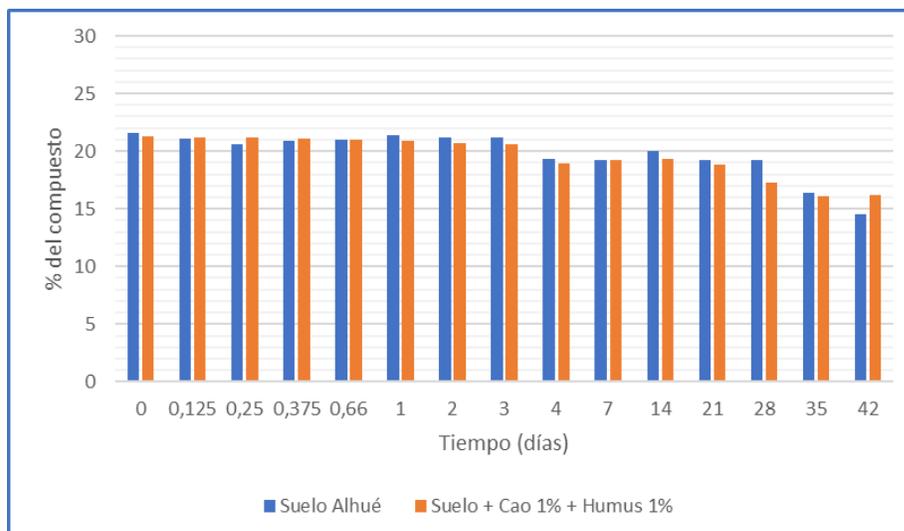
Para entender la dinámica de un plaguicida en el suelo, es importante determinar la persistencia que tendrá en él ya que, este parámetro podría indicar el período en que el compuesto estará biodisponible. En las Figuras 34, 35, 36, 37, 38 y 39 se muestran las etapas de persistencia para atrazina y trifluralina en el Suelo Alhué y suelo modificado.



**Figura 34.** Variación del % de Atrazina en el tiempo (días) en Suelo Alhué y Suelo modificado con Caolinita.



**Figura 35.** Variación del % de Atrazina en el tiempo (días) en Suelo Alhué y Suelo modificado con Humus.



**Figura 36.** Variación del % de Atrazina en el tiempo (días) en Suelo Alhué y Suelo modificado con Caolinita + Humus.

En las Figuras 34, 35 y 36, se observa que la concentración de atrazina disminuye lentamente para todas las muestras de suelo al pasar los días. A tiempo cero, el porcentaje de atrazina para las diferentes muestras de suelo se pueden apreciar en la Tabla 19.

**Tabla 19.** Valores de % de Atrazina a tiempo cero y término del estudio para las diferentes muestras de suelo.

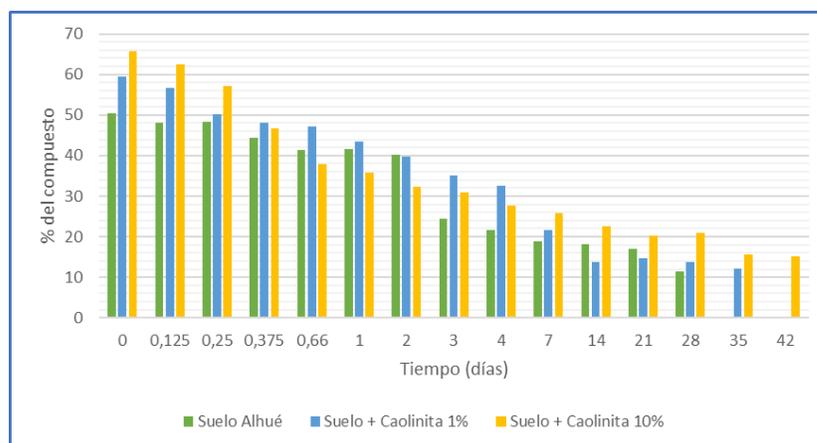
Muestra de suelo	% de Atrazina		
	Tiempo cero (0 h)	Tiempo de término (42 días)	% de decaimiento
Suelo Alhué	21,62	14,55	32,7%
Suelo + Cao 1%	20,89	15,24	27,0%
Suelo + Cao 10%	25,22	15,91	36,9%
Suelo + Humus 1%	22,15	14,79	33,2%
Suelo + Humus 10%	23,60	16,56	29,8%
Suelo + Cao/Humus 1%	21,27	16,23	23,7%

Además, es posible observar mediante la Tabla 19 que a los 42 días (tiempo de término del estudio) aún se encuentra cierto porcentaje de atrazina en todas las muestras de suelo. Por otro lado, al determinar el tiempo de vida media (Tabla 21), que es el dato

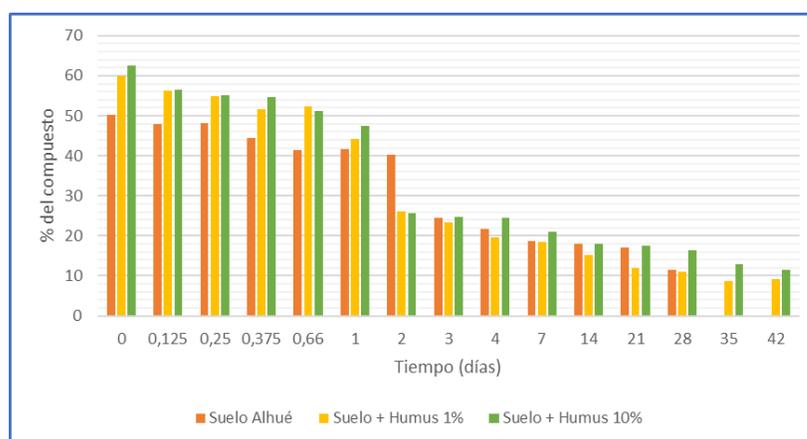
que indica la persistencia de los plaguicidas, se encontró que la disipación del 50% de la concentración inicial es a los 96 días para el Suelo Alhué y de 144 a 288 días para los suelos modificados, lo que explicaría el por qué al terminar el estudio de persistencia, aún es posible encontrar entre 15 – 20% de atrazina en todas las muestras de suelo modificado.

De acuerdo con los valores obtenidos para el tiempo de vida media, se podría clasificar a atrazina para “Suelo Alhué” y “Suelo + Humus 1%” como un plaguicida “moderadamente persistente”, mientras que todas las otras muestras se pueden clasificar como “persistente” según la Tabla 4 (página 28). Estos resultados son similares a los obtenidos en otros trabajos ya que, un estudio realizado por González – Márquez y col. (2005) informó que la vida media de atrazina para una muestra de suelo en México fue de 120 días. Además, se ha informado a través de otros estudios que la presencia de arcillas alofánicas y contenido de carbono orgánico determinan una mayor persistencia o adsorción de Atrazina en los suelos (Muller y col., 2003).

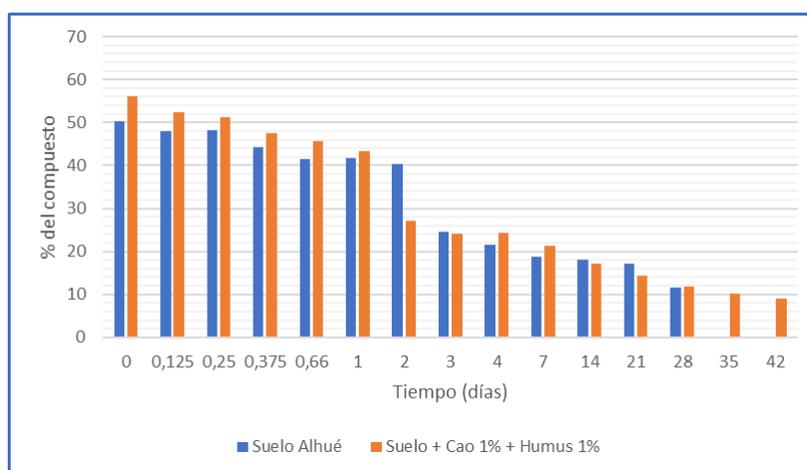
Sin embargo, existen muchos estudios más sobre la determinación de la vida media de atrazina en el suelo a nivel mundial, donde en suelos de Brasil se han encontrado valores entre 54 – 56 días (Nakagawa y col., 1995), mientras que en suelos de Minnesota se encontró que después de 16 meses, aún se encontraba presente atrazina y sus productos de degradación en el suelo, con un potencial de movilidad que puede llegar a contaminar aguas subterráneas (Sorenson y col., 1994).



**Figura 37.** Variación del % de Trifluralina en el tiempo (días) en Suelo Alhué y Suelo modificado con Caolinita.



**Figura 38.** Variación del % de Trifluralina en el tiempo (días) en Suelo Alhué y Suelo modificado con Humus.



**Figura 39.** Variación del % de Trifluralina en el tiempo (días) en Suelo Alhué y Suelo modificado con Caolinita + Humus.

En las Figuras 37, 38 y 39, se observa que la concentración de trifluralina disminuye rápidamente para la mayoría de las muestras de suelo, mientras que para el Suelo Alhué disminuye de forma drástica, inclusive a encontrar concentraciones por debajo del límite de detección al pasar los días. A tiempo cero, el porcentaje de trifluralina para las diferentes muestras de suelo se pueden apreciar en la Tabla 20.

**Tabla 20.** Valores de % de Trifluralina a tiempo cero y término del estudio para las diferentes muestras de suelo.

Muestra de suelo	% de Trifluralina		
	Tiempo cero (0 h)	Tiempo de término (42 días)	% de decaimiento
Suelo Alhué	50,31	0	100%
Suelo + Cao 1%	59,52	0	100%
Suelo + Cao 10%	65,60	15,12	77,0%
Suelo + Humus 1%	59,92	9,12	84,8%
Suelo + Humus 10%	62,64	11,15	82,2%
Suelo + Cao/Humus 1%	56,19	9,10	83,8%

Además, es posible observar mediante la Tabla 20 que a los 42 días (tiempo de término del estudio) aún se encuentra cierto porcentaje de trifluralina en casi todas las muestras de suelo, exceptuando las muestras de “Suelo Alhué” y “Suelo + Caolinita 1%”. Por otro lado, al determinar el tiempo de vida media (Tabla 21), que es el dato que indica la persistencia de los plaguicidas, se encontró que la disipación del 50% de la concentración inicial es entre los 32 y 48 días para todas las muestras de suelo, lo que explicaría el por qué al terminar el estudio de persistencia, es posible encontrar entre 10 – 20% de trifluralina en algunas muestras de suelo y en otras no, como lo son el caso del “Suelo Alhué” y “Suelo + Caolinita 1%”.

De acuerdo con los valores obtenidos para el tiempo de vida media, se podría clasificar a trifluralina como un plaguicida “moderadamente persistente” para todas las muestras de suelo (Tabla 21). Un estudio realizado por M.J. Calderón y col. (1999) informó que la vida media de trifluralina para suelos de campo en Sevilla, en los cuales se realiza laboreo de conservación fue de 90 días durante los años 1995 y 1997. Por otro lado, otro estudio realizado por Corbin Jr. y col., (1994), el cual duró 30 meses y al extrapolar el tiempo de vida media para este plaguicida fue de 110 días.

En la Tabla 21, se muestran los resultados obtenidos para el índice de GUS y el tiempo de vida media de ambos compuestos en estudio (Anexo 10).

**Tabla 21.** Valores obtenidos del índice de GUS y tiempo de vida media (días) para Atrazina y Trifluralina en todas las muestras de suelo.

	<b>Atrazina</b>		<b>Trifluralina</b>	
	Índice de GUS	Tiempo de vida media (días)	Índice de GUS	Tiempo de vida media (días)
Suelo Alhué	3,34	96,27	4,37	32,09
Suelo + Cao 1%	3,58	144,41	4,31	41,26
Suelo + Cao 10%	3,52	144,41	4,41	41,26
Suelo + Humus 1%	3,17	96,27	3,96	32,09
Suelo + Humus 10%	3,54	288,81	3,85	48,14
Suelo + Cao/Humus 1%	3,52	144,41	3,65	32,09

Al analizar los resultados, se puede observar que ambos herbicidas poseen mayores tiempos de vida media en el “Suelo + Humus 10%”, lo que indicaría que la disipación es menor en las demás muestras de suelo. Es por esto, que es posible atribuir los resultados obtenidos a los contenidos de materia orgánica presente en esta muestra en particular ya que, al poseer un agregado de Humus al 10% aumenta el contenido de materia orgánica del suelo original en un 1,41%, lo que genera que los plaguicidas sean

más adsorbidos y, por ende, deriva en una mayor persistencia, lo cual tiene sentido con los valores obtenidos de Koc para atrazina y trifluralina.

Por otro lado, al analizar los valores del índice de GUS (Groundwater Ubiquity Score) en la Tabla 21, el cual es un indicador de la potencial contaminación basada en una aproximación empírica que permite clasificar a los plaguicidas en:

- ❖ Lixiviable ( $GUS > 2,8$ )
- ❖ No lixiviable ( $GUS < 1,8$ )
- ❖ De transición ( $1,8 < GUS < 2,8$ )

Según esta clasificación, atrazina y trifluralina serían clasificados como compuestos lixiviables en todas las muestras de suelo, lo que podría indicar la posible migración hacia las napas freáticas. Sin embargo, como trifluralina presenta los mayores valores del índice de GUS, este sería el plaguicida con mayor efecto de contaminación hacia las napas freáticas en comparación con atrazina.

En estudios anteriores, se ha clasificado tanto atrazina como sus productos de degradación (metabolitos) como altamente móviles debido a su baja afinidad con los componentes del suelo y sus constantes de adsorción pequeña (Mersie W. y Seybold C., 1996). Para trifluralina no se han descrito valores de GUS.

### **3.9 Análisis estadístico**

#### **3.9.1 Correlación de Pearson**

Este análisis fue realizado utilizando el software de Microsoft Office, Excel 2013. Según el análisis con el software se considera un valor de  $r > 0,8$  se consideran

fuertemente correlacionados, mientras que valores entre  $0,7 \geq r \geq 0,5$  se consideran moderadamente correlacionados.

En este estudio se realizó una correlación de Pearson, la que considera los parámetros de Kd de ambos herbicidas junto a los factores físicos y químicos de pH, MO (%) y % de arcilla para las muestras de suelo modificadas con Caolinita y Humus. A continuación, se muestran las Tablas 22 y 23, que muestran los valores obtenidos correspondientes a modificación con Caolinita y modificación con Humus respectivamente.

**Tabla 22.** Matriz de correlación de Pearson para las muestras modificadas con Caolinita.

	pH	MO (%)	% arcilla	Kd – Atrazina	Kd – Trifluralina
pH	1				
MO (%)	-0,492	1			
% arcilla	0,654	0,337	1		
Kd – Atrazina	<b>0,826</b>	0,085	<b>0,967</b>	1	
Kd – Trifluralina	<b>0,980</b>	-0,310	<b>0,791</b>	<b>0,921</b>	1

**Tabla 23.** Matriz de correlación de Pearson para las muestras modificadas con Humus.

	pH	MO (%)	% arcilla	Kd – Atrazina	Kd – Trifluralina
pH	1				
MO (%)	0,615	1			
% arcilla	-0,980	-0,467	1		
Kd – Atrazina	<b>0,791</b>	<b>0,969</b>	-0,672	1	
Kd – Trifluralina	<b>0,923</b>	<b>0,871</b>	-0,841	<b>0,966</b>	1

Los factores de correlación calculados y destacados en negrita señalan que existe una fuerte correlación, entre el pH y Kd de ambos herbicidas en las Tablas 22 y 23, es decir que, puede existir una relación de dependencia de pH-herbicida, indicando que atrazina presenta valores más bajos ( $r = 0,826$ ;  $r = 0,791$ ) en comparación con trifluralina ( $r = 0,980$ ;  $r = 0,923$ ) ya que, su adsorción si se ve afectada por el pH por el

simple hecho, de que a valores de pH bajos se protona y puede formar enlaces iónicos, mientras que trifluralina dependerá de las características de la matriz en estudio.

Otro factor que muestra una fuerte correlación es el % de arcilla con los Kd de ambos herbicidas mostrado en la Tabla 22, lo que puede indicar que este parámetro influye en el aumento de adsorción de los plaguicidas en el suelo, indicando que existe una correlación mucho mayor para atrazina ( $r = 0,967$ ) que para trifluralina ( $r = 0,791$ ). Igualmente, otro factor que muestra una fuerte correlación es la MO (%) con los Kd de ambos herbicidas mostrado en la Tabla 23, lo que puede indicar que también puede influir en el aumento de adsorción de los plaguicidas en el suelo, siendo nuevamente una correlación mayor para atrazina ( $r = 0,969$ ) que para trifluralina ( $r = 0,871$ ).

Tanto los valores obtenidos en la correlación de Pearson de MO (%) y % de arcilla son lo esperado ya que, al observar los resultados obtenidos en los parámetros de Kd para los suelos modificados por ambos herbicidas (Tabla 15) muestran que mientras mayor sea el % del parámetro fisicoquímico, mayor será la adsorción del compuesto por el suelo.

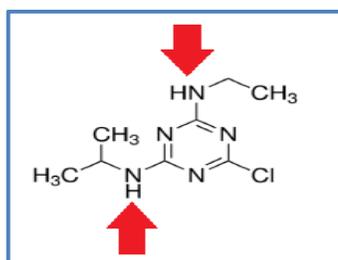
Por último, al observar los valores obtenidos entre Kd-Atrazina versus Kd-Trifluralina en las Tablas 22 y 23 ( $r = 0,921$ ;  $r = 0,966$  respectivamente), se puede suponer que si ambos herbicidas son colocados juntos estos podrían experimentar una competencia por la adsorción en el suelo, siendo atrazina la que se adsorbe con mayor intensidad.

### 3.10 Discusión general

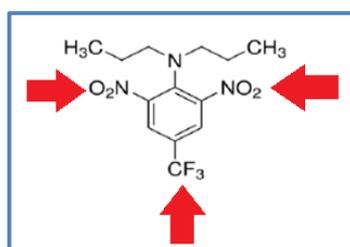
Los pesticidas son bastante diversos en sus características químicas, por esto la retención en el suelo modificado con arcillas y Humus, estaría influenciada por diferentes mecanismos, en los cuales la estructura química de cada uno es esencial (Khan, 1980; Koskinen & Harper, 1990). Por lo tanto, un aspecto importante a considerar en la adsorción y retención de los plaguicidas para evitar su lixiviación hacia las napas freáticas en su estructura molecular, en este caso, los diferentes átomos de las estructuras de atrazina y trifluralina interaccionan con la materia orgánica como con las arcillas para generar la retención de estos. Sin embargo, las interacciones que proporcionan estos agregados no generan una retención completa de los compuestos ya que, ambos son lixiviables, pero si ayudan a la disminución de la cantidad que va hacia las napas freáticas.

Como se mencionó anteriormente, es necesario hacer énfasis sobre la naturaleza química de ambos herbicidas, es por esto, que las diferencias en la dinámica de los compuestos podrían surgir de sus diferencias estructurales, donde:

- **Atrazina** es una molécula con características relativamente básicas y tiene una mayor posibilidad de formar puentes de hidrógeno desde los enlaces N-H de las cadenas laterales, además el valor de  $K_{ow} = 2,7$  sugiere que este plaguicida tendría una afinidad por matrices lipofílicas como la materia orgánica del suelo.



- **Trifluralina** es una molécula con características relativamente neutras y muy estable, con un Kow mayor que atrazina (Kow = 5,3). Esto se debe, a su estructura molecular por los átomos de flúor y grupos nitrogenados presentes. Sin embargo, este plaguicida tiene una mayor posibilidad de sufrir reducciones en los grupos NO<sub>2</sub>.



Por lo general, las interacciones que se producen entre los plaguicidas y las arcillas son por intercambio iónico o la diferencia de polaridad que hay entre los átomos de origen metálico con los plaguicidas (Cornejo y col., 2008). Por lo tanto, las interacciones con las capas superficiales de las arcillas 1:1 como es el caso de la Caolinita, con la cual se ve un leve aumento en la adsorción en comparación con el Suelo Alhué, será una interacción con los átomos de nitrógeno contenido en los compuestos, con el átomo contenido en la capa de alumina Octahédrica de Al<sup>+3</sup> (Sollins y col., 1996) los que inducen un efecto dipolo – dipolo inducido. Por lo tanto, el posible mecanismo de adsorción para los plaguicidas atrazina y trifluralina

**Arcilla – Al<sup>+3</sup> + (-)N(+) – Herbicida ↔ Arcilla – Al<sup>+3</sup>.....(-)N(+) – Herbicida**

Del mismo modo, el contenido de materia orgánica presente en el suelo influye en gran medida en las interacciones que puedan existir en la adsorción de plaguicidas, es por esto que, cuando el contenido de materia orgánica es elevado en los suelos, la adsorción de compuestos ocurre principalmente en las superficies orgánicas y encubriendo el efecto de la adsorción por superficies minerales, pero cuando el contenido es muy bajo, comienza a manifestarse el efecto de los constituyentes inorgánicos en la adsorción. Por otro lado, la materia orgánica no se encuentra bien estudiada para poder establecer relaciones entre estructura química y adsorción de plaguicidas, sin embargo, las sustancias húmicas juegan un papel importante en la adsorción, lo cual puede explicarse por su gran área superficial, elevada capacidad de cambio y por su naturaleza química (Sánchez Camazano y Sánchez Martín, 1984).

Se puede concluir, que tanto el agregado de arcilla como el agregado de materia orgánica aumentaron los procesos de adsorción, generando un aumento en la cantidad de plaguicidas retenidos en el suelo y evitando parcialmente una posible contaminación de las aguas subterráneas.

Los resultados obtenidos en este trabajo, pueden ser futuros impulsores para probar diferentes plaguicidas, abonos orgánicos, arcillas y en diferentes cantidades para futuras investigaciones con el fin, de obtener una gama más amplia de compuestos y modificaciones en suelos, los cuales podrían retenerse mayor tiempo, generando una disminución en la contaminación de acuíferos. El efecto de los compuestos de degradación serán motivos de otros estudios.

#### 4. CONCLUSIONES

- La caracterización de los procesos de afinidad, adsorción – desorción y retención, sugieren que las características físicas y químicas de las diferentes muestras de suelo tienen efectos similares en la dinámica de la atrazina y trifluralina, sin embargo, en magnitudes son diferentes.
- El modelo cinético de Elovich ajustó para los parámetros de  $r^2$  y ARE (%) para atrazina y trifluralina. Se determinó un tiempo de contacto después de las 24 horas, con el cual, se llevó a cabo el estudio de adsorción.
- Se observó un leve aumento en la adsorción de los plaguicidas cuando se modificó el suelo con Caolinita y Humus, siendo más importante en las muestras modificadas con Humus al 10%.
- La aplicación del modelo matemático de Langmuir, no presentó una correlación adecuada ( $>0,95$ ), ni un  $R_L$  dentro del rango favorable, por lo que no podría ser aplicado en este estudio.
- Los parámetros de Freundlich, los valores de  $K_f$  para atrazina fueron superiores en todas las muestras de suelo, lo que indica que este compuesto quedaría retenido con mayor fuerza en comparación con trifluralina, mientras que el parámetro  $n_f$  los valores fueron levemente mayores para trifluralina. Por lo tanto, se podría inferir que atrazina presentaría una mayor afinidad en las muestras de suelo.

- De los resultados de persistencia, se apreció que, con los agregados de Caolinita y Humus, hubo un aumento del tiempo de vida media en comparación con el Suelo Alhué para ambos herbicidas.
- Los valores del índice de GUS mostraron que ambos plaguicidas son lixiviables, pudiendo apreciar que trifluralina presenta valores mayores en comparación con atrazina.
- Finalmente, la diferencia en la dinámica de estos dos compuestos podría nacer por sus diferencias estructurales. Atrazina es una molécula con características más básica que trifluralina, también muestra una mayor posibilidad de formación de puentes de hidrógeno desde los enlaces N-H de las cadenas laterales, además, se deberá considerar su solubilidad en agua que es más alta para atrazina (34,7 mg/L a 27 °C) en comparación con trifluralina (0,221 mg/L a 20 °C). Por otro lado, el valor de Kow de atrazina ( $Kow = 2,6$ ) sugiere que este compuesto tendría poca afinidad por matrices lipofílicas como la materia orgánica de los suelos en comparación con la trifluralina ( $Kow = 5,3$ ). Por lo tanto, las interacciones ácido – base por puentes de hidrógeno y lipofílicas con las diferentes muestras de suelo estarían definiendo la dinámica de estos dos herbicidas.

## 5. REFERENCIAS

- **Alfaro, R.** (2013). Herbicidas asociados a la caña de azúcar y su potencial de contaminación del medio ambiente. Costa Rica: Dieca. Disponible en <http://www.laica.co.cr/biblioteca2/verSubcategoria.do?p=1&c=443&s=2884>
- **Arnarson, T.S., Keil, R.G.,** (2001). Organic–mineral interactions in marine sediments studied using density fractionation and X-ray photoelectron spectroscopy. *Org. Geochem.* 32, 1401–1415.
- **Atkins, P.W.,** 1999. Química Física, 6ta edición. 28 (28.3), 862.
- **Barbash, J.E., Thelin, G.P., Kolpin, D.W., Gilliom, R.J.,** (2001) - Major herbicides in ground water. *J. Environ. Qual.* 30, 831-845.
- **Baskaran, S., Rahmanb, A., Tillman. RW.** (1996). Non-equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils. *Pesticide Science.* 46: 333 - 343.
- **Benítez, R.,** (2012). Plaguicidas y efectos sobre la salud humana: Un estado del arte. Revisión Bibliográfica.
- **Bergaya, Faïsa., Lagaly, G.** (2013) - Handbook of Clay Science, Volumen 2 – Elsevier – pp 20 – 60.
- **Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S.,** - (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and dified kaolinite and montmorillonite. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 140, 114–131
- **Boller, E. F., El Titi, A., Gendrier, J. P., Avilla, J., Jörg, E., & Malavolta, C.** (1999). *Integrated production: principles and technical guidelines.* OILB. SROP. OICB.
- **Bruna, F.** (2010). Aplicación de hidrotalcitas como adsorbentes para la reducción de la contaminación por plaguicidas de aguas y suelos. Memoria para optar al grado de Doctor por la Universidad de Cordoba.
- **Carter, M.R.,** (2002) - Soil quality for sustainable land management: organic matter and aggregation interactions that maintain soil functions. *Agron. J.* 94, 38-47.
- **Castellanos, R.J.Z.** (1980) El estiércol como fuente de nitrógeno. Seminarios Técnicos 5(13). Instituto Nacional de Investigaciones Forestales y Agropecuarias-Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos. Torreón, Coahuila, México 32 pp.
- **Chamorro, A.F., Sanchez, R.D.** (2012). Estudio de la adsorción de plomo en suelos de la región minera en el distrito de Buenos Aires en el departamento del Cauca, Colombia. *Revista de Ciencias* 16, 145-160.
- **Chantawong, V., Harvey, N. y Bashkin V.** (2003). “Comparison of heavy metal adsorptions by thai kaolin and ballclay. *Water, Air and soil pollut.* 148: 111 – 125.
- **Conti M.** (2009). Principios de Edafología con énfasis en suelos argentinos. Editorial Facultad Agronomía. 2ª Edición.

- **Contreras, M.L., Escolano, O., Rodríguez, V. Díaz F., Pérez J., García, S., García F.J., Frutos C.,** (2003) - Estudio de Adsorción de Fenantreno en Diferentes Tipos de Arcillas, Depto Combustibles fosiles, Universidad Autonoma de Madrid, España. 5-16.
- **Copaja, S., Bravo, H., Muñoz P.,** (2012). Adsorption on fungicides in chilean soils incubated with biosolids. Universidad de Chile. Chem Soc., 57
- **Copaja, S.,** (2017). Clases Química de Suelos. Universidad de Chile. 7 – 9
- **Cornejo, J., Celis, R., Pavlovic, I., Ulibarri, M.A.,** (2008). Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. a review. Clay Minerals, 43, 155–175
- **Costa C., Garrido T., Fraile J., Orejudo E., Niñerola M., Ginebreda A., Olivella L.y Figueras M.** (1998). Análisis de la presencia de plaguicidas en diversos acuíferos de Cataluña. Jornadas sobre la contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente. Marine Pollution Bulletin, 26, 613-619.
- **Dada, A. O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., Dada, O.** (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn<sup>2+</sup> Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. Journal of Applied Chemistry, 3, 38-45.
- **Dich, J., y col.** (1997). Pesticides and cancer. Cancer Causes Control 420-443.
- **Domenech, Xavier.** (2000). QUIMICA DE SUELO: el impacto de los contaminantes. 3ra edición, Depto. De química de Barcelona. Cap. 4, 59-85.
- **Environmental Protection Agency.** *National Water Quality Inventory: Report to Congress, 2004 Reporting Cycle.* 2009.
- **Fassbender H. W. y Bornemisza E.** (1987). “Fenómenos de adsorción y cambios en suelos. En: Química de Suelos con énfasis en suelos de América Latina”. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José. Costa Rica. Servicio Editorial IICA. 137, 22- 25.
- **Foster et al.** Caracterización de sistemas de aguas subterráneas. Publicación del Banco mundial. 2002-2006
- **Gatica, P.,** (2019). Estudio de la dinámica de pesticidas en suelos: efecto de la interacción con arcillas. Proyecto de Magister para optar al título de Magister en Ciencias Químicas por la Universidad de Chile.
- **Giles, C., MacEwans, H., Nakhwaa, N., Smith, D.,** (1960). Studies in Adsorption. Part XI. “A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids.” 3973-3993
- **INECC,** (2011). Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, Los plaguicidas y su transporte en el ambiente. Características fisicoquímicas de los plaguicidas y su transporte en el ambiente. México.pp12.

- **Isen Roselló, R. y Martínez Planas, M.** (2011). Estudio experimental de la movilidad de metales pesados en sedimentos de la cuenca de Jetepeque, Perú. Tesis de Grado, Universidad politécnica de Cataluña.
- **Khan S.U.** (1980) Physicochemical processes affecting pesticides in soil. in: Pesticides the Soil Environment (R.J. Wakeman, editor). Elsevier, Amsterdam. 29-118
- **Khraisheh, M., Al-Ghouti, M., Allen, S., Ahmad, M.,** (2005) - Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Water Res.* 39, 922–932
- **Koskinen, W. C. y S. S. Harper.** (1990). The retention process: mechanisms. En: Cheng, H. H. (Ed.), *Pesticides in the soil environment: Processes, Impacts, and Modeling.* Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin. Págs. 51-78.
- **Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., Gawlik, B.M.,** (2010) - Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res.* 44: 4115 - 4126.
- **Ma, L. y Selim, H. M.** (1996). Atrazine retention and transport in soils. *Rev. Env. Cont. Tox.* 145, 73 – 129.
- **Mancheno, P., Muñoz, A.** (2009). Recuperación de oro de soluciones post lixiviación con cianuro de sodio mediante cementación con zinc y adsorción en carbón activado. Tesis para optar al Título de Ingeniero Químico, Universidad de San Francisco, Quito.
- **Matus y Maure,** (2000). La textura y fertilidad del suelo. Fertilab, Fertilidad de Suelos S. de R.L. Guanajato, México.
- **Mersie, W. y Seybold, C. A.** (1996), “Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, hydroxyatrazine, and metolachlor in two soils from Virginia”, *Journal of Environmental Quality*, 25, 1179 - 1182.
- **Mora I.,** (2017). “Estudio comparativo de la dinámica de un herbicida natural y un herbicida sintético en suelos chilenos”. Seminario de Título para optar al Título de Química Ambiental por la Universidad de Chile. p. 27.
- **Nakagawa, L. E., Luchini, L. C., M. R. Musumeci M. R., y Andea M. M.** (1995). Comportamiento de Atrazina en suelos brasileiros bajo condiciones de laboratorio. *Pesq. Agrop. Bras.* 30: 471-476.
- **Narváez, J., Palacio, J. y Molina, F.** (2012). Persistencia de plaguicidas en el ambiente y su toxicidad: Una revisión de los procesos de degradación natural. *Revista Gestión y ambiente.*
- **Peña, H., Abeliuk, R., Cabrera, G., Castillo, J., Muñoz, J., Pérez, F. y Salazar, C.** (1990) - El problema de la contaminación de las aguas subterráneas en Chile. *Revista de la Sociedad Chilena de Ingeniería Hidráulica*, 5, 25-42.
- **Peter, J.E., Sayari, H.A.,** (2006). Applications of pore-expanded mesoporous silicas. 3. Triamine silane grafting for enhanced CO<sub>2</sub> adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 3248–3255

- **Pingali, P.L., Roger, P.A. (Eds.),** (1995). Impact of Pesticides on Farmer Health and the Rice Environment. Springer Science. 3-25.
- **PISSQ,** (1993). Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas. Atrazina, guía para la salud y la seguridad. Disponible en: [www.bvsde.paho.org](http://www.bvsde.paho.org). Visitado en mayo, 2017.
- **Pizarro, R., Salazar, C., Bravo, C., Caro, J., Bravo, P. y Carrasco, P.** (1999). Recursos hídricos. En: Sunkel, O., Brzovic, F. y Romaggi, M., (ed). Informe País, estado del medio ambiente en Chile, Universidad de Chile, Centro de Análisis de Políticas Públicas, Santiago, Chile, 77-129.
- **Porta, J., Lopez – Acevedo, M., Porch, R.** (2014). Edafología: uso y protección de suelos. 3ed. 272 - 280.
- **Ramírez, J. y Lacasaña, M.** (2001). Plaguicidas: clasificación, uso toxicología y medición de la exposición. Arch. Prev. Riesgos Labor; 4(2): 67 – 75.
- **Ribera, J.L., Oyarzún, R.A.** (2006) – Las aguas subterráneas en Chile - Boletín Geológico y Minero, 117, 37-45
- **Rodriguez, R., Linares, R., Guadalupe, E.** (2009). Adsorción y desorción de cromo hexavalente en relaves mineros. Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG. 12 (Nº 24), 108-117. UNMSM.
- **Romero-Lima, M.D.R., A. Trinidad-Santos, R. García-Espinosa & R. Ferrera-Cerrato.** (2000). Producción de papa y biomasa microbiana en suelo con abonos orgánicos y minerales. Agrociencia 34, 261-269.
- **Sánchez Camazano y Sánchez Martín,** (1984). Los plaguicidas. Adsorción y evolución en el suelo. Instituto de recursos naturales y agrobiología. Salamanca.
- **Sánchez, J. E., Harword, R. R., Willson, t. c, Kizilkaya, K, Smeenck, J., Parker, E., Paul, E.A. Knezek, B. D., Robertson, G.P.,** (2004). Managing soil carbon and nitrogen for productivity and environmental quality. Agron. J. 96, 769-775.
- **Sánchez, J.** (2014). Eliminación de metales pesados de efluentes líquidos por adsorción en materiales naturales residuales de bajo coste. Universidad de Murcia, Departamento de Ingeniería Química.
- **Sanchez, M., Perez, N., Quintanilla, B.,** (2011). Organophosphorous pesticides research in Mexico: epidemiological and experimental approaches. Toxicol. Mech. Methods 21, 681 - 691.
- **Schuldt, M.** (2006). Manual de lombricultura teoría y práctica. Ed. Mundiprensa. Madrid. 188 pp.
- **Schwarzenbach, R.P.,** (2006). The challenge of micropollutants in aquatic systems. Science 313, 1072 - 1077.
- **Sidiri, A., Khairy, M., Bouaziza, S., El-Safty, S.,** (2016) - A natural clayey adsorbent for selective removal of lead from aqueous solutions. Appl. Clay Sci. 126, 89–97.
- **Singh, H; R. Daizy y R. Kholi.** (2003). “Interacción alelopática y aleloquímica: nuevas posibilidades para el manejo sustentable de maleza”. Revisiones críticas en planta.

- **Sollins, P., Homann, P., Caldwell, B.A.,** (1996). Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma* 74, 65–105
- **Somarriba, R. R. & G.G. Guzmán.** (2004). Análisis de la influencia de la cachaza de azúcar y estiércol de bovino como sustrato de lombriz roja californiana para producción de humus. Trabajo de diploma. Universidad Nacional Agraria. Managua, Nicaragua. 55 pp.
- **Son, W.J., Choi, J.S., Ahn, W.S.,** (2008). Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials. *Microporous Mesoporous Mater.* 113, 31–40.
- **Stenberg, J. A.** (2017). A Conceptual Framework for Integrated Pest Management. *Trends in Plant Science*, 22(9), 759-769.
- **Stevenson, FJ.** (1986). “Humus Chemistry, genesis, composition, reations”, John Wiley and Sons, New York, 3, 443-445.
- **Tan KH** (1994). *Environmental Soil Science*. Marcel Dekker Inc. New York, USA. 1st ed. 205-225.
- **Theng, B.K.G.,** (1976). The chemistry of clay-organic reactions. *Clay Clay Miner.* 23, 336–336
- **Vangestel, C. A. M.,** (1996). Phytotoxicity of some chloroanilines and chlorophenols in relation to bioavailability in soil. *Water, Air and Soil Pollution* 88 (1-2), 119-132.
- **Zhang Z. Z., Sparks D. L., y Scrivner N. C.,** (1993). Sorption and Desorption of Quaternary Amine Cations on Clays. *Environmental science & technology*, 27, 1625-1631.

## ANEXOS

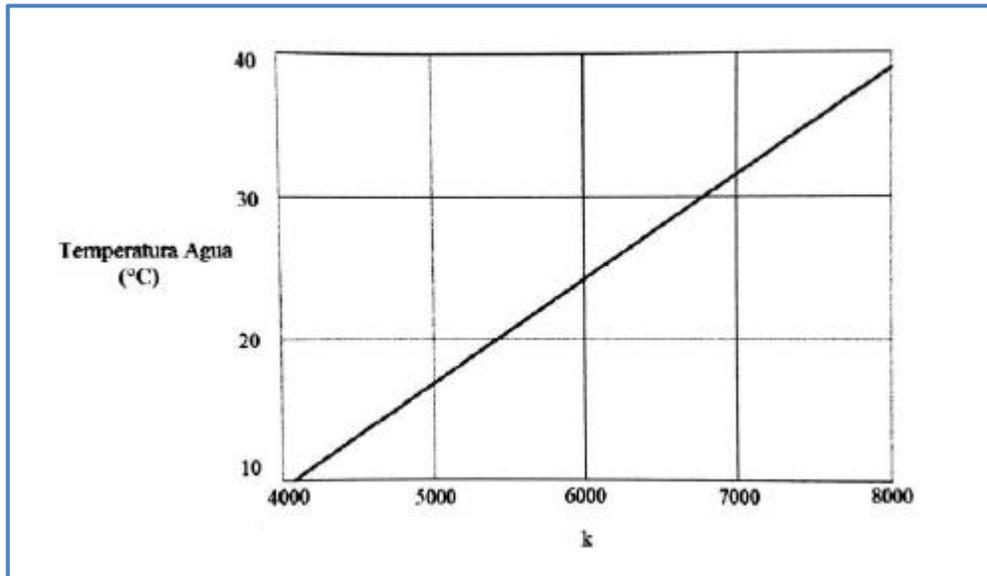
### Anexo 1. Método de la pipeta: Velocidad de sedimentación

En la Tabla 24 se muestra un ejemplo para la determinación de textura del Suelo Alhué

**Tabla 24.** Valores obtenidos mediante la Ley de Stock.

Muestra	T (°C)	K	V [cm min <sup>-1</sup> ]	Tiempo sedimentación	Profundidad de muestreo
<b>Limo + arcilla (0,05 mm)</b>	26,0	6000	15,00	40 s	10 cm
<b>Arcilla (0,002 mm)</b>	26,0	6000	0,024	2,08 h	3 cm

- Para la obtención de la constante de velocidad (K) se realiza una interpolación de la Figura 40



**Figura 40.** Gráfico para la determinación de la constante de velocidad con respecto a la Temperatura.

- Para la determinación del tiempo de sedimentación a las distintas profundidades, se hizo de la siguiente manera:

<p>❖ Para los 10 cm:</p> $\frac{15,00 \text{ cm}}{60 \text{ s}} = \frac{10 \text{ cm}}{x}$ <p style="text-align: center;"><b>x = 40 s</b></p>	<p>❖ Para los 3 cm:</p> $\frac{0,024 \text{ cm}}{60 \text{ s}} = \frac{3 \text{ cm}}{x}$ <p style="text-align: center;"><b>x = 7500 s ó 2,08 h</b></p>
---	--

- Para la determinación del porcentaje correspondiente a cada componente del suelo, se utilizaron los datos de la Tabla 25 mostrada a continuación:

**Tabla 25.** Datos experimentales para la determinación de textura.

Muestra seca a 105 °C	Limo + Arcilla (0,05 mm)	Arcilla (0,002 mm)
Número del vaso	A1	A2
Masa vaso	8,1032 g	8,8030 g
Masa vaso + muestra	8,1240 g	8,8109 g
Masa muestra	0,0208 g	0,0079 g
x 40	0,832	0,316
- 0.1	0,732	0,216
<b>Limo: 6,20%</b>	<b>Arena: 91,20%</b>	<b>Arcilla: 2,60%</b>

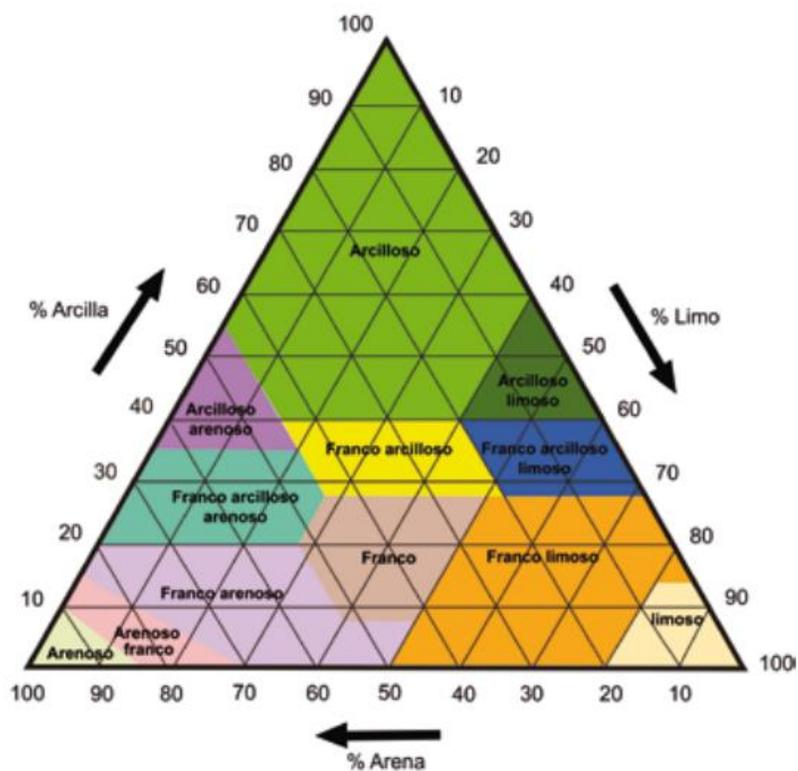
Ahora bien, para obtener los porcentajes correspondientes de arcilla, arena y limo, se debe corregir el peso húmedo (que es 10 g para todas las muestras) de cada muestra con su factor de humedad, con motivo de obtener la masa de la muestra seca, la cual es considerada como el 100%. Para el caso del Suelo Alhué se obtiene lo siguiente:

$$\frac{\text{Peso húmedo utilizado}}{\text{factor de humedad}} = \text{Peso seco}$$

$$\frac{10 \text{ g}}{1,202} = 8,319 \text{ g}$$

<p>➤ Para Limo + Arcilla</p> $\frac{0,732 \text{ g}}{8,319 \text{ g}} * 100\% \rightarrow x = 8,80\%$	<p>➤ Para % de Arcilla</p> $\frac{0,216 \text{ g}}{8,319 \text{ g}} * 100\% \rightarrow x = 2,60\%$
<p>➤ Para % de Limo</p> $\%Limo: \text{Arcilla} - \%Arcilla = \%Limo$ $8,80\% - 2,60\% = 6,20\%$	<p>➤ Para % de Arena</p> $100\% - (\%Limo + \%Arcilla) = \%Arena$ $100\% - (6,20\% + 2,60\%) = 91,20\%$

Por último, con el uso de la Figura 41 y los porcentajes obtenidos de arcilla, arena y limo se clasificará cada muestra según la textura USDA correspondiente



**Figura 41.** Triángulo textural según la USDA.

## Anexo 2. Humedad – Factor de humedad

$$\text{Humedad}(\%) = \frac{a - b}{b - c} * 100$$

Donde:

- a → masa en g del suelo seco al aire + vaso
- b → masa en g del suelo seco a estufa a 105°C + vaso
- c → masa en g del vaso solo

$$\text{Factor de humedad (fh)} = \frac{100 + \text{Humedad}(\%)}{100}$$

A modo de ejemplo, se calculó la humedad y el factor de humedad para el Suelo Alhué

$$\text{Humedad}(\%) = \frac{10,2251 \text{ g} - 9,8884 \text{ g}}{9,8884 \text{ g} - 8,7356 \text{ g}} * 100 = 20,21\%$$

$$\text{Factor de humedad (fh)} = \frac{100 + 20,21(\%)}{100} = 1,202$$

- Humedad para Suelo Alhué

**Tabla 26.** Datos experimentales obtenidos para el cálculo de humedad (%) y factor de humedad.

<b>A</b>	10,2251 g
<b>B</b>	9,8884 g
<b>C</b>	8,7356 g
<b>Humedad (%)</b>	20,21%
<b>Factor de humedad (fh)</b>	1,202

A continuación, en la Tabla 27 se muestra una tabla con los valores obtenidos de humedad (%) y del factor de humedad de todas las muestras analizadas

**Tabla 27.** Valores de humedad (%) y factor de humedad de todas las muestras.

<b>Muestra</b>	<b>Humedad (%)</b>	<b>Factor de humedad (fh)</b>
Suelo Alhué	20,21%	1,202
Suelo + Cao 1%	17,86%	1,179
Suelo + Cao 10%	19,68%	1,197
Suelo + Humus 1%	25,14%	1,251
Suelo + Humus 10%	28,46%	1,285
Suelo + Cao/Humus 1%	20,67%	1,207

### Anexo 3. Materia Orgánica

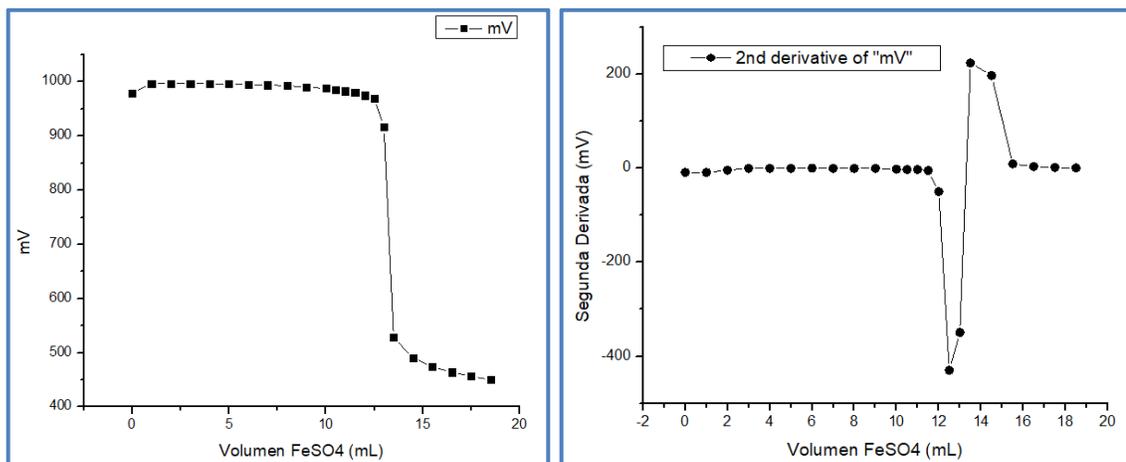
A continuación, en la Tabla 28 se muestran los valores obtenidos para la determinación de la materia orgánica mediante la titulación con Sulfato de Hierro (II) 0,5 M, tanto para el blanco y para las muestras. Cada análisis se hizo por duplicado.

**Tabla 28.** Valores obtenidos de Potencial redox (mV) según el Volumen de FeSO<sub>4</sub> agregado.

Blanco		Blanco (duplicado)		Suelo Alhué		Suelo Alhué (duplicado)	
V (mL) FeSO <sub>4</sub> (II) 0,5 M	Pot. redox (mV)	V (mL) FeSO <sub>4</sub> (II) 0,5 M	Pot. redox (mV)	V (mL) FeSO <sub>4</sub> (II) 0,5 M	Pot. redox (mV)	V (mL) FeSO <sub>4</sub> (II) 0,5 M	Pot. redox (mV)
0,0	979	0,0	991	0,0	968	0,0	977
1,0	997	1,0	997	1,0	976	1,0	986
2,0	997	2,0	1004	2,0	979	2,0	992
3,0	997	3,0	1005	3,0	982	3,0	991
4,0	997	4,0	1005	4,0	983	4,0	992
5,0	996	5,0	1005	5,0	984	5,0	996
6,0	995	6,0	1004	6,0	981	6,0	995
7,0	994	7,0	1004	7,0	974	7,0	992
8,0	993	8,0	1003	8,0	970	8,0	989
9,0	990	9,0	999	8,5	969	8,5	988
10,0	988	10,0	997	9,0	965	9,0	986
10,5	986	10,5	995	9,5	957	9,5	985
11,0	983	11,0	993	10,0	938	10,0	982
11,5	980	11,5	991	10,5	929	10,5	978
12,0	975	12,0	985	11,0	910	11,0	968
12,5	969	12,5	980	11,5	558,2	11,5	540,9
13,0	917	13,0	955	12,5	503,4	12,5	497,5
13,5	528,0	13,5	539,8	13,5	481,5	13,5	480,8
14,5	490,6	14,5	504,4	14,5	468,6	14,5	469,4
15,5	474,3	15,5	487,0	15,5	457,8	15,5	461,6
16,5	464,2	16,5	477,0	16,5	451,6	16,5	455,1
17,5	456,4	17,5	467,0				
18,5	450,1	18,5	456,7				

A continuación, se darán a conocer los gráficos pertinentes para el cálculo del Contenido de Carbono Fácilmente Oxidable, tanto del blanco y de la muestra, como de sus duplicados.

➤ Blanco



**Figura 42.** (A) Curva de titulación Potencial redox (mV) vs volumen FeSO<sub>4</sub> agregados para el blanco; (B) Segunda derivada de Potencial redox (mV) vs Volumen de FeSO<sub>4</sub> agregados para el blanco.

Cada muestra, incluido el blanco tiene un duplicado, por lo tanto, los gráficos son todos similares y no tiene sentido colocar las mismas figuras reiteradas veces. Para determinar el Volumen de FeSO<sub>4</sub> (II) 0,5 M necesario para lograr el equilibrio redox, se utiliza la segunda derivada. A continuación, en la Tabla 29 a modo de ejemplo se calculará el Contenido de Carbono Fácilmente Oxidable y su posterior tratamiento, para obtener la materia orgánica de cada muestra.

**Tabla 29.** Valores de FeSO<sub>4</sub> (II) 0,5 M agregados para el blanco y Suelo Alhué.

	<b>Blanco</b>	<b>Blanco (duplicado)</b>	<b>Suelo Alhué</b>	<b>Suelo Alhué (duplicado)</b>
Volumen de FeSO <sub>4</sub> (II) 0,5 M	13,5 mL	13,5 mL	11,5 mL	11,5 mL

Para el cálculo de %CO y MO se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\%C = \frac{v_1 - v_2}{S} * M * 0,39 * fh$$

$$MO (\%) = 1,724 * \%C$$

Donde:

$v_1 \rightarrow$  mL de  $FeSO_4$  (II) gastado en el blanco

$v_2 \rightarrow$  mL de  $FeSO_4$  (II) gastado en la muestra

$S \rightarrow$  peso en g de la muestra seca al aire

$M \rightarrow$  molaridad de la solución de  $FeSO_4$  (II)

$fh \rightarrow$  factor de humedad

➤ Para Suelo Alhué

$$\%C = \frac{13,5 \text{ mL} - 11,5 \text{ mL}}{0,5018 \text{ g}} * 0,5 \text{ M} * 0,39 * 1,563$$

$$\%C = 0,93$$

$$MO (\%) = 1,724 * 0,93 \rightarrow 1,61\%$$

➤ Para Suelo Alhué (duplicado)

$$\%C = \frac{13,5 \text{ mL} - 11,5 \text{ mL}}{0,5010 \text{ g}} * 0,5 \text{ M} * 0,39 * 1,202$$

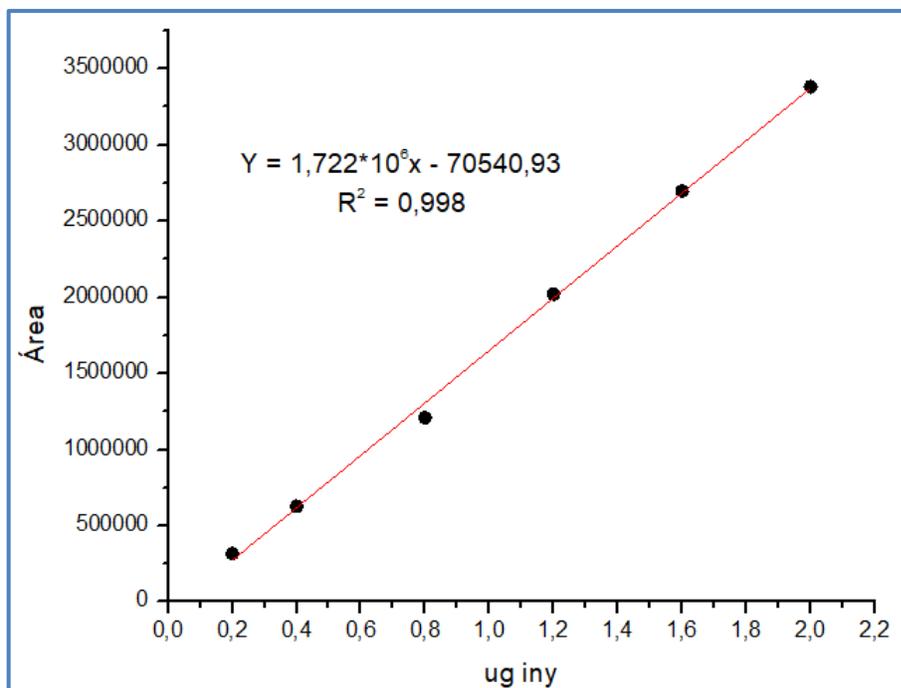
$$\%C = 0,94$$

$$MO (\%) = 1,724 * 0,94 \rightarrow 1,61\%$$

**Resultado promedio del MO (%) para Suelo Alhué = 1,41%**

#### Anexo 4. Curvas de calibración para Atrazina y Trifluralina

##### ➤ Curva de calibración de Atrazina

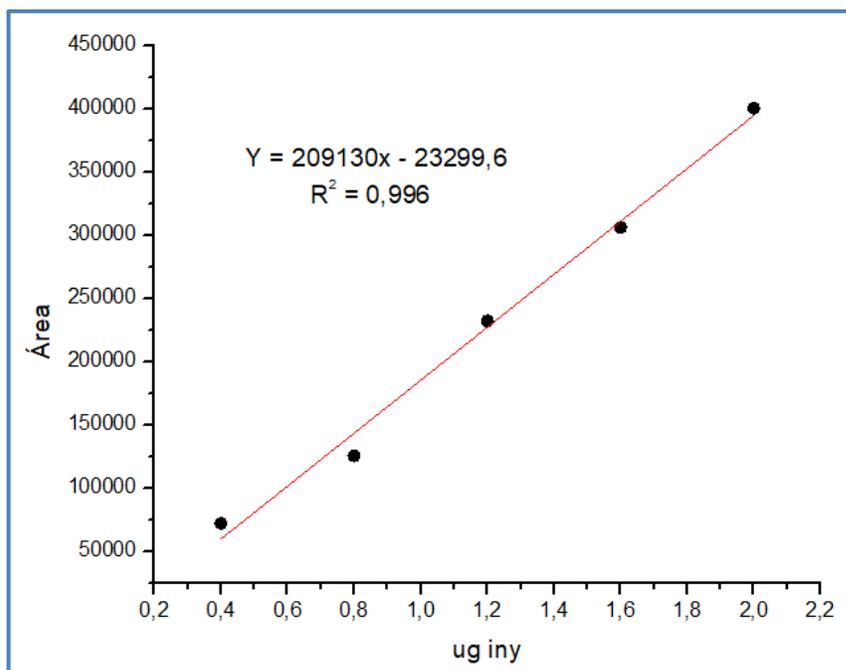


**Figura 43.** Curva de calibración de Atrazina.

**Tabla 30.** Valores de áreas para la curva de calibración de Atrazina.

Concentración [mg L <sup>-1</sup> ]	Área 1 (221,7 nm)	Área 2 (221,7 nm)	Área 3 (221,7 nm)	Promedio	DS
100	3382690	3382599	3382568	3382619	63,41
80	2696898	2696991	2696901	2696930	52,85
60	2021701	2021650	2021503	2021618	102,81
40	1209804	1209928	1209974	1209902	87,93
20	627130	627410	627539	627693	209,09
10	317102	316398	317065	316855	396,20

➤ Curva de calibración de Trifluralina



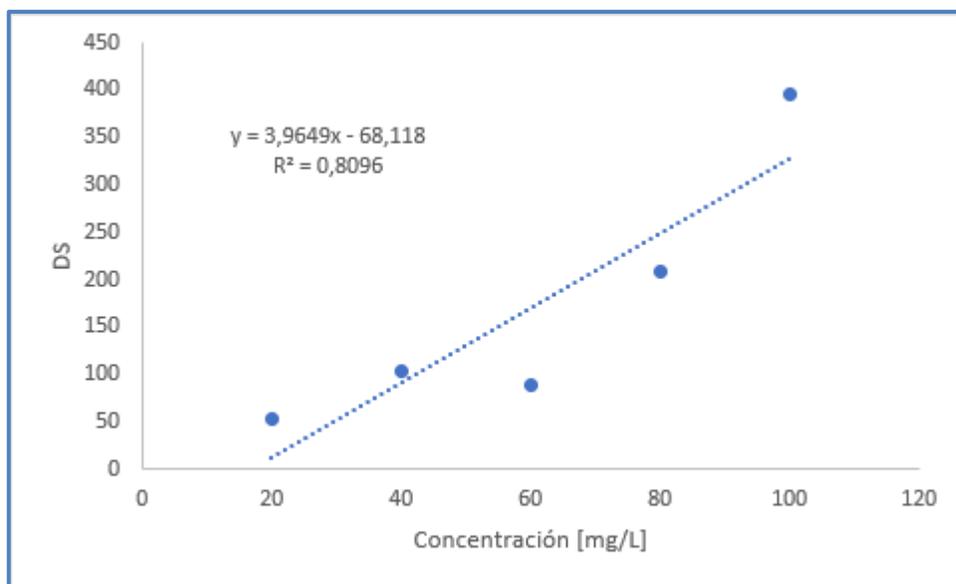
**Figura 44.** Curva de calibración de Trifluralina.

**Tabla 31.** Valores de área para la curva de calibración de Trifluralina.

Concentración [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	Área 1 (273,7 nm)	Área 2 (273,7 nm)	Área 3 (273,7 nm)	Promedio	DS
100	400690	400599	400700	400663	55,65
80	306380	306496	306444	306440	58,10
60	232510	232601	232569	232560	46,16
40	125973	125998	126065	125992	47,57
20	72593	72610	72678	72627	44,98

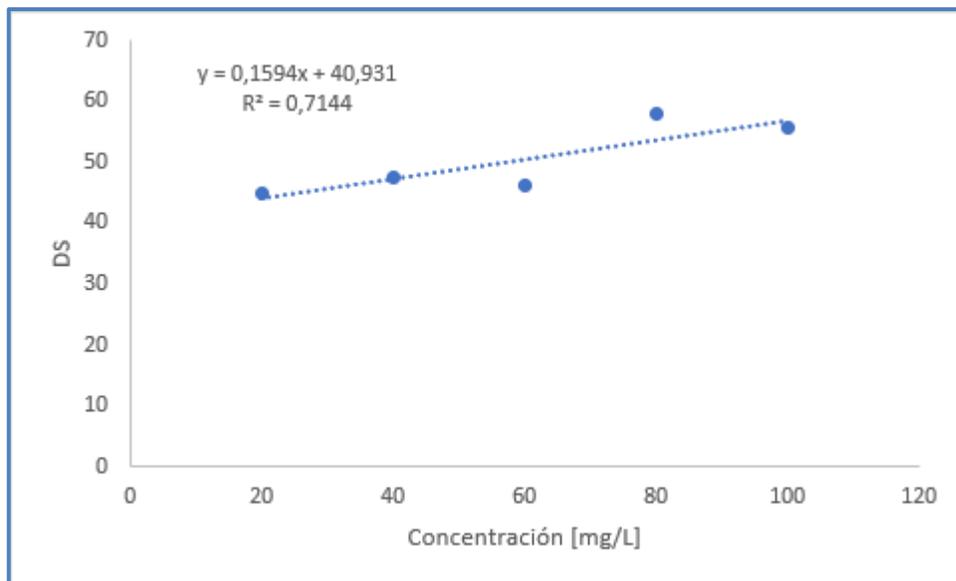
## Anexo 5. Curvas de DS para Atrazina y Trifluralina para la determinación de LD y LC

### ➤ Curva DS para Atrazina



**Figura 45.** Gráfico de DS vs. concentración (mg/L) de Atrazina.

### ➤ Curva DS para Trifluralina



**Figura 46.** Gráfico de DS vs. concentración (mg/L) de Trifluralina.

## Anexo 6. Tiempo de equilibrio

A continuación, los resultados obtenidos de concentración adsorbida en función del tiempo serán entregados mediante tablas para todas las muestras y con un cálculo como modo de ejemplo.

### ➤ Suelo Alhué – Atrazina

**Tabla 32.** Datos experimentales para la determinación del tiempo de equilibrio en Suelo Alhué – Atrazina.

Tiempo (h)	Concentración adsorbida [ $\text{mg g}^{-1}$ ]	Concentración adsorbida [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
3	0,1020	102,0
6	0,2075	207,5
18	0,2953	295,3
24	0,3487	348,7
48	0,3929	392,9
72	0,3880	388,0

- Ejemplo de cálculo para Suelo Alhué – Atrazina a las 72 horas de agitación

Ca (concentración agregada) =  $100 \text{ mg L}^{-1}$

Área promedio = 2050885,5

- Primero se calculan los  $\mu\text{g}$  iny. que posee la solución mediante la extrapolación de la curva

$$C_e (\text{concentración en equilibrio}) = \left( \frac{2050885,5 + 70540,93}{1,722 * 10^6} \right)$$

$$C_e = 1,232 \mu\text{g iny}$$

- Luego, se divide por el loop =  $20 \mu\text{L}$  y se deja en unidades de  $\text{mg L}^{-1}$

$$\frac{1,232 \mu\text{g}}{20 \mu\text{L}} = 0,0616 \frac{\mu\text{g}}{\mu\text{L}} = 0,0616 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} * 1000 \frac{\text{mL}}{\text{L}} = 61,6 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

- Después, se calcula la concentración adsorbida ( $C_s$ ) con la diferencia de concentración agregada y concentración en equilibrio

$$C_s = 100 \text{ mg L}^{-1} - 61,6 \text{ mg L}^{-1} = 38,4 \text{ mg L}^{-1}$$

$$C_s = \left( \frac{38,4 \text{ mg L}^{-1} * 0,01 \text{ L}}{1,0027 \text{ g}} \right) = 0,3880 \text{ mg g}^{-1}$$

$$C_s = 0,3880 \text{ mg g}^{-1} * 1000 \frac{\mu\text{g}}{\text{mg}} = 388,0 \mu\text{g g}^{-1}$$

➤ Suelo Alhué y suelos modificados – Atrazina

**Tabla 33.** Datos experimentales para la determinación del tiempo de equilibrio del Suelo modificado en Atrazina.

	<b>Suelo + Cao 1%</b>	<b>Suelo + Cao 10%</b>	<b>Suelo + Humus 1%</b>	<b>Suelo + Humus 10%</b>	<b>Suelo + Cao/Humus 1%</b>
<b>Tiempo (h)</b>	Cs [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]				
<b>3</b>	100,7	142,4	125,1	167,5	115,8
<b>6</b>	161,6	197,1	175,8	227,4	177,3
<b>18</b>	299,4	330,7	300,1	328,6	293,9
<b>24</b>	385,3	390,9	381,1	395,9	389,7
<b>48</b>	403,4	405,6	395,6	411,6	404,6
<b>72</b>	401,3	418,1	405,4	419,4	385,0

➤ Suelo Alhué y suelos modificados – Trifluralina

**Tabla 34.** Datos experimentales para la determinación del tiempo de equilibrio del Suelo Alhué y Suelo modificado en Trifluralina.

	<b>Suelo Alhué</b>	<b>Suelo- Cao 1%</b>	<b>Suelo- Cao 10%</b>	<b>Suelo- Humus 1%</b>	<b>Suelo- Humus 10%</b>	<b>Suelo- Cao/Humus 1%</b>
<b>Tiempo (h)</b>	Cs [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Cs [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]				
<b>3</b>	9,6	32,5	72,0	118,5	192,1	79,6
<b>6</b>	91,3	77,4	95,5	150,7	220,1	136,7
<b>18</b>	306,2	293,4	347,6	337,7	344,2	413,4
<b>24</b>	392,5	405,9	406,0	414,0	408,3	434,2
<b>48</b>	446,8	427,5	432,6	433,1	426,0	446,2
<b>72</b>	425,4	435,4	432,0	426,9	433,2	442,6

### Anexo 7. Modelo cinético de Elovich

A continuación, los resultados obtenidos de concentración adsorbida experimental y calculada en función del tiempo serán entregados mediante tablas para todas las muestras y con un cálculo como modo de ejemplo.

➤ Suelo Alhué – Atrazina

**Tabla 35.** Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué - Atrazina.

Tiempo (h)	Ln (t)	Cs experimental [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Cs calculado [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
3	1,099	102,0	321,7
6	1,792	207,5	474,4
18	2,890	295,3	716,4
24	3,178	348,7	779,8
48	3,871	392,9	932,5
72	4,277	388,0	1021,8
<b>Promedio</b>		289,1	707,8

- Ejemplo de cálculo para ARE

$$ARE = \left| \frac{\frac{C_{S_{\text{experimental promedio}}} - C_{S_{\text{calculado promedio}}}}{C_{S_{\text{calculado promedio}}}}}{N^{\circ} \text{ de puntos considerados}} \right| * 100\%$$

$$ARE = \left| \frac{\frac{289,1 - 707,8}{707,8}}{6} \right| * 100\%$$

$$ARE = 9,86\%$$

➤ Suelo Alhué + Caolinita 1% – Atrazina

**Tabla 36.** Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Caolinita 1% - Atrazina.

Tiempo (h)	Ln (t)	Cs experimental [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Cs calculado [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
3	1,099	100,7	328,7
6	1,792	161,6	500,5
18	2,890	299,4	772,8
24	3,178	385,3	844,1
48	3,871	403,4	1015,9
72	4,277	401,3	1116,4
<b>Promedio</b>		291,9	763,2

➤ Suelo Alhué + Caolinita 10% – Atrazina

**Tabla 37.** Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Caolinita 10% - Atrazina.

Tiempo (h)	Ln (t)	Cs experimental [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Cs calculado [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
3	1,099	142,4	347,0
6	1,792	197,1	500,8
18	2,890	330,7	744,6
24	3,178	390,9	808,4
48	3,871	405,6	962,2
72	4,277	418,1	1052,1
<b>Promedio</b>		311,1	735,9

➤ Suelo Alhué + Humus 1% – Atrazina

**Tabla 38.** Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Humus 1% - Atrazina.

Tiempo (h)	Ln (t)	Cs experimental [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Cs calculado [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
3	1,099	125,1	330,8
6	1,792	175,8	488,1
18	2,890	300,1	737,5
24	3,178	381,1	802,8
48	3,871	395,6	960,1
72	4,277	405,4	1052,1
<b>Promedio</b>		297,2	728,6

➤ Suelo Alhué + Humus 10% – Atrazina

**Tabla 39.** Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Humus 10% - Atrazina.

Tiempo (h)	Ln (t)	Cs experimental [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Cs calculado [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
3	1,099	167,5	354,8
6	1,792	227,4	493,7
18	2,890	328,6	713,8
24	3,178	395,9	771,5
48	3,871	411,6	910,4
72	4,277	419,4	991,6
<b>Promedio</b>		325,1	706,0

➤ Suelo Alhué + Caolinita 1% + Humus 1% – Atrazina

**Tabla 40.** Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Caolinita 1% + Humus 1% - Atrazina.

Tiempo (h)	Ln (t)	Cs experimental [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Cs calculado [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
3	1,099	115,8	328,2
6	1,792	177,3	486,5
18	2,890	293,9	737,4
24	3,178	389,7	803,1
48	3,871	404,6	961,3
72	4,277	385,0	1053,9
<b>Promedio</b>		294,4	728,4

➤ Suelo Alhué - Trifluralina

**Tabla 41.** Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué - Trifluralina.

Tiempo (h)	Ln (t)	Cs experimental [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Cs calculado [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
3	1,099	9,6	330,4
6	1,792	91,3	527,5
18	2,890	306,2	956,2
24	3,178	392,5	1056,7
48	3,871	446,8	1298,8
72	4,277	425,4	1440,4
<b>Promedio</b>		278,6	935,0

➤ Suelo Alhué + Caolinita 1% - Trifluralina

**Tabla 42.** Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué - Trifluralina.

Tiempo (h)	Ln (t)	Cs experimental [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Cs calculado [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
3	1,099	32,5	328,7
6	1,792	77,4	562,6
18	2,890	293,4	933,2
24	3,178	405,9	1030,2
48	3,871	427,5	1264,1
72	4,277	435,4	1400,9
<b>Promedio</b>		278,7	920,0

➤ Suelo Alhué + Caolinita 10% - Trifluralina

**Tabla 43.** Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Caolinita 10% - Trifluralina.

Tiempo (h)	Ln (t)	Cs experimental [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Cs calculado [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
3	1,099	72,0	343,9
6	1,792	95,5	560,0
18	2,890	347,6	902,7
24	3,178	406,0	992,4
48	3,871	432,6	1208,6
72	4,277	432,0	1335,1
<b>Promedio</b>		297,6	890,5

➤ Suelo Alhué + Humus 1% - Trifluralina

**Tabla 44.** Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Humus 1% - Trifluralina.

Tiempo (h)	Ln (t)	Cs experimental [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Cs calculado [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
3	1,099	118,5	352,9
6	1,792	150,7	537,0
18	2,890	337,7	828,8
24	3,178	414,0	905,2
48	3,871	433,1	1089,3
72	4,277	426,9	1197,1
<b>Promedio</b>		313,5	818,4

➤ Suelo Alhué + Humus 10% - Trifluralina

**Tabla 45.** Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Humus 10% - Trifluralina.

Tiempo (h)	Ln (t)	Cs experimental [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]	Cs calculado [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ]
3	1,099	192,1	366,9
6	1,792	220,1	505,1
18	2,890	344,2	724,1
24	3,178	408,3	781,5
48	3,871	426,0	919,7
72	4,277	433,2	1000,5
<b>Promedio</b>		337,3	716,3

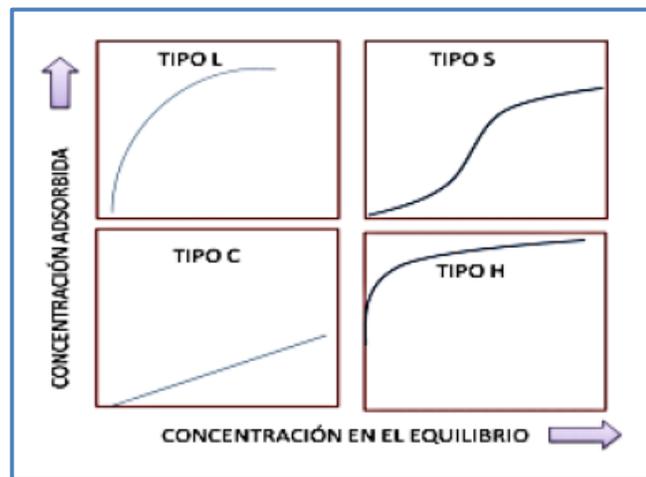
➤ Suelo Alhué + Caolinita 1% + Humus 1% - Trifluralina

**Tabla 46.** Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich a Suelo Alhué + Caolinita 1% + Humus 1% - Trifluralina.

<b>Tiempo (h)</b>	<b>Ln (t)</b>	<b>Cs experimental [<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>]</b>	<b>Cs calculado [<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>]</b>
<b>3</b>	1,099	79,6	375,2
<b>6</b>	1,792	136,7	594,7
<b>18</b>	2,890	413,4	942,5
<b>24</b>	3,178	434,2	1033,6
<b>48</b>	3,871	446,2	1253,1
<b>72</b>	4,277	442,6	1381,5
<b>Promedio</b>		325,5	930,1

## Anexo 8. Isotermas de adsorción

Como se mencionó anteriormente, el proceso de adsorción se describe mediante curvas denominadas “isotermas de adsorción”, las cuales son representaciones de la concentración adsorbida ( $C_s$ ) en función de la concentración en equilibrio ( $C_e$ ) a una determinada temperatura. Estas isotermas de adsorción pueden ser clasificadas en cuatro tipos diferentes, dependiendo de la pendiente del tramo inicial de la curva (Giles y col, 1960). En la Figura 47, se muestran los cuatro diferentes tipos de isotermas de adsorción y su descripción característica.



**Figura 47.** Representación de las cuatro isotermas de adsorción.

### ➤ Isotermas tipo C

Estas isotermas resultan de los casos en que el soluto penetra en la fase sólida más rápidamente que el disolvente. Se caracterizan por un reparto constante del soluto entre la disolución y el adsorbente, hasta el máximo valor que se pueda llegar.

### ➤ Isotermas tipo H

Son isotermas poco comunes y representan un caso especial de las Isotermas tipo L. Estas se observan cuando hay una afinidad muy elevada entre el soluto y la superficie adsorbente que, a bajas concentraciones de soluto, todo o prácticamente todo, queda adsorbido en la superficie. La parte inicial de la isoterma es, por esta razón, vertical. Es

poco habitual y suele darse para adsorbatos de elevado peso molecular como micelas iónicas o especies poliméricas.

➤ **Isotermas tipo L**

Son la más conocidas y muchas veces se les llaman isotermas normal o de Langmuir, esta última por seguir su ecuación de adsorción. Representan una alta afinidad relativa entre el soluto y el adsorbente en la fase inicial de la curva. Mientras los sitios específicos de adsorción van siendo ocupados, le resulta más difícil al soluto encontrar un lugar libre para adsorberse. Estas isotermas indican:

- i. Múltiples interacciones entre el soluto y el adsorbente
- ii. Fuerte atracción molecular entre las moléculas de soluto
- iii. Poca competencia entre el soluto y el disolvente por los sitios de adsorción

➤ **Isotermas tipo S**

Estas isotermas son típicas de adsorbentes con una alta afinidad por el disolvente. La dirección inicial de la curvatura indica que la adsorción se ve facilitada a medida que aumenta la concentración del plaguicida. Estas isotermas indican:

- i. Una interacción específica entre el soluto y el adsorbente
- ii. Una atracción intermolecular moderada
- iii. Competencia entre el soluto, el disolvente y las moléculas adsorbidas por los sitios específicos de adsorción.

➤ Suelo Alhué – Atrazina / Trifluralina

**Tabla 47.** Datos experimentales para la curva de adsorción para Suelo Alhué.

Atrazina			Trifluralina		
Ca [mg L <sup>-1</sup> ]	Ce [mg L <sup>-1</sup> ]	Cs [μg g <sup>-1</sup> ]	Ca [mg L <sup>-1</sup> ]	Ce [mg L <sup>-1</sup> ]	Cs [μg g <sup>-1</sup> ]
0	0	0	0	0	0
10	9,95	0,45	10	-	-
20	17,01	30	20	18,81	12
30	22,09	78	30	28,43	16
40	27,69	122	40	38,05	19
50	33,92	159	50	47,69	23
60	39,25	205	60	56,89	31
70	46,22	233	70	65,39	46
80	50,69	290	80	74,93	51
90	58,01	320	90	84,65	53
100	66,77	331	100	94,23	58

- Ejemplo de cálculo para Suelo Alhué – Atrazina

Ca (concentración agregada) = 100 mg L<sup>-1</sup>

Área promedio = 2228954

- Primero se calculan los μg iny. que posee la solución mediante la extrapolación de la curva

$$C_e \text{ (concentración en equilibrio)} = \left( \frac{2228954 + 70540,93}{1,722 * 10^6} \right)$$

$$C_e = 1,335 \mu\text{g iny}$$

- Luego, se divide por el loop = 20 μL y se deja en unidades de mg L<sup>-1</sup>

$$\frac{1,335 \mu\text{g}}{20 \mu\text{L}} = 0,06677 \frac{\mu\text{g}}{\mu\text{L}} = 0,06677 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} * 1000 \frac{\text{mL}}{\text{L}} = 66,77 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

- Después, se calcula la concentración adsorbida (Cs) con la diferencia de concentración agregada y concentración en equilibrio

$$C_s = 100 \text{ mg L}^{-1} - 66,77 \text{ mg L}^{-1} = 33,23 \text{ mg L}^{-1}$$

$$C_s = \left( \frac{33,23 \text{ mg L}^{-1} * 0,01 \text{ L}}{1,0031 \text{ g}} \right) = 0,331 \text{ mg g}^{-1}$$

$$C_s = 0,331 \text{ mg g}^{-1} * 1000 \frac{\mu\text{g}}{\text{mg}} = 331 \mu\text{g g}^{-1}$$

➤ Suelo Alhué + Caolinita 1% - Atrazina / Trifluralina

**Tabla 48.** Datos experimentales para la curva de adsorción para Suelo Alhué + Caolinita 1%.

<b>Atrazina</b>			<b>Trifluralina</b>		
<b>Ca [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ce [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Cs [μg g<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ca [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ce [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Cs [μg g<sup>-1</sup>]</b>
0	0	0	0	0	0
10	10,65	-6,5	10	-	-
20	17,12	28	20	19,42	6
30	22,33	76	30	29,17	8
40	29,14	106	40	38,66	13
50	34,67	152	50	47,92	21
60	40,72	191	60	57,29	27
70	45,90	238	70	65,35	47
80	51,67	279	80	74,42	56
90	59,96	327	90	83,81	62
100	56,37	363	100	93,31	67

➤ Suelo Alhué + Caolinita 10% - Atrazina / Trifluralina

**Tabla 49.** Datos experimentales para la curva de adsorción para Suelo Alhué + Caolinita 10%.

<b>Atrazina</b>			<b>Trifluralina</b>		
<b>Ca [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ce [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Cs [μg g<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ca [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ce [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Cs [μg g<sup>-1</sup>]</b>
0	0	0	0	0	0
10	11,84	-18,1	10	-	-
20	17,15	28	20	19,22	7
30	21,60	83	30	29,18	8
40	28,19	117	40	39,07	9
50	35,75	140	50	48,79	12
60	41,06	186	60	57,96	20
70	47,42	223	70	67,53	25
80	50,72	291	80	76,10	39
90	55,60	339	90	84,05	59
100	59,47	398	100	92,64	74

➤ Suelo Alhué + Humus 1% - Atrazina / Trifluralina

**Tabla 50.** Datos experimentales para la curva de adsorción para Suelo Alhué + Humus 1%.

<b>Atrazina</b>			<b>Trifluralina</b>		
<b>Ca [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ce [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Cs [μg g<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ca [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ce [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Cs [μg g<sup>-1</sup>]</b>
0	0	0	0	0	0
10	10,85	-8,3	10	-	-
20	17,01	30	20	17,65	23
30	20,98	90	30	27,11	28
40	26,45	135	40	36,96	30
50	33,13	168	50	46,87	31
60	39,53	200	60	54,41	35
70	46,62	231	70	66,09	39
80	51,28	281	80	75,51	44
90	56,27	333	90	84,62	53
100	62,56	374	100	93,83	61

➤ Suelo Alhué + Humus 10% - Atrazina / Trifluralina

**Tabla 51.** Datos experimentales para la curva de adsorción para Suelo Alhué + Humus 10%.

<b>Atrazina</b>			<b>Trifluralina</b>		
<b>Ca [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ce [ug mL<sup>-1</sup>]</b>	<b>Cs [μg g<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ca [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ce [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Cs [μg g<sup>-1</sup>]</b>
0	0	0	0	0	0
10	6,41	36	10	-	-
20	12,77	73	20	18,94	10
30	16,64	134	30	28,82	11
40	22,21	179	40	38,40	15
50	28,91	212	50	47,72	22
60	35,46	247	60	57,03	29
70	42,31	275	70	66,05	39
80	47,31	326	80	75,12	48
90	52,11	376	90	84,16	58
100	58,42	410	100	93,03	69

➤ Suelo Alhué + Caolinita 1% + Humus 1% - Atrazina / Trifluralina

**Tabla 52.** Datos experimentales para la curva de adsorción para Suelo Alhué + Cao/Humus 1%.

<b>Atrazina</b>			<b>Trifluralina</b>		
<b>Ca [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ce [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Cs [μg g<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ca [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ce [mg L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Cs [μg g<sup>-1</sup>]</b>
0	0	0	0	0	0
10	6,97	30	10	-	-
20	14,84	52	20	18,22	17
30	22,97	70	30	27,45	25
40	29,87	101	40	36,71	32
50	34,07	159	50	46,42	35
60	39,83	202	60	55,96	40
70	47,61	224	70	65,45	45
80	55,33	247	80	75,00	49
90	60,34	297	90	84,42	55
100	66,10	339	100	92,88	71

## Anexo 9. Modelo de Freundlich

### ➤ Suelo Alhué - Atrazina / Trifluralina

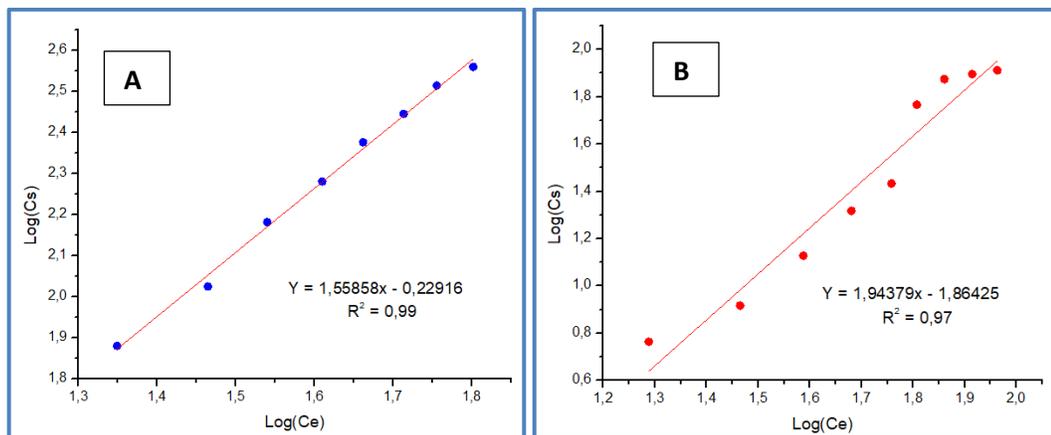
**Tabla 53.** Valores de Log(Ce) y Log(Cs) para la isoterma de Freundlich en Suelo Alhué.

Atrazina			Trifluralina		
Ca [mg L <sup>-1</sup> ]	Log (Ce)	Log (Cs)	Ca [mg L <sup>-1</sup> ]	Log (Ce)	Log (Cs)
0	0	0	0	0	0
10	-	-	10	-	-
20	1,23	1,48	20	1,27	1,07
30	1,34	1,89	30	1,45	1,20
40	1,44	2,09	40	1,58	1,29
50	1,53	2,20	50	1,68	1,36
60	1,59	2,31	60	1,76	1,49
70	1,66	2,37	70	1,81	1,73
80	1,70	2,46	80	1,87	1,80
90	1,76	2,51	90	1,92	1,82
100	1,82	2,52	100	1,97	1,84

### ➤ Suelo Alhué + Caolinita 1% - Atrazina / Trifluralina

**Tabla 54.** Valores de Log(Ce) y Log(Cs) para la isoterma de Freundlich en Suelo Alhué + Caolinita 1%.

Atrazina			Trifluralina		
Ca [mg L <sup>-1</sup> ]	Log (Ce)	Log (Cs)	Ca [mg L <sup>-1</sup> ]	Log (Ce)	Log (Cs)
0	0	0	0	0	0
10	-	-	10	-	-
20	-	-	20	1,29	0,76
30	1,35	1,88	30	1,46	0,92
40	1,46	2,03	40	1,59	1,13
50	1,54	2,18	50	1,68	1,32
60	1,61	2,28	60	1,76	1,43
70	1,66	2,38	70	1,81	1,77
80	1,71	2,45	80	1,86	1,87
90	1,76	2,51	90	1,91	1,90
100	1,80	2,56	100	1,96	1,91

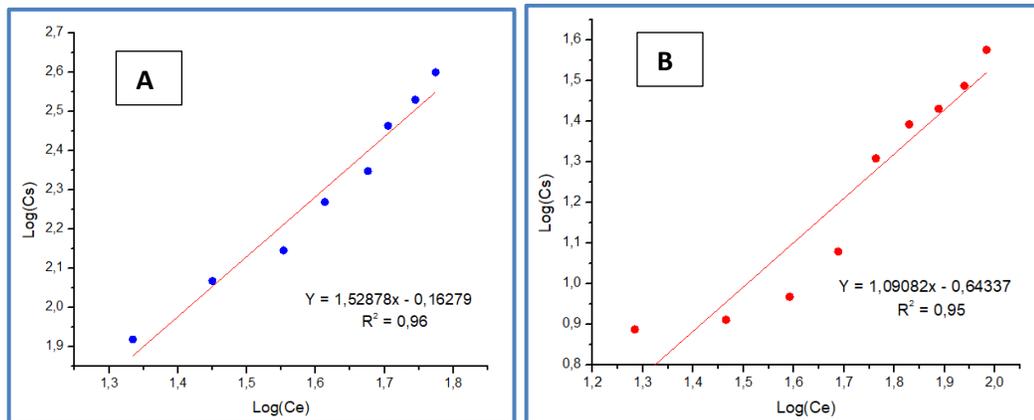


**Figura 48.** Isoterma de adsorción utilizando el modelo de Freundlich para Suelo + Caolinita 1% en (A) Atrazina; (B) Trifluralina.

➤ Suelo Alhué + Caolinita 10% - Atrazina / Trifluralina

**Tabla 55.** Valores de Log(Ce) y Log(Cs) para la isoterma de Freundlich en Suelo Alhué + Caolinita 10%.

Atrazina			Trifluralina		
Ca [mg L <sup>-1</sup> ]	Log (Ce)	Log (Cs)	Ca [mg L <sup>-1</sup> ]	Log (Ce)	Log (Cs)
0	0	0	0	0	0
10	-	-	10	-	-
20	-	-	20	1,28	0,89
30	1,33	1,92	30	1,47	0,91
40	1,45	2,07	40	1,59	0,97
50	1,55	2,15	50	1,69	1,08
60	1,61	2,27	60	1,76	1,31
70	1,68	2,35	70	1,83	1,39
80	1,71	2,46	80	1,89	1,43
90	1,75	2,53	90	1,94	1,49
100	1,77	2,60	100	1,98	1,58

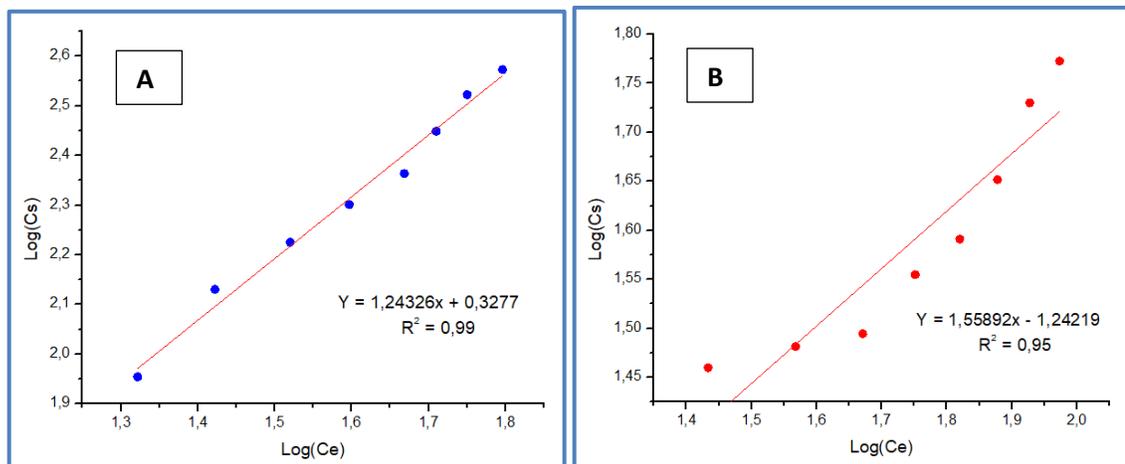


**Figura 49.** Isoterma de adsorción utilizando el modelo de Freundlich para Suelo + Caolinita 10% en (A) Atrazina; (B) Trifluralina.

➤ Suelo Alhué + Humus 1% - Atrazina / Trifluralina

**Tabla 56.** Valores de Log(Ce) y Log(Cs) para la isoterma de Freundlich en Suelo Alhué + Humus 1%.

Atrazina			Trifluralina		
Ca [mg L <sup>-1</sup> ]	Log (Ce)	Log (Cs)	Ca [mg L <sup>-1</sup> ]	Log (Ce)	Log (Cs)
0	0	0	0	0	0
10	-	-	10	-	-
20	-	-	20	-	-
30	1,32	1,95	30	1,43	1,46
40	1,42	2,13	40	1,57	1,48
50	1,52	2,23	50	1,67	1,49
60	1,60	2,30	60	1,75	1,55
70	1,67	2,36	70	1,82	1,59
80	1,71	2,45	80	1,88	1,65
90	1,75	2,52	90	1,93	1,73
100	1,80	2,57	100	1,97	1,77

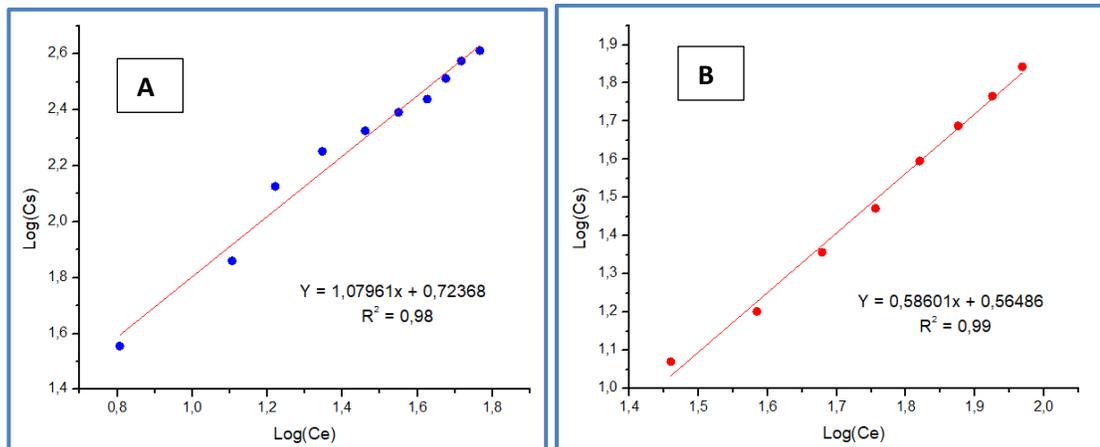


**Figura 50.** Isoterma de adsorción utilizando el modelo de Freundlich para Suelo + Humus 1% en (A) Atrazina; (B) Trifluralina.

➤ Suelo Alhué + Humus 10% - Atrazina / Trifluralina

**Tabla 57.** Valores de Log(Ce) y Log(Cs) para la isoterma de Freundlich en Suelo Alhué + Humus 10%.

Atrazina			Trifluralina		
Ca [mg L <sup>-1</sup> ]	Log (Ce)	Log (Cs)	Ca [mg L <sup>-1</sup> ]	Log (Ce)	Log (Cs)
0	0	0	0	0	0
10	0,81	1,56	10	-	-
20	1,11	1,86	20	-	-
30	1,22	2,13	30	1,46	1,07
40	1,35	2,25	40	1,58	1,20
50	1,46	2,33	50	1,68	1,36
60	1,55	2,39	60	1,76	1,47
70	1,62	2,44	70	1,82	1,60
80	1,67	2,51	80	1,88	1,69
90	1,72	2,58	90	1,93	1,77
100	1,77	2,61	100	1,97	1,84

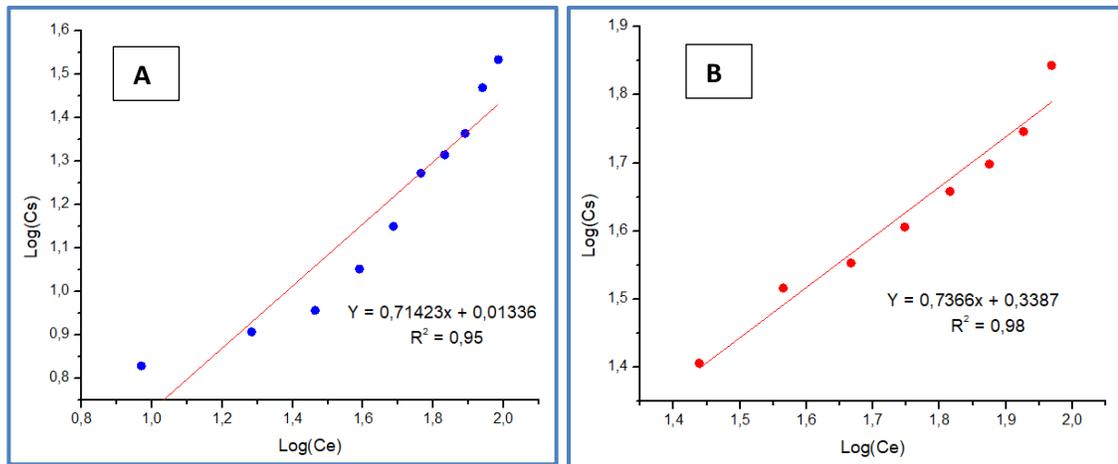


**Figura 51.** Isoterma de adsorción utilizando el modelo de Freundlich para Suelo + Humus 10% en (A) Atrazina; (B) Trifluralina.

➤ Suelo Alhué + Caolinita 1% + Humus 1% - Atrazina / Trifluralina

**Tabla 58.** Valores de Log(Ce) y Log(Cs) para la isoterma de Freundlich en Suelo Alhué + Cao/Humus 1%.

Atrazina			Trifluralina		
Ca [mg L <sup>-1</sup> ]	Log (Ce)	Log (Cs)	Ca [mg L <sup>-1</sup> ]	Log (Ce)	Log (Cs)
0	0	0	0	0	0
10	0,97	0,83	10	-	-
20	1,28	0,91	20	-	-
30	1,46	0,96	30	1,44	1,41
40	1,59	1,05	40	1,56	1,52
50	1,69	1,15	50	1,67	1,55
60	1,76	1,27	60	1,75	1,61
70	1,83	1,31	70	1,82	1,66
80	1,89	1,36	80	1,88	1,70
90	1,94	1,47	90	1,93	1,75
100	1,98	1,53	100	1,97	1,84



**Figura 52.** Isoterma de adsorción utilizando el modelo de Freundlich para Suelo + Cao/Humus 1% en (A) Atrazina; (B) Trifluralina.

## Anexo 10. Persistencia

### ➤ Suelo Alhué

**Tabla 59.** Valores de % Atrazina y % Trifluralina, en conjunto con sus respectivos Ln (Ce) para Suelo Alhué.

Tiempo (h)	% Atrazina	Ln (Ce)	% Trifluralina	Ln (Ce)
0	21,62	3,77	50,31	4,61
3	21,10	3,74	47,99	4,56
6	20,57	3,72	48,22	4,57
9	20,86	3,73	44,35	4,49
16	21,03	3,74	41,45	4,42
24	21,36	3,75	41,64	4,42
48	21,19	3,75	40,21	4,39
72	21,20	3,75	24,45	3,89
96	19,29	3,65	21,61	3,77
168	19,25	3,65	18,77	3,63
336	20,04	3,69	18,11	3,59
504	19,21	3,65	17,04	3,53
672	19,26	3,65	11,50	3,14
840	16,43	3,49	0	-
1008	14,55	3,37	0	-

- Ejemplo de cálculo de Atrazina en Suelo Alhué al tiempo de 3 (h):

Área promedio → 656270

- Primero se calculan los  $\mu\text{g iny}$

$$C_e = \left( \frac{70540,93 + 656270}{1,722 * 10^6} \right)$$

$$C_e = 0,422 \mu\text{g iny}$$

- Luego, se divide por el loop = 20  $\mu\text{L}$  y se deja en unidades de  $\text{mg L}^{-1}$

$$\frac{0,422 \mu\text{g}}{20 \mu\text{L}} = 0,0211 \frac{\mu\text{g}}{\mu\text{L}} = 0,0211 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} * 1000 \frac{\text{mL}}{\text{L}} = 21,10 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

- Después se calcula el % del compuesto

$$\% \text{ Atrazina} = \frac{21,10 * 100}{100}$$

$$\% \text{ Atrazina} = 21,10\%$$

- Posteriormente, se calcula el Ln (Ce)

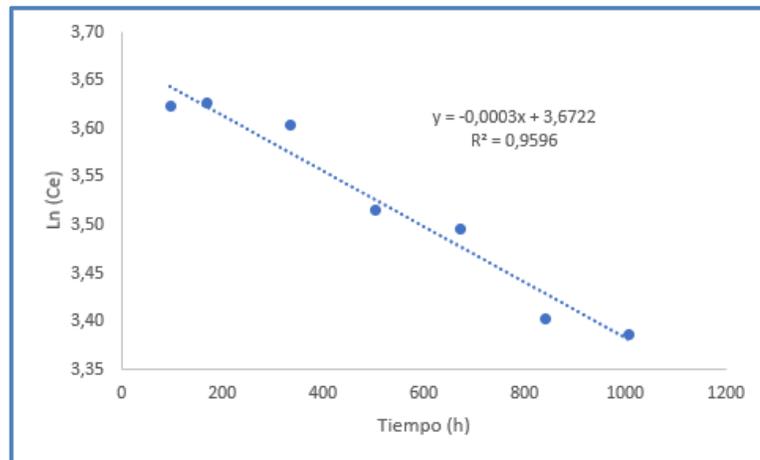
$$C_e (mg) = \frac{21,10 \text{ mg L}^{-1} * 10}{1000} = 0,211 \text{ mg}$$

$$C_e (mg Kg^{-1}) = \left( \frac{0,211 \text{ mg}}{5,000 \text{ g}} \right) * 1000$$

\*5,000 g corresponde a la masa del suelo en g utilizada

$$C_e = 42,2 \text{ mg Kg}^{-1} \rightarrow \text{Ln}(C_e) = 3,74$$

Para el cálculo de la vida media se utilizaron los siguientes tipos de gráficos, donde se utilizó los tiempos obtenidos en la etapa lenta (persistencia).



**Figura 53.** Tiempo (h) vs. Ln (Ce) para Atrazina en Suelo + Humus 1%.

- Ejemplo de cálculo del tiempo de vida media de Atrazina en Suelo + Humus 1%:

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}(2)}{0,0003}$$

$$t_{1/2} = 2310,49 \text{ h} \rightarrow 96,27 \text{ días}$$

- Ejemplo de cálculo del índice de GUS de Atrazina en Suelo + Humus 1%

$$GUS = (4 - (\text{Log}(K_{oc})) * \text{Log}(t_{1/2}))$$

$$GUS = (4 - 2,40) * 1,98$$

$$GUS = 3,17$$

**Tabla 60.** Valores de % Atrazina y % Trifluralina, en conjunto con sus respectivos Ln (Ce) para Suelo + Caolinita 1%.

Tiempo (h)	% Atrazina	Ln (Ce)	% Trifluralina	Ln (Ce)
0	20,89	3,73	59,52	4,78
3	20,32	3,70	56,67	4,73
6	19,70	3,67	50,06	4,61
9	20,15	3,70	48,11	4,57
16	19,65	3,67	47,04	4,54
24	19,75	3,68	43,52	4,47
48	19,09	3,64	39,74	4,38
72	17,77	3,57	35,14	4,25
96	19,31	3,65	32,50	4,17
168	17,65	3,56	21,70	3,77
336	17,70	3,57	13,71	3,31
504	17,69	3,57	14,79	3,39
672	17,66	3,56	13,76	3,31
840	17,47	3,55	12,23	3,20
1008	15,24	3,42	0	-

**Tabla 61.** Valores de % Atrazina y % Trifluralina, en conjunto con sus respectivos Ln (Ce) para Suelo + Caolinita 10%.

Tiempo (h)	% Atrazina	Ln (Ce)	% Trifluralina	Ln (Ce)
0	25,22	3,92	65,60	4,88
3	24,40	3,89	62,39	4,83
6	24,78	3,90	57,14	4,74
9	24,03	3,87	46,77	4,54
16	24,26	3,88	37,92	4,33
24	23,16	3,84	35,79	4,27
48	18,64	3,62	32,32	4,17
72	18,01	3,58	30,80	4,12
96	18,37	3,60	27,77	4,02
168	18,34	3,60	25,83	3,94
336	17,47	3,55	22,60	3,81
504	17,35	3,55	20,28	3,70
672	18,26	3,60	20,84	3,73
840	17,01	3,53	15,61	3,44
1008	15,91	3,46	15,12	3,41

**Tabla 62.** Valores de % Atrazina y % Trifluralina, en conjunto con sus respectivos Ln (Ce) para Suelo + Humus 1%.

Tiempo (h)	% Atrazina	Ln (Ce)	% Trifluralina	Ln (Ce)
0	22,15	3,79	59,92	4,79
3	21,80	3,78	56,36	4,72
6	21,21	3,75	54,77	4,70
9	20,62	3,72	51,74	4,64
16	20,20	3,70	52,28	4,65
24	18,05	3,59	44,13	4,48
48	18,30	3,60	26,13	3,96
72	18,68	3,62	23,30	3,84
96	18,73	3,62	19,69	3,67
168	18,81	3,63	18,50	3,61
336	18,37	3,60	15,33	3,42
504	16,83	3,52	11,96	3,17
672	16,50	3,50	10,98	3,09
840	15,03	3,40	8,72	2,86
1008	14,79	3,39	9,12	2,90

**Tabla 63.** Valores de % Atrazina y % Trifluralina, en conjunto con sus respectivos Ln (Ce) para Suelo + Humus 10%.

Tiempo (h)	% Atrazina	Ln (Ce)	% Trifluralina	Ln (Ce)
0	23,60	3,85	62,64	4,83
3	23,50	3,85	56,55	4,73
6	23,30	3,84	55,04	4,70
9	23,13	3,83	54,54	4,69
16	22,35	3,80	51,10	4,63
24	21,84	3,78	47,36	4,55
48	20,86	3,73	25,72	3,94
72	19,97	3,69	24,62	3,90
96	19,12	3,64	24,41	3,89
168	18,91	3,63	21,10	3,74
336	18,88	3,63	18,04	3,59
504	18,49	3,61	17,44	3,55
672	17,29	3,54	16,29	3,48
840	17,37	3,55	12,78	3,24
1008	16,56	3,50	11,50	3,14

**Tabla 64.** Valores de % Atrazina y % Trifluralina, en conjunto con sus respectivos Ln (Ce) para Suelo + Cao/Humus 1%.

<b>Tiempo (h)</b>	<b>% Atrazina</b>	<b>Ln (Ce)</b>	<b>% Trifluralina</b>	<b>Ln (Ce)</b>
0	21,27	3,75	56,19	4,72
3	21,20	3,75	52,36	4,65
6	21,14	3,74	51,17	4,63
9	21,06	3,74	47,56	4,56
16	21,02	3,74	45,61	4,51
24	20,93	3,73	43,34	4,46
48	20,74	3,73	26,99	3,99
72	20,64	3,72	24,17	3,88
96	18,96	3,64	24,37	3,89
168	19,26	3,65	21,26	3,75
336	19,31	3,65	17,08	3,53
504	18,85	3,63	14,46	3,36
672	17,26	3,54	11,69	3,15
840	16,08	3,47	10,12	3,01
1008	16,23	3,48	9,10	2,90