



UNIVERSIDAD DE CHILE -FACULTAD DE CIENCIAS – ESCUELA DE PREGRADO

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DINÁMICA DE UN HERBICIDA NATURAL Y UN HERBICIDA SINTÉTICO EN SUELOS CHILENOS

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

QUÍMICA AMBIENTAL

ISIDORA PATRICIA MORA LÓPEZ

Director de Seminario de Título: M. Cs. Sylvia V. Copaja C.
Co- Director de Seminario de Título: M. Cs. Héctor R. Bravo V.

Octubre 2017
Santiago-Chile

ESCUELA DE PREGRADO – FACULTAD DE CIENCIAS – UNIVERSIDAD DE CHILE



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el o (la) candidato (a):

ISIDORA PATRICIA MORA LÓPEZ

**“ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DINÁMICA DE UN HERBICIDA NATURAL
Y UN HERBICIDA SINTÉTICO EN SUELOS CHILENOS”**

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.

Directora Seminario de Título

M. Cs. Héctor R. Bravo V.

Co-Director Seminario de Título

Comisión Revisora y Evaluadora

Dr. Antonio Galdamez

Presidente

Dra. Marcia Cazanga

Corrector

Santiago de Chile, Octubre 2017

DEDICATORIA

Dedicado con todo mi cariño y amor a mis papás Patricio Mora y Viviana López, quienes siempre han creído en mí y me han apoyado en cada paso que he dado en esta vida. Ellos me enseñaron que con perseverancia todos los sueños se pueden cumplir.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi familia por haberme brindado cada día su amor y comprensión. Agradecer a mis padres Viviana y Patricio, a mis hermanos Johanna, David, Tomás y Cristobal, a mis sobrinos Antonia, Keila, Emiliano y Rafaela quienes siempre me han amado incondicionalmente y han sido el apoyo fundamental para ser quien soy.

Agradecer al Laboratorio de Química Organica y Ambiental, especialmente a los profesores Sylvia Copaja y Hector Bravo por haberme recibido y siempre estar dispuestos a resolver todas mis dudas...que fueron muchas.

A mis compañeros de laboratorio Carolina, Francisco, Gigi, Camila y Danitza, quienes hicieron que este camino fuera alegre y lleno de risas. Siempre me entregaron palabras de aliento cuando más las necesite y me ayudaron a superar los diversos momentos de estrés.

A mis amigas de las Universidad Génesis y Camila, empezamos esta etapa juntas desde el primerísimo día y por fin se esta cerrando este ciclo, lleno de momentos alegres y risas.

A mis amigos Bastian, Camille, Camila y Barbara quienes siempre han sido incondicionales y a pesar de no vernos tanto como quisiéramos siempre estuvimos el uno para el otro. Sin su amistad mis años escolares no habrían sido tan buenos como los recuerdo.

Finalmente agradecer a Nicolás mi compañero durante estos últimos años, quien ha estado siempre que lo he necesitado y ha sabido sacarme una sonrisa con sus locuras. Sus palabras de aliento siempre me ayudaron a ver el lado positivo de las cosas y su amor durante todos estos años ha sido incondicional.

INDICE DE CONTENIDOS

INDICE DE FIGURAS	vii
INDICE DE TABLAS	ix
RESUMEN	x
ABSTRACT.....	xii
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes Generales.....	1
1.2 Antecedentes Específicos	5
1.2.1 Herbicidas.....	5
1.2.2 Atrazina	6
1.3 Alelopatía.....	8
1.3.1 2 – Benzoxazolinona (BOA).....	9
1.4 Dinámica de los plaguicidas en el suelo.....	11
1.4.1 Adsorción – Desorción de los plaguicidas en el suelo.....	13
1.4.2 Persistencia.....	17
1.4.3 Lixiviación.....	19
1.5 Objetivo general.....	22
1.6 Objetivos específicos	22
II. MATERIALES Y MÉTODOS	23
2.1 Muestras de Suelos	23
2.1.1 Suelo Alhué	23
2.1.2 Suelo Chicauma	24
2.2 Preparación de Material	26
2.2.1 Lavado de Material	26
2.3 Caracterización fisicoquímica de los suelos en estudio.....	26
2.3.1 Textura	27
2.3.2 Humedad y factor de humedad.....	28
2.3.3 Determinación del pH y Conductividad Eléctrica.....	29
2.3.4 Determinación de Carbono Orgánico fácilmente Oxidable por volumetría. Método de Walkley y Black.	29
2.3.5 Determinación del Carbono Orgánico Total por gravimetría. Método de calcinación.....	29
2.3.6 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).....	30
2.4 Determinación del tiempo de equilibrio en Suelos Alhué y Chicauma.	30
2.4.1 Preparación de las soluciones de compuestos en estudio.....	30
2.4.2 Determinación del Tiempo de equilibrio o de contacto en Suelos Alhué y Chicauma.....	31
2.5 Determinación de las curvas de adsorción en los suelos en estudio.....	31

2.5.1	Preparación de soluciones.....	31
2.5.2	Estudio de la Adsorción de Atrazina y BOA.	31
2.6	Determinación de la desorción en ambos suelos.	32
2.7	Persistencia	32
2.8	Lixiviación	33
2.9	Análisis Químico	36
2.9.1	Validación del método Analítico	37
2.9.1.1	Rango Lineal.....	37
2.9.1.2	Sensibilidad.....	38
2.9.1.3	Precisión	38
2.9.1.4	Exactitud	38
2.9.1.5	Limite de Detección.....	38
2.9.1.6	Limite de cuantificación	38
III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
3.1	Caracterización fisicoquímica de los suelos estudiados.	40
3.2	Validación del Método Analítico.	42
3.3	Análisis Químico por HPLC.....	44
3.4	Determinación del Tiempo de Equilibrio	47
3.5	Aplicación del modelo cinético de Elovich.	47
3.6	Isotermas de Adsorción	49
3.6.1	Parámetros K_d y K_{oc}	51
3.6.2	Modelo de Langmuir	52
3.6.3	Modelo de Freundlich	54
3.7	Estudio de la Desorción	56
3.8	Estudio de la Persistencia de Atrazina y BOA en los suelos estudiados.	57
3.9	Estudio de la Lixiviación.	60
IV.	CONCLUSIONES	63
V.	REFERENCIAS	65
ANEXOS	69

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Porcentaje de plaguicidas vendidos según serie. Total país año 2012.....	4
Figura 2. Plaguicidas vendidos por región – Total País, año 2012.	5
Figura 3. Estructura básica del esqueleto de las triazinas (izquierda) y estructura de la Atrazina (derecha).	7
Figura 4. Estructura del DIBOA y sus productos de degradación.	10
Figura 5. Dinámica de los pesticidas en suelo.	12
Figura 6. Tipos generales de isotermas de adsorción.	14
Figura 7. Cinética de degradación de los plaguicidas en el suelo.	18
Figura 8. Mapa físico de suelo serie Alhué (AHE), comuna de Alhué.....	23
Figura 9. Suelo Alhué	24
Figura 10. Mapa físico de suelo serie CHICAUMA (CHU), comuna de Lampa.....	25
Figura 11. Suelo Chicauma.....	25
Figura 12. Velocidad de Sedimentación. Método de la pipeta.	28
Figura 13. Esquema de ensayo para determinación de Adsorción.....	32
Figura 14. Preparación de vasos para el estudio de la persistencia de Atrazina y BOA en suelo Alhué y Chicauma.	33
Figura 15. Columnas de PVC para el estudio de la lixiviación de pesticidas.	34
Figura 16. Lixiviado de la columna con Suelo Chicauma y pesticida Atrazina.	35
Figura 17. Esquema de extracción de compuestos en cortes de la columna.	36
Figura 18. A) Cromatograma estándar de Atrazina. B) Espectro UV de Atrazina.	44
Figura 19. A) Cromatograma de muestra de Atrazina en suelo Alhué. B) Espectro UV de muestra de Atrazina en Suelo Alhué.....	44
Figura 20. A) Cromatograma de muestra Atrazina en suelo Chicauma. B) Espectro UV de muestra de Atrazina en Suelo Chicauma.....	45
Figura 21. A) Cromatograma estándar del BOA. B) Espectro UV del BOA.	45
Figura 22. A) Cromatograma de muestra de BOA en suelo Alhué. B) Espectro UV de muestra de BOA en suelo Alhué.....	46
Figura 23. A) Cromatograma de muestra de BOA en suelo Chicauma. B) Espectro UV de muestra de BOA en suelo Chicauma.....	46
Figura 24. Curvas de concentración adsorbida para Atrazina y BOA en Suelo Alhué (izquierda) y Suelo Chicauma (derecha).	47
Figura 25. Aplicación del modelo cinético de Elovich a los datos experimentales del tiempo de equilibrio para Atrazina: A) Suelo Alhué y B) Suelo Chicauma; y para BOA: C) suelo Alhué y D) Suelo Chicauma.	48
Figura 26. Isotherma de adsorción de Atrazina en Suelo Alhué (A) y en Suelo Chicauma (B).	50
Figura 27. Isotherma de adsorción de BOA en Suelo Alhué (A) y en Suelo Chicauma (B).	50
Figura 28. Isotherma de adsorción utilizando el modelo de Langmuir para Atrazina en A) Suelo Alhué y B) Suelo Chicauma.	53
Figura 29. Isotherma de adsorción utilizando el modelo de Langmuir para BOA en A) Suelo Alhué y B) Suelo Chicauma.	53
Figura 30. Isotherma de adsorción utilizando el modelo de Freundlich para Atrazina en A) Suelo Alhué y B) Suelo Chicauma.	54
Figura 31. Isotherma de adsorción utilizando el modelo de Freundlich para BOA en A) Suelo Alhué y B) Suelo Chicauma.	55

Figura 32. Variación del % de concentración de Atrazina y BOA en el tiempo (días) en Suelo Alhué.....	57
Figura 33. Variación del % de concentración de Atrazina BOA en el tiempo (días) en Suelo Chicauma.....	58
Figura 34. Porcentaje de Atrazina y BOA encontrado en el líquido lixiviado en: A) Suelo Alhué y B) Suelo Chicauma.....	61
Figura 35. Porcentaje de concentración de Atrazina v/s profundidad (cm) en columnas de lixiviación en A) suelo Alhué y B) suelo Chicauma.....	62
Figura 36. Porcentaje de concentración de BOA v/s profundidad (cm) en columnas de lixiviación en A) suelo Alhué y B) suelo Chicauma.....	62

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad, expresada en DL ₅₀ (mg/Kg).....	3
Tabla 2. Propiedades físico-químicas de Atrazina.	7
Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del BOA.	11
Tabla 4. Clasificación de los herbicidas de acuerdo a los valores de Koc y capacidad de adsorción en el suelo y materia orgánica.	17
Tabla 5. Clasificación de plaguicidas según su vida media.	18
Tabla 6. Características de los suelos en estudio.....	26
Tabla 7. Metodología y equipos para caracterización de ambos suelos (Muñoz G., 2015).	27
Tabla 8. Textura de suelo Alhué y Chicauma.	40
Tabla 9. Valores de pH, CE, MO, CO total y CIC para suelo Alhué y Chicauma.....	40
Tabla 10. Denominaciones de valores de pH determinados en relación suelo:solución 1:2,5.	41
Tabla 11. Criterios para evaluar la salinidad de un suelo con base en su conductividad.	41
Tabla 12. Interpretación del contenido de materia orgánica del suelo.	42
Tabla 13. Clasificación de la fertilidad de suelos de acuerdo a la CIC.	42
Tabla 14. Figuras de merito para Atrazina y BOA.....	43
Tabla 15. Valores de R ² y % ARE calculados a partir del ajuste del Modelo de Elovich para los pesticidas Atrazina y BOA en ambos suelos.	49
Tabla 16. Valores de Kd y Koc para Atrazina y BOA en suelo Alhué y Chicauma.	51
Tabla 17. Parámetros de Freundlich de Atrazina y BOA para los suelos Alhué y Chicauma.	55
Tabla 18. Estudio de la desorción de Atrazina y BOA en los suelos Alhué y Chicauma.	56
Tabla 19. Valores de Índice de GUS y tiempo de vida media para Atrazina y BOA en suelos Alhué y Chicauma.....	59

RESUMEN

En este seminario de título se estudió el comportamiento del herbicida sintético Atrazina y el compuesto con propiedades herbicidas de origen natural 2-Benzoxazolinona en dos suelos agrícolas: suelo Alhué y suelo Chicauma, seleccionados debido a que pertenecen a las regiones con mayores ventas de pesticidas.

Los suelos se caracterizaron mediante sus propiedades fisicoquímicas: pH, CE, MO, COT, CIC y textura. Se optimizó el método analítico para la cuantificación de Atrazina y BOA 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 isotermas de adsorción/desorción así como la persistencia, de ambos compuestos en ambos suelos.

El tiempo de contacto obtenido fue de 48 horas para ambos compuestos. Los resultados muestran que, en general, en ambos suelos Atrazina presentó mayor concentración adsorbida en sólido que en solución (K_d : Alhué: 0,65; Chicauma: 1,19), mientras que BOA presentó menores valores de K_d (K_d : Alhué: 0,20; Chicauma: 0,41), si bien los valores son distintos para los compuestos, se observa que son mayores para el suelo Chicauma, lo que podría estar relacionado con sus propiedades fisicoquímicas, especialmente su mayor porcentaje de materia orgánica (MO = 5,51%) frente a suelo Alhué (MO = 3,47%). Respecto del Koc, la adsorción de Atrazina y BOA en ambos suelos se consideró débil, es decir valores de Koc menores a 100. Atrazina, mostró porcentajes de desorción menores en suelo Chicauma de 9,91%, acorde con los valores de K_d y Koc, que son mayores para este suelo, en comparación al suelo Alhué, donde se determinó que el porcentaje de desorción fue de 11,9%. Para BOA, en suelo Alhué, el porcentaje de desorción fue de 14,4%. Mientras que, en suelo Chicauma, presentó un porcentaje de desorción de 11,5%, este menor porcentaje de desorción concuerda con los valores de K_d y Koc mayores para este suelo. Estos resultados indicarían que Atrazina y BOA no son totalmente retenidos por ambos suelos, sin embargo, esta retención es un poco mayor en suelo Chicauma.

La determinación del tipo de adsorción se realizó a través de la aplicación de modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich. Mediante el modelo de Langmuir se

determinó que para Atrazina en suelo Alhué la isoterma obtenida es de tipo C, lo que sugiere una afinidad relativa de las moléculas de adsorbato con el adsorbente, la isoterma obtenida para atrazina en suelo Chicauma es de tipo L, que describe una alta adsorción entre adsorbato y adsorbente. Por otro lado, la isoterma obtenida para BOA en suelo Alhué no corresponde a ninguna de las clasificaciones anteriores ya que fue una adsorción desfavorable; y la isoterma obtenida para BOA en suelo Chicauma fue tipo L. El modelo de Freundlich representa adsorción física que se da en superficies heterogéneas, Atrazina y BOA ajustaron de manera lineal en ambos suelos. La intensidad de adsorción (n_f) resultó ser favorable para Atrazina en ambos suelos, mientras que para BOA solo resultó ser favorable en suelo Chicauma.

El estudio de persistencia indicó un tiempo de vida media ($t_{1/2}$) para Atrazina en suelo Alhué de 48 días y en suelo Chicauma de 72 días. Para BOA el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) en suelo Alhué fue de 6 días y en suelo Chicauma 9 días. Los valores obtenidos para el índice de Gus clasificaron a Atrazina, en ambos suelos, como Lixiviable (Alhué: 4,18; Chicauma: 4,51) y BOA fue clasificado como un compuesto de transición (Alhué: 2,49; Chicauma: 2,80). Los resultados obtenidos para el índice de GUS concuerdan con los obtenidos en las columnas de lixiviación, donde Atrazina fue el compuesto que presentó mayor porcentaje de lixiviación en ambos suelos.

En consecuencia, los residuos de Atrazina podrían constituir un potencial agente de contaminación de la napa freática, a diferencia de BOA que no sería un factor de contaminación debido a su menor persistencia y baja lixiviación.

ABSTRACT

In this seminar, the behavior of the synthetic herbicide Atrazine and the compound with natural herbicidal properties 2-Benzoxazolinone were studied in two agricultural soils: Alhué soil and Chicauma soil, both of them selected because they belong to the regions with the highest pesticide sales.

Soils were characterized by their physicochemical properties: pH, EC, MO, COT, CIC and texture. The analytical method was optimized for the quantification of Atrazine and BOA by High Performance Liquid Chromatography with Diluent Array Detector (HPLC-PDA). The kinetics (contact time) and, by Batch experiments, the adsorption / desorption isotherms and the persistence of both compounds in both soils were studied.

The contact time was 48 hours for both compounds. The results show that, in general, in both soils, Atrazine showed higher adsorbed concentration in solid than in solution (K_d : Alhué: 0.65, Chicauma: 1,19), while BOA presented lower values of K_d (K_d : Alhué: 0.20, Chicauma: 0.41). Although the values are different for the compounds, it is observed that they are higher for the Chicauma soil, which could be related to its physicochemical properties, especially its higher percentage of organic matter (MO = 5,51%) compared to Alhué soil MO = 3.47%). Regarding the K_{oc} , the adsorption of Atrazine and BOA in both soils was considered weak, that is, K_{oc} values below 100. Atrazine showed lower desorption rates in Chicauma soil of 9.91%, according to the K_d and K_{oc} values, which are higher for this soil, compared to the Alhué soil, where it was determined that the desorption percentage was 11.9%. For BOA, in Alhué soil, the desorption percentage was 14.4%. While in Chicauma soil presented a desorption percentage of 11.5%, this lower desorption percentage agrees with the higher K_d and K_{oc} values for this soil. These results would indicate that Atrazine and BOA are not fully retained by both soils, however, this retention is slightly higher in Chicauma soil.

The determination of adsorption type was carried out through the application of Langmuir and Freundlich adsorption models. By Langmuir model, it was determined that for Atrazine in Alhué soil the isotherm obtained is type C, suggesting a relative affinity of the adsorbate molecules with the adsorbent. The isotherm obtained for

Atrazine in Chicauma soil is type L, which describes a high adsorption between adsorbate and adsorbent. On the other hand, the isotherm obtained for BOA in Alhué soil does not correspond to any of the previous classifications since it was an unfavorable adsorption; and the isotherm obtained for BOA in Chicauma soil was type L. The Freundlich model represents physical adsorption that occurs on heterogeneous surfaces, Atrazine and BOA were linearly adjusted in both soils. The adsorption intensity (n_f) proved to be favorable for Atrazine in both soils, whereas for BOA, it proved to be favorable only in Chicauma soil.

The persistence study indicated a half - life ($t_{1/2}$) for Atrazine in Alhué soil of 48 days and in Chicauma soil of 72 days. For BOA the average life time ($t_{1/2}$) in Alhué soil was 6 days and in Chicauma soil 9 days. The values obtained for the Gus index classified Atrazine in both soils as Lixiviable (Alhué: 4,18; Chicauma: 4,51) and BOA was classified as a transition compound (Alhué: 2,49; Chicauma: 2, 80). The results obtained for the GUS index are in agreement with those obtained in the leaching columns, where Atrazine was the compound with the highest percentage of leaching in both soils.

As a consequence, Atrazine residues could constitute a potential agent of groundwater contamination, unlike BOA that would not be a contamination factor due to its lower persistence and low leaching.

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes Generales

Durante el último siglo la agricultura se ha convertido en parte importante de la economía más globalizada. Ello ha conllevado un extraordinario aumento de la productividad, posibilitado por la aplicación de formas más intensivas de trabajo y de capital.

Debido a la búsqueda de mayores rendimientos en los cultivos y a la vez un mejor estado fitosanitario de los productos, actualmente se utiliza a los plaguicidas o pesticidas, cuyo origen puede ser natural o sintético, y que tienen como principal objetivo controlar las plagas que atacan los cultivos o los organismos que son vectores de enfermedades. Las malezas son un tipo de plaga que representa un gran problema para la agricultura desde hace cientos de años, su interferencia con el crecimiento eficiente de los cultivos hace que sea necesario su control, ya que producen importantes pérdidas económicas (Singh y col., 2003). Como una herramienta para el control de la “mala hierba” se da uso a los herbicidas, definido como un producto genérico capaz de inhibir la germinación o alterar la fisiología de la planta durante un período suficientemente largo como para impedir su desarrollo normal o causar su muerte.

La gran cantidad y variedad de productos químicos que se utilizan en la actualidad para proteger las cosechas generan mucha controversia debido a los posibles efectos negativos o perjudiciales que pueden producir. Estos efectos perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana están relacionados, por un lado, con su uso inapropiado y desmedido, y por otro con la toxicidad y persistencia de los compuestos. No obstante, también existen claras evidencias de los beneficios que representan su uso y el claro aumento que generan en la productividad agrícola. Es por esto que los herbicidas de origen natural se presentan como una alternativa mucho menos invasiva y dañina para el medio ambiente y la salud de las personas. Sin embargo, este tipo de herbicidas aún son poco conocidos en el mercado, por lo cual, se requiere mejor investigación sobre estos biopesticidas, que contribuya al mejor conocimiento del potencial fitotóxico para ser utilizados como alternativa para el control de malezas.

Plaguicida, según la organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) es cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinada a prevenir, destruir, atraer, repeler o combatir cualquier plaga. De acuerdo con su actividad biológica se pueden clasificar en insecticidas, fungicidas, herbicidas, rodenticidas, entre otros. El término plaguicida incluye los siguientes tipos de sustancias: reguladores del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de la fruta, agentes para evitar la caída prematura de la fruta y sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha, para proteger el producto contra el deterioro, durante el almacenamiento y transporte.

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, pero sus propiedades insecticidas no eran todavía conocidas. 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 marco el inicio de una carrera incesante en la búsqueda de compuestos similares menos tóxicos al ser humano y más efectivos y selectivos contra las plagas.

El uso dado a los plaguicidas ha sido múltiple y variado. La agricultura es la actividad que más emplea este tipo de compuestos, con el fin de controlar químicamente las diversas plagas que merman la cantidad y calidad de las cosechas de alimentos y de otros vegetales. Algunas áreas que utilizan los plaguicidas son las siguientes (Ramirez y Lacasaña, 2001):

- Agricultura
- Salud Pública
- Ganadería y cuidado de animales domésticos
- Mantenimiento de Áreas verdes
- Mantenimiento de reservas de agua
- Higiene de sector público

A pesar de todos los beneficios que representa el uso de los plaguicidas, estos no están exentos de causar daños. Al paso de algunos años se han hecho evidentes los efectos indeseables de los plaguicidas sobre la salud del ser humano y sobre el

medio ambiente. Entre estos efectos adversos se encuentran: contaminación de suelos, contaminación de aguas subterráneas y/o superficiales, desaparición de insectos benéficos, malas formaciones congénitas, entre otros.

Los plaguicidas se clasifican de acuerdo a una gran variedad de criterios. Algunos de ellos son (Ramirez y Lacasaña, 2001):

- **Según el organismo que controlan:** Insecticidas, Fungicidas, Herbicidas, Acaricidas y Rodenticidas.
- **Según su composición química:** pueden ser inorgánicos (derivados de cobre y de mercurio) u orgánicos, dentro de los cuales se encuentran los organoclorados, organofosforados, carbamatos, triazinas, piretroides, entre otros.
- **Según su toxicidad** (Tabla 1): La toxicidad se mide a través de la dosis letal media (DL₅₀) o de la concentración letal media (CL₅₀).

Tabla 1. Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad, expresada en DL₅₀ (mg/Kg)

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

- **Según su modo de acción**, existen 3 principales, los cuales indican cómo el plaguicida llega al organismo, estos son:
 - Contacto: el plaguicida ingresa al organismo por la superficie de este.
 - Inhalación: el plaguicida ingresa por las vías respiratorias del organismo.
 - Ingestión: el organismo debe ingerir el plaguicida.

- **Presentación:** en el mercado se pueden encontrar plaguicidas granulados los que pueden ser aplicados directamente o previamente disueltos, líquidos o líquidos emulsionables.

En Chile, el Servicio Agrícola y Ganadero (SAG) es el encargado de apoyar el desarrollo de la agricultura, los bosques y la ganadería, a través de la protección y mejoramiento de la salud de los vegetales y animales. En el caso de los plaguicidas el SAG tiene la función de controlar su uso, fabricación, importación y exportación.

En el informe de venta de plaguicidas de uso agrícola, elaborado por el Servicio Agrícola y Ganadero (2012), se reporta que las ventas de herbicidas equivalen a un 21% (Figura 1), lo que los ubica en el segundo lugar de los tipos de plaguicidas más vendidos.

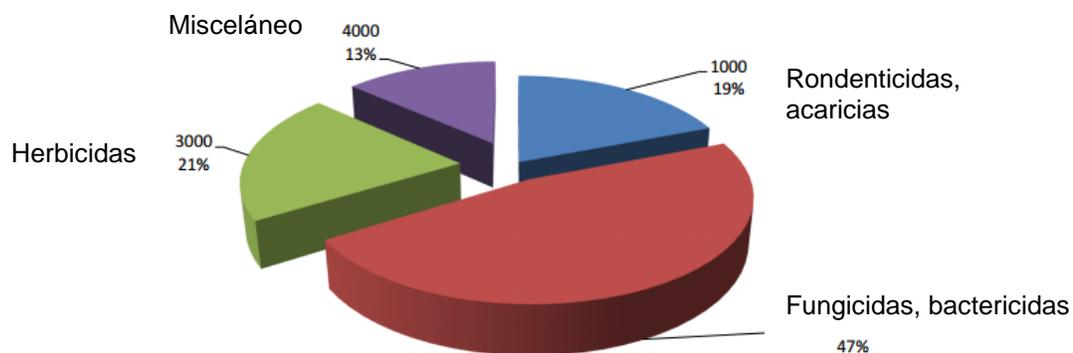


Figura 1. Porcentaje de plaguicidas vendidos según serie. Total país año 2012.

En Chile, la importación de plaguicidas ha aumentado considerablemente, duplicándose entre 1998 y 2005. Durante el año 2012, se vendieron 38.864 Toneladas de plaguicida, siendo la VI y la VII región las que presentaron la mayor cantidad de ventas (Figura 2).

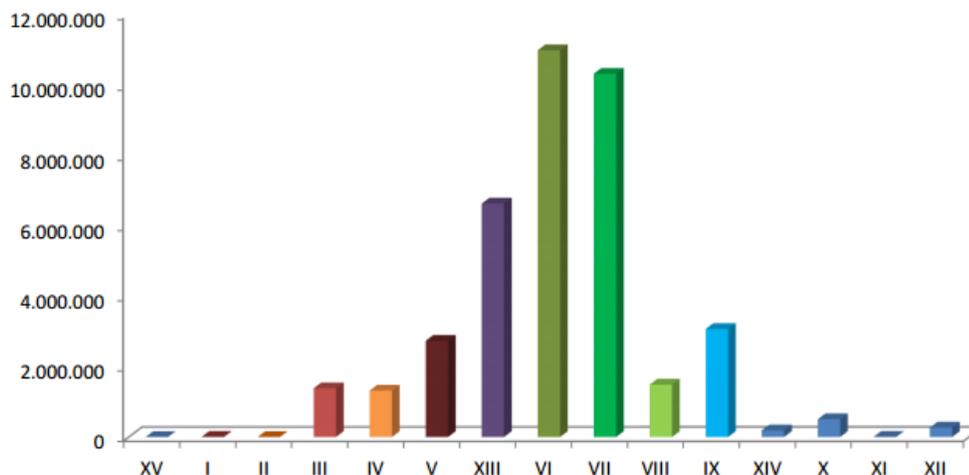


Figura 2. Plaguicidas vendidos por región – Total País, año 2012.

1.2 Antecedentes Específicos

1.2.1 Herbicidas

Los herbicidas son productos químicos o mezcla de sustancias, utilizadas para matar o inhibir el crecimiento o germinación de plantas consideradas como indeseables (malezas o malas hierbas). Existen varias formas de clasificar los herbicidas, incluyendo su finalidad, su momento de aplicación, su modo de acción y familia química.

- **Finalidad**

- Total: destruye toda la vegetación sobre la que se aplica.
- Selectivo: destruyen solo las malezas, no afectando el cultivo sobre el cual se aplica.

- **Modo de acción**

- De contacto: eliminan sólo las partes de la planta con las que entran en contacto, por lo que requieren de un buen cubrimiento de la maleza para controlarla y tienen un transporte limitado dentro de la planta. Se recomiendan para el control de maleza anual.
- Residuales: permanecen en el suelo el tiempo suficiente para eliminar las malezas en su momento de germinación. Se aplican después de la siembra del cultivo y antes de la germinación.

- Sistémicos: herbicidas que se aplican al suelo o al follaje y son absorbidos y transportados a toda la planta incluyendo sus raíces y otros residuos vegetales.
- **Momento de aplicación**
 - Pre siembra o pre plantación: Son los que se aplican después de la preparación del suelo, pero antes de la siembra o plantación.
 - Pre emergencia: Son los productos que se aplican después de la siembra de la planta cultivada.
 - Post emergencia: Son aquellos que se aplican después del nacimiento de las malezas y de la planta cultivada.
- **Familia Química**

La clasificación de los herbicidas en familias químicas, se basa en la composición de los diferentes principios activos usados como herbicidas que presentan una estructura química similar. Algunos ejemplos de las principales familias químicas de herbicidas son: las triazinas, las dinitroanilinas, los fenoxiacéticos, las cloroacetamidas, las ciclohexanodionas, las sulfonilureas, los bipiridilos y carbamatos.

1.2.2 Atrazina

Entre los herbicidas de mayor uso en Chile, se encuentra la Atrazina, que pertenece a la familia de las triazinas, cuyo esqueleto básico es una triazida (Figura 3). La triazida es un anillo nitrogenado aromático, que por sustitución en los tres átomos de carbono, puede generar distintas estructuras con propiedades herbicidas, siendo la Atrazina uno de ellos.

La Atrazina es utilizada para el control de malezas pre y postemergencia, en cultivos de maíz y sorgo. Es moderadamente soluble e hidrofóbica. Su nombre químico, según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), es 2-cloro-4-(etilamina)-6-(isopropilamina)-s-triazina.

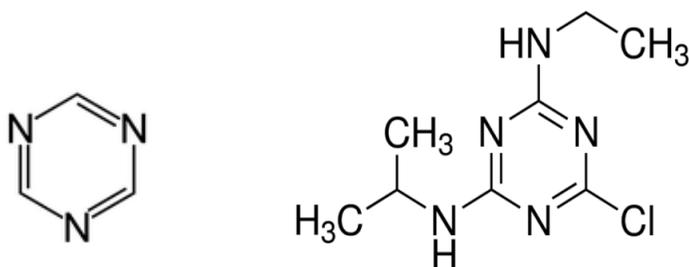


Figura 3. Estructura básica del esqueleto de las triazinas (izquierda) y estructura de la Atrazina (derecha).

Este herbicida fue introducido al mercado en 1950 para el control de malezas en numerosas plantaciones (PISSQ, 1993). Al igual que otros herbicidas es aplicado tanto en suelos como en follaje y, debido a que posee una actividad significativa en el suelo, se le denomina suelo-activos.

Las propiedades fisicoquímicas que poseen los herbicidas, se emplean para evaluar la potencial contaminación de las aguas y también son determinantes en el tiempo que puede permanecer el herbicida en el suelo. En la Tabla 2 se muestran algunas propiedades fisicoquímicas de la Atrazina.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de Atrazina.

Propiedades Fisicoquímicas	Atrazina
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 ⁻¹
Solubilidad	18 g/Kg (en metanol); 34,7 mg/L (en agua a 27 °C)
Kow	2,6
Acidez (pKa)	1,60
Koc	100

La adsorción y la mineralización son los principales procesos que influyen en la atenuación natural y el comportamiento de la Atrazina en suelos (Ma y Selim, 1996); estos procesos se ven afectados principalmente por el contenido de arcillas y de materia orgánica, así como por el pH.

El Coeficiente de Adsorción (Koc) indica la tendencia que tiene el compuesto para adsorberse o ser adsorbido por los coloides orgánicos del suelo. Valores

inferiores a 500 indican que el principio activo posee poca o nula capacidad de adsorción, por ende, la Atrazina debiera ser poco adsorbida en los suelos, aumentando de esta manera su potencial lixiviación.

Tanto la Atrazina como sus productos de degradación, son altamente móviles debido a su baja afinidad con los componentes del suelo y sus pequeñas constantes de adsorción (Mersie y Seybold, 1996).

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

1.3 Alelopatía

El estudio de la interacción que existe entre las plantas ha llevado a descubrir lo que hoy es conocido como alelopatía. El primer congreso mundial de alelopatía (Cádiz, España, 1996) la define como “cualquier proceso que involucre metabolitos secundarios producidos por plantas, algas, bacterias y hongos, que influya sobre el crecimiento y desarrollo de sistemas biológicos”. Estos compuestos, con actividad alelopática, están presentes en todos los tejidos de la planta, dando lugar, según Molisch (1937), a una interacción que puede ser tanto dañina (desarrollo y germinación de cultivos irregulares y defectuosos) como benéfica (inhibición de la germinación de malezas competitivas para los cultivos).

Las sustancias o compuestos con actividad alelopática son sintetizadas por vegetales, como parte de su mecanismo de defensa contra plantas que compiten por su existencia. El conocimiento de la forma en que actúan estos compuestos, así como su dinámica en el suelo, darían una pauta para determinar un posible rol como herbicida natural (aleloquímicos). Es por esto, que Rizvi y Rizvi (1981) mencionan la necesidad de explorar su uso como reguladores del crecimiento, insecticidas y herbicidas naturales.

Estos metabolitos secundarios se producen y almacenan en varias partes de la planta como hojas, tallos, raíces, semillas (Batish y col., 2001; Copaja y col., 2006). Las hojas y restos vegetales de las plantas caen al suelo y al descomponerse, o por destrucción de los restos vegetales, liberan sustancias tóxicas. Los exudados de las raíces o partes aéreas también pueden ser lavados por la lluvia y ser arrastrados al

suelo, donde pueden entrar en contacto directo con las raíces de las plantas vecinas, o bien, pueden ser degradados por la actividad microbiana hasta otros compuestos que, incluso, pueden llegar a ser más tóxicos. Estos metabolitos secundarios son los responsables de la alelopatía y juegan un papel importante en el equilibrio ambiental, pues la presencia de estos compuestos llega a causar alteraciones en el desarrollo de algunas especies vegetales. Una de estas alteraciones es inhibir el crecimiento y desarrollo de la mala hierba, dando así paso para el desarrollo de opciones menos dañinas para el ser humano y el medio ambiente frente al uso de herbicidas sintéticos en la agricultura.

1.3.1 2 – Benzoxazolinona (BOA)

Diversos estudios han descrito las propiedades herbicidas y alelopáticas que poseen metabolitos secundarios, liberados por plantas de cereales como: maíz, trigo, centeno, arroz y cebada. Estos metabolitos constituyen un importante grupo de aleloquímicos que protegen a las plantas donantes contra las bacterias, hongos, insectos y malas hierbas (Friebe, 2001). La utilización de centeno como cultivo de cobertura o como acolchado verde, en los sistemas de cultivo de conservación para reducir la presión de malas hierbas, ha sido estudiada ampliamente (Barnes y Putnam, 1986; Barnes y Putnam, 1987; Mwaja y col, 1995; Chase y col, 1991).

Los productos químicos, identificados como los compuestos alelopáticos más activos en trigo, centeno y maíz, son de la misma familia química las benzoxazinonas: DIMBOA (2,4-dihydroxy-7-methoxy-2H-1,4-benzoxazin-3-ona) y DIBOA (2,4-dihydroxy-2H-1,4-benzoxazin-3-ona) (Wu y col, 1999). De estas benzoxazinonas, la más abundante en trigo es DIMBOA, mientras que DIBOA se ha encontrado en menor concentración (Copaja y col, 1999). En centeno solamente se ha encontrado DIBOA.

Los ácidos hidroxámicos son los principales compuestos aleloquímicos involucrados en el efecto alelopático del centeno. Este cultivo tiende a acumular ácidos hidroxámicos en su tejido, por lo que su rastrojo es altamente alelopático (Pérez y Ormeño, 1993; Barnes y Putnam, 1986). El DIBOA y su producto de descomposición BOA se asocian con el efecto alelopático de este cultivo (Figura 4) (Barnes y Putman, 1987). Tanto BOA como DIBOA no persisten más allá de 170 días en los residuos de centeno (Yenish y col., 1995).

Estudios realizados por otros autores, sobre la fitotoxicidad de los aleloquímicos mencionados abarcan principalmente aquellos relacionados a la germinación. En uno de estos trabajos, se pudo concluir que los aleloquímicos procedentes del centeno (DIBOA y BOA) y del trigo (sobre todo DIMBOA y MBOA) inhibieron el crecimiento de la raíz y el coleóptilo de la Avena loca (*Avena fatua*) (Pérez, 1990; Pérez y Ormeño-Nuñez, 1993).

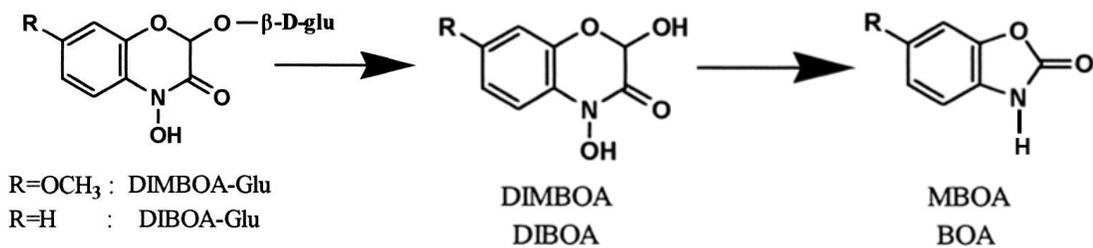


Figura 4. Estructura del DIBOA y sus productos de degradación.

Debido a que la molécula de DIBOA degrada rápidamente a BOA (Barnes y col., 1987; Burgos y Talbert, 2000; Macías y col., 2005), ésta última sería un buen modelo para estudiar el efecto del suelo en la dinámica de aleloquímicos liberados por las plantas en el suelo. El BOA es una molécula que está formada por un anillo aromático, fusionado con un anillo heterocíclico del tipo carbamato, se considera que es un herbicida potencial para la supresión de malezas, con su principal modo de acción en la germinación de las semillas y en el desarrollo de las plántulas. Esto ha sido demostrado en varios tests, con varias plantas como: *Lactuca sativa* (Barnes y col., 1987), *Avena sativa* (Friebe y col., 1996) y *Cucumis sativa* (Chase y col., 1991).

Para entender la dinámica de los aleloquímicos en el suelo, es necesario conocer las propiedades de estas moléculas orgánicas, ya que influyen en los procesos que ocurrirán en el suelo tras la aplicación en los cultivos. En la Tabla 3, se muestran algunas propiedades fisicoquímicas del BOA que son informadas en la literatura.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del BOA.

Propiedades Fisicoquímicas	BOA (2-benzoxazolinona)
Punto de fusión (°C)	137 – 139
Punto de ebullición (°C)	299
Presión de vapor (mmHg a 25 °C)	6,9x10 ⁻⁴
Densidad (20 °C, g/cm ³)	1.323
Solubilidad	Soluble en agua caliente
Kow	1,2
Acidez (pKa)	12,1

(www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/157058?lang=es®ion=CL)

1.4 Dinámica de los plaguicidas en el suelo

El Suelo puede ser definido de varias formas, una de ellas es como la parte más externa de la litosfera, que es resultado de la meteorización del material parental (Conti, 2009). El suelo está constituido de tres fases: sólida, líquida y gaseosa, y en él, se encuentran entre sus constituyentes: minerales, materia orgánica, microorganismos y macrorganismos, flora, fauna, aire y agua. El agua y aire (específicamente gases como oxígeno, dióxido de carbono y nitrógeno) son aquellos constituyentes del suelo que ocupan los poros, que son espacios entre las partículas de suelo que se producen por las irregularidades de su forma y tamaño. Los minerales provienen de la roca madre, que se meteoriza lentamente, también pueden ser aportados por el viento y el agua que los arrastran desde otras zonas erosionadas. La materia orgánica es producto de la degradación de vegetales y animales muertos.

Los suelos son expresiones naturales del entorno en el que se constituyeron. En base a esto, es que se han reconocido cinco factores principales que influyen en la formación del suelo: material parental, clima, factores biológicos, topografía y tiempo. El suelo es esencial para la vida siendo uno de los recursos naturales más importantes, de ahí la necesidad de mantener su calidad, estableciendo un equilibrio entre prácticas agrícolas adecuadas, en la producción de alimentos y cuidado del mismo.

Debido a las diversas propiedades que poseen los suelos, como: su capacidad de intercambio catiónico y aniónico, poder amortiguador, bases de cambio, poder depurador, pH y sales del suelo ligadas a la fracción coloidal de éste, es que se deben

determinar las características de los suelos a estudiar, ya que son fundamentales en el comportamiento que presentarán los compuestos que puedan interactuar con él.

El comportamiento o dinámica de los plaguicidas en el suelo, está relacionado con diversos aspectos, tales como: procesos de transporte y procesos de transformación. El movimiento de los plaguicidas en la naturaleza es muy complejo e incluye transferencias continuas entre las matrices ambientales. La distribución inicial del plaguicida se produce entre el follaje de la planta, el suelo y la volatilización hacia la atmósfera. El transporte y destino de los plaguicidas se relaciona con aspectos propios, inherentes a la naturaleza química y principio activo de la molécula orgánica.

Los plaguicidas pueden llegar al suelo, fundamentalmente, mediante su aplicación directa al mismo (sobre todo en el caso de herbicidas de pre-emergencia), o al caer de las partes aéreas de la vegetación a la cual es aplicado (Bruna, 2010). Cuando un plaguicida se aplica al campo, bien en forma de pulverización o líquido, se distribuye en las distintas fases del ambiente: suelo, agua, aire, animales y plantas, pasando a formar parte de un sistema dinámico en el que intervienen una serie de fenómenos físicos, químicos y biológicos, que son los que regulan la movilidad y transformación de los compuestos agregados (Figura 5).

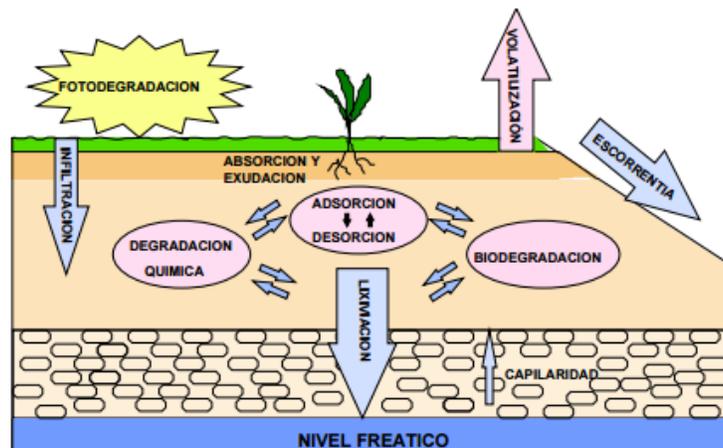


Figura 5. Dinámica de los pesticidas en suelo (Cabrera, 2008).

Una vez el plaguicida se encuentra en el suelo, los procesos que tienen lugar comienzan a actuar de manera simultánea. Dichos procesos se pueden dividir en tres grandes grupos: procesos de transferencia, procesos de acumulación y procesos de

transformación (Zhang y col., 1993). Los procesos de transferencia son aquellos en que la naturaleza química del plaguicida no se ve afectada e implican mecanismos físicoquímicos o biológicos que dan lugar a transferencias entre diferentes sistemas, como suelo-agua, suelo-aire, etc. Entre los mecanismos de transferencia se pueden destacar: lixiviación, escurrimiento, volatilización. Entre los procesos de acumulación, se pueden destacar: adsorción – desorción, absorción y persistencia. Aquellos procesos que implican cambios en la estructura del plaguicida, son denominados procesos de transformación (degradación química, biodegradación y fotodegradación) y, en ellos, el plaguicida se modifica o degrada en otros compuestos, que pueden ser de igual, mayor o menor toxicidad que el compuesto original. Entre las características más relevantes del suelo, que pueden afectar la dinámica de los herbicidas, se encuentran la textura, materia orgánica, pH del suelo y la capacidad de intercambio catiónico (CIC).

Todos estos parámetros, que regulan la dinámica de un pesticida sintético cuando entra en contacto con el suelo, también puede regular la dinámica de un biopesticida cuando es liberado por una planta. Por ende, para poder entender la dinámica de los pesticidas en el suelo no solo es necesario determinar los parámetros anteriores, sino también estudiar la influencia que tendrán en ésta dinámica el tamaño y estructura molecular, momento dipolar y constante dieléctrica, acidez o basicidad del compuesto, lipofilia, electrofília, entre otros.

1.4.1 Adsorción – Desorción de los plaguicidas en el suelo

La adsorción es el fenómeno mediante el cual se extrae una especie desde una fase y se concentra sobre la superficie de otra, generalmente una fase sólida (Fassbender y Bornemisza, 1987). Mediante este mecanismo, las moléculas de plaguicidas pueden ser adsorbidas o retenidas por los coloides presentes en el suelo (arcilla y materia orgánica). En suelos, este proceso se atribuye a las interacciones entre la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato (especie química presente en la solución suelo). Los parámetros que se cree son más importantes para la adsorción de plaguicidas son: contenido de carbono orgánico, contenido y tipo de arcillas, pH, entre otros.

Existen 2 tipos de adsorción:

- Adsorción física o fisisorción: se lleva a cabo como consecuencia de las fuerzas electrostáticas entre las moléculas o iones del adsorbente y el adsorbato. Atracciones débiles < -25 kJ/mol.
- Adsorción Química o quimisorción: es resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida, en este caso, el adsorbato y la superficie están sujetos a fuerzas de valencia del mismo tipo que las que operan en la formación de los enlaces de compuestos químicos. Es altamente específica, produciéndose sólo entre parejas determinadas de adsorbato y adsorbente. Enlace químico > -40 kJ/mol.

En la adsorción de plaguicidas, al tratarse fundamentalmente de compuestos orgánicos, se podrán encontrar interacciones de tipo fuerzas de Van der Waals, interacciones por puente de hidrogeno, dipolo, dipolo inducido que se da en plaguicidas polares o de polaridad intermedia.

El fenómeno de adsorción suele describirse mediante curvas denominadas isotermas de adsorción, que representan la cantidad de compuesto adsorbido por gramo de suelo, en función de la concentración en el equilibrio del adsorbato a una temperatura constante (Rodríguez y col, 2011). El proceso de adsorción puede ser favorable o no, descrito de manera general en la Figura 6.

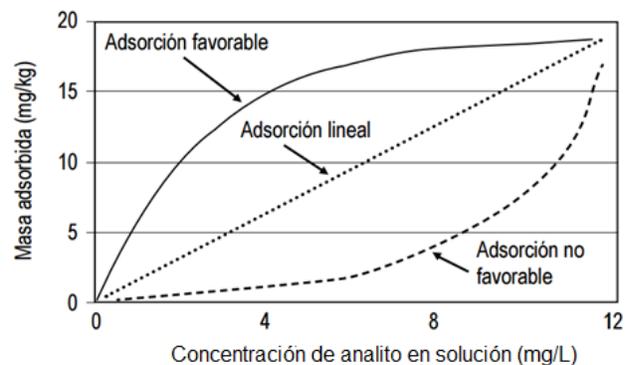


Figura 6. Tipos generales de isotermas de adsorción.

Los estudios sobre adsorción de plaguicidas por los componentes de la fracción coloidal del suelo, minerales de la arcilla y materia orgánica, son de gran interés, ya que permiten determinar el mecanismo de interacción por el que estos compuestos son

retenidos en el suelo, siendo posible predecir el comportamiento determinado en función de su estructura y de las características del adsorbente.

Un proceso contrario a la adsorción corresponderá a la desorción, que es definido como el paso del soluto adsorbido por la fase sólida, hacia la fase líquida o gaseosa. Mediante el conocimiento de este proceso, será posible inferir la fuerza de adsorción y la posible liberación del compuesto adsorbido, frente a la modificación de algunos factores ambientales, por ejemplo, un aumento de la pluviometría. El mecanismo de desorción del compuesto dependerá principalmente de la energía de adsorción, cuanto mayor sea esta energía, más difícil será la desorción del plaguicida de nuevo a la solución del suelo (Sánchez y col. 1984). El mecanismo de desorción puede ser estudiado mediante el fenómeno de histéresis, que es definido como el grado de reversibilidad que tendrá el proceso de adsorción.

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.

El proceso de adsorción generalmente es caracterizado mediante la constante de distribución (K_d), la cual relaciona la cantidad de compuesto adsorbido con el que se encuentra en equilibrio. El concepto de K_d define un modelo de adsorción lineal e implica que se cumplen las siguientes condiciones:

- Existe una infinita oferta de sitios de adsorción en la superficie de los sólidos.
- Todas las superficies del adsorbente tienen igual afinidad para las diferentes especies químicas del adsorbato.

Para determinar la constante de distribución, se utiliza la ecuación 1:

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

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). Un K_d alto indica que hay una alta adsorción y baja concentración del compuesto disuelto en la solución del suelo; por otro lado, un K_d bajo indica que hay mucho compuesto presente en la solución del suelo y poco adsorbido. Cabe destacar que el valor de K_d no es constante para cada plaguicida, presenta variaciones

según las características propias del suelo, ya que cada tipo de suelo tiene diferente capacidad de adsorción de los pesticidas (Alfaro, 2013), por esto es importante determinar K_d para cada suelo en estudio.

Por otro lado, como cada suelo posee características propias, predecir el comportamiento que tendrá el plaguicida basándose en la constante de distribución no es conveniente, ya que este valor no es constante y varía en función de las propiedades de cada suelo estudiado; es por esto, que se trabaja con el coeficiente de distribución normalizado con respecto al contenido de carbono orgánico (K_{oc}). Esta constante, será la más importante para definir la adsorción de un herbicida en un determinado suelo con un determinado contenido de materia orgánica. La fórmula para obtener esta nueva constante, se obtiene aplicando la constante K_d y el porcentaje de Carbono orgánico (%CO). En la ecuación 2 se presenta la fórmula para el cálculo de K_{oc} .

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

Los valores de K_{oc} oscilan entre 1 y 10.000.000. Los valores de K_{oc} están clasificados según se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Clasificación de los herbicidas de acuerdo a los valores de Koc y capacidad de adsorción en el suelo y materia orgánica.

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

Un Koc elevado indica que el herbicida se fija con firmeza al suelo, sedimento, biota o materia orgánica, por lo que poca cantidad se moverá a las aguas superficiales o mantos acuíferos.

1.4.2 Persistencia

La persistencia de un herbicida en el ambiente, es un término que engloba 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, tal como se observa en la Figura 7. La primera fase es latencia, de corta duración, y en la que el plaguicida mantiene una determinada concentración; una segunda, relativamente rápida en lo que respecta a su desaparición del suelo, denominada disipación y finalmente la tercera, más lenta, conocida como persistencia (dependiendo de su extensión se hablará de horas, días, semanas, meses e incluso años).

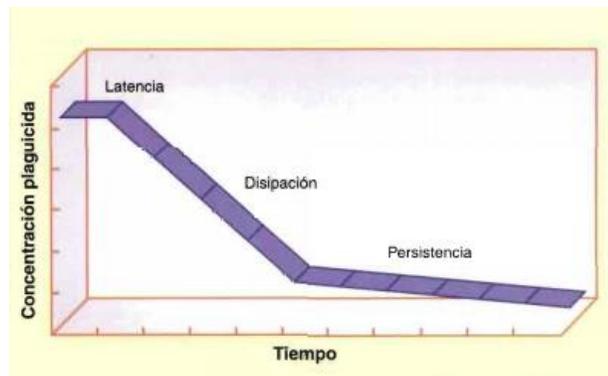


Figura 7. Cinética de degradación de los plaguicidas en el suelo.

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 puede calcularse 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 7, Ecuación 4).

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

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

Tabla 5. Clasificación de plaguicidas según su vida media.

Persistencia	Tiempo de vida media (días)
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 el contenido de materia orgánica, la porosidad, la capacidad de intercambio iónico del suelo. Estos factores influyen en la movilidad y transferencia

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 K_{oc} , que es una propiedad fisicoquímica relacionada con el potencial de acumulación de plaguicidas, es así como un valor alto de K_{oc} indica una alta adsorción y potencial acumulación; también la constante de partición octanol/agua (K_{ow}) puede influir en la persistencia de los compuestos, ya que es una propiedad fisicoquímica relacionada con la afinidad lipídica de los plaguicidas, altos valores de $\log K_{ow}$ 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 físicoquímicas, solubilidad) y la naturaleza del suelo (composición, contenido de humedad, temperatura).

1.4.3 Lixiviación

La lixiviación es uno de los parámetros más importantes para evaluar el movimiento de una sustancia en el perfil del suelo. Este parámetro está ligado a la dinámica del agua, a la estructura del suelo y a características propias del plaguicida, especialmente su solubilidad en agua y la constante de distribución (K_d). La lixiviación, por ende, puede ser definida como el proceso por el cual el agua, procedente de lluvia o de riego, arrastra o disuelve moléculas de plaguicidas, dando lugar a un movimiento vertical a lo largo del perfil del suelo, lo cual incide en la efectividad al aplicar el plaguicida y en la contaminación de aguas subterráneas. El riesgo de contaminación de acuíferos, por el movimiento vertical de plaguicidas depende fundamentalmente de la velocidad de transporte a través del suelo y de su adsorción y degradación a lo largo del perfil del suelo, ya que ambos procesos disminuyen el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas (Bowman, 1989).

Muchos autores consideran que la lixiviación es la principal fuente de contaminación por plaguicidas de las aguas subterráneas, problema que se intensifica con el aumento exponencial de su uso en la agricultura y con la forma de aplicación de herbicidas.

Esta migración trae como posibles consecuencias la contaminación de aguas subterráneas, dependiendo de la profundidad de esta y la movilidad del plaguicida. La lixiviación depende fundamentalmente de varias características generales de todas las partes involucradas. Por ejemplo, depende de las características fisicoquímicas de los plaguicidas, el tiempo y el modo de aplicación (herbicidas directo al suelo), así como de las condiciones ambientales como periodos de lluvia o de vientos y resistencia a las condiciones anaerobias. Las principales características del plaguicida que van a influir en el fenómeno de lixiviación a través del perfil del suelo, son aquellas que determinan el grado de retención del plaguicida por los coloides del suelo, solubilidad en agua, presión de vapor y carácter hidrofóbico (Weber y col. 1980). Herbicidas con propiedades básicas, como las triazinas, presentan una movilidad de baja a moderada, dependiente del pH de los suelos, teniendo en cuenta que existe una relación inversa entre el pH y la adsorción, la movilidad será mayor bajo condiciones neutras o alcalinas que en condiciones ácidas.

En el caso de los herbicidas, determinar la lixiviación es muy importante debido a que este se aplica directamente al suelo y/o llega a éste por diversas vías, con la posibilidad de contaminar las fuentes de aguas freáticas. De manera general la movilidad de los herbicidas depende de su afinidad por los constituyentes del suelo (adsorción), en general cuanto mayor sea su adsorción en suelo menor será su potencial de lixiviación. El contenido en materia orgánica en los suelos va a ser determinante, debido a que este es el principal adsorbente para la mayoría de los plaguicidas (Quayle, 2007). Sin embargo cuando el contenido en materia orgánica es pequeño, la adsorción sobre los minerales de la arcilla cobra importancia. Otros factores que están directamente relacionados con la adsorción, como el pH van a influenciar indirectamente la lixiviación. Por estas razones, es necesario determinar la posibilidad de movimiento de un herbicida a través de los horizontes del suelo.

La posible lixiviación de los plaguicidas puede ser determinada mediante el Índice de Gus (Groundwater Ubiquity Score), que es un indicador de contaminación potencial, basado en una aproximación empírica que se define como:

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

Donde,

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

Este índice permite clasificar a los plaguicidas en lixiviables ($\text{GUS} > 2,8$), no lixiviables ($\text{GUS} < 1,8$) y de transición ($1,8 < \text{GUS} < 2,8$) (Costa y col. 1998), definiendo así la potencial contaminación de los acuíferos.

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

1.5 Objetivo general

Estudiar y comparar el comportamiento del herbicida de origen sintético Atrazina y el herbicida de origen natural 2-benzoxazolinona (BOA) en suelos agrícolas, con el objeto de establecer la posibilidad de minimizar el uso de herbicidas sintéticos y sustituirlos por otros compuestos de origen natural más inocuos para el medio ambiente.

1.6 Objetivos específicos

- Establecer el tiempo de contacto requerido para el equilibrio de los herbicidas en cada suelo.
- Determinar la cinética del proceso mediante el modelo cinético de Elovich.
- Determinar la capacidad de adsorción y desorción de los compuestos en cada suelo.
- Explicar, mediante modelos de Langmuir y Freundlich si el proceso de adsorción - desorción de los compuestos en cada suelo varía de acuerdo a las características del suelo y/o la estructura de los herbicidas aplicados.
- Estudiar la persistencia de los herbicidas en los suelos y determinar el tiempo de vida media de cada compuesto en ambos suelos.
- Establecer la influencia de las características de los suelos en la lixiviación de los herbicidas.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Muestras de Suelos

2.1.1 Suelo Alhué

En este trabajo se utilizarán suelos provenientes de zonas agrícolas de dos regiones de Chile:

- VI Región del General Libertador Bernardo O'Higgins
Serie Alhué: 16 Km. al norte de Las Cabras, Provincia del Cachapoal.
- Región Metropolitana
Serie Chicauma: Cerro Copado, a 6321,9 Km de Lat. UTM y a 320,8 Km de Long. UTM.

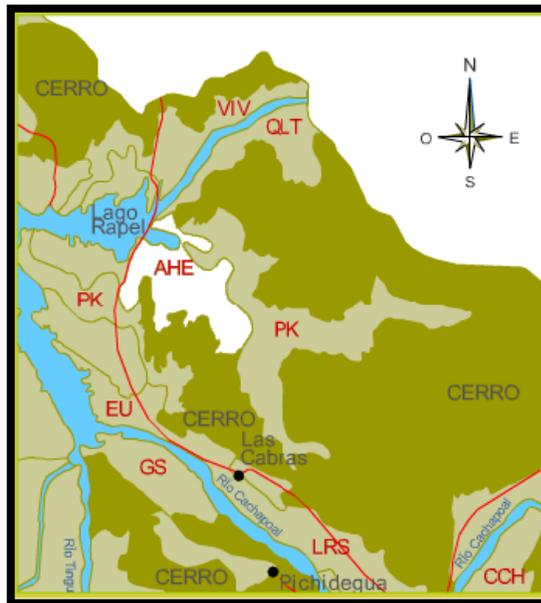


Figura 8. Mapa físico de suelo serie Alhué (AHE), comuna de Alhué.

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 Durandepts”. 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 9. Suelo Alhué

2.1.2 Suelo Chicauma

La serie Chicauma es un miembro de la Familia arenosa, mixta, térmica de los Typic Xerochrepts (Inceptisol). Son suelos de origen coluvial, moderadamente profundos, que se presentan en posición de plano inclinado (piedmont) y que descansan sobre un substrato aluvial de arenas, gravas y piedras que generalmente se presenta por debajo de los 160 cm.

Existe una cantidad variable de piedras sobre la superficie de los suelos y un número de bloques que aumentan en tamaño y densidad con incremento de la pendiente. Materiales generadores graníticos.



Figura 10. Mapa físico de suelo serie CHICAUMA (CHU), comuna de Lampa.

Chicauma es parte del perímetro urbano de la Región Metropolitana, su composición no se ha visto afectada por algún tipo de actividad antrópica de alto impacto como la minería, refinerías u otra industria pesada. La capacidad de uso de suelo es restringida, al ser cultivado requiere cuidadosas prácticas de manejo y de conservación.



Figura 11. Suelo Chicauma

La Tabla 6 muestra un resumen de las características de cada suelo.

Tabla 6. Características de los suelos en estudio

Propiedades	Suelo Alhué ¹	Suelo Chicauma ²
Serie	Alhué AH 522/rte IV - VI	Chicauma CHU /RM
Ubicación/Área	16 Km al Norte de las Cabras, en el pueblo El Manzano	Cerro Copado, a 6321,9 Km de Lat. UTM y a 320,8 Km de Long. UTM.
Geomorfología/Topografía	5E g8. Suelo de posición intermedia, plano depositacional, ondulado a quebrado.	plano inclinado (piedmont), con pendientes dominantes de 2 a 5%.
Material de Origen	Cenizas volcánicas de origen pumicítico	
Pluviometría	De 700 a 1000 mm.	
Drenaje	Externo: rápido; interno: bueno	Excesivamente drenado
Erosión	De manto, moderado	Ninguna o Leve

(Instituto de Investigación de Recursos Naturales, 1964¹; Centro de información de Recursos Naturales, Estudio Agrológico R.M., 1996²).

2.2 Preparación de Material

2.2.1 Lavado de Material

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

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

2.3 Caracterización fisicoquímica de los suelos en estudio.

La caracterización de los suelos en estudio consideró parámetros fisicoquímicos importantes para su utilización en los experimentos posteriores. Estos parámetros son:

textura, pH, conductividad eléctrica, carbono orgánico fácilmente oxidable, carbono orgánico total y capacidad de intercambio catiónico (CIC).

Las muestras recolectadas de los suelos en estudio fueron secadas a temperatura ambiente en bandejas de plástico y luego tamizadas con tamiz < 2 mm. (Humboldt Mfg. USA Standard Sieve); se almacenaron en frascos plásticos de 1 Kg. para su posterior análisis.

La metodología para determinar los parámetros fisicoquímicos previamente mencionados se muestra en la Tabla 7:

Tabla 7. Metodología y equipos para caracterización de ambos suelos (Muñoz G., 2015).

Parámetro	Metodología	Equipos
Textura	Método de la pipeta: velocidad de sedimentación. Ley de stocke	
pH	Electrodo combinado de vidrio-calomelano	Kit multiparametrico portátil HANNA, modelo Multi340i.
Conductividad Eléctrica	Célula conductívimetra	
Carbono orgánico fácilmente oxidable.	Método volumétrico. Procedimiento de Walkley y Black: digestión con dicromato acido, titulación con Sulfato de hierro (II).	Potenciométrico HANNA, modelo HI 111.
Carbono orgánico total	Método Gravimétrico. Calcinación a 550°C.	Mufla Barnstead International FB 1300.
Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	Percolacion con CH_3COONa , lavado con Etanol y percolación con $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	Determinación de sodio por EEL (Shimadzu, modelo AA-6800, equipado con auto sampler ASC- 6100 y software wizAArd).

2.3.1 Textura

La textura de los suelos se determinó por el método de la pipeta, aplicando la ley de Stock. Se masó 100 g de suelo correspondientes a la fracción < 2 mm y se traspaso a un frasco redondo en conjunto con 100 mL de agua destilada. Se agitó manualmente hasta formar una suspensión. Se le adicionó 30 mL de solución oxalato

de sodio saturado (Merck p.a) y se traspasó a una probeta de 1000 mL (Figura 12). Se completó el volumen 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 (formulas utilizadas y cálculos correspondientes en Anexo 1).

Posteriormente, se invierte la probeta tres veces y se coloca sobre una superficie plana. Se tomó alícuotas de 25 mL (a los tiempos obtenidos de acuerdo a la ecuación 10), las cuales fueron depositadas en vasos precipitados masados previamente y llevados a sequedad a 105 °C por 24 h. La primera alícuota correspondió a una mezcla de limo y arcilla y la segunda a arcilla. La cantidad de arena se estimó por diferencia.

$$V = kd^2 \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde,

V = velocidad de sedimentación

k = constante que depende de la temperatura

d = diámetro de partícula



Figura 12. Velocidad de Sedimentación. Método de la pipeta.

2.3.2 Humedad y factor de humedad.

Se masó 50 g de suelo en una balanza analítica (Shimadzu AUX 220) y se depositó en un vaso de precipitado previamente tarado. Se secó en estufa (Electro

Termosthatic, modelo DHG-9147A) a 105 °C durante 24 h., hasta masa constante (Anexo 2).

2.3.3 Determinación del pH y Conductividad Eléctrica.

Se masó 10 g de suelo en una balanza analítica (SHIMADZU AUX220) con una exactitud de $\pm 0,001$ g y se depositó en un frasco plástico. Se le adicionó 25 mL de agua desionizada grado Mili – Q y se agitó por 2 h a 100 rpm, en un agitador orbital (Agitador Already Enterprise Inc, modelo DSR-2800A). Transcurridas las 2 h de agitación, se midió el pH y la conductividad eléctrica utilizando un equipo multiparamétrico, sumergiendo el electrodo en el sobrenadante hasta que la lectura de los parámetros se estabilizó. Para cada muestra de suelo la medición se realizó duplicado.

2.3.4 Determinación de Carbono Orgánico fácilmente Oxidable por volumetría. Método de Walkley y Black.

En una balanza analítica (SHIMADZU AUX220) se masó $0,5 \pm 0,0001$ g de suelo en un matraz erlenmeyer, se agregó 10 mL de solución de dicromato de potasio (Merck p.a) 0,1667 M más 20 mL de ácido sulfúrico (95% - 97% Merck p.a) concentrado, se agitó manualmente y se dejó reposar durante 30 minutos bajo campana. Transcurrido el tiempo se adicionó 180 mL de agua desionizada (grado Milli – Q) y 10 mL de ácido fosfórico concentrado (Merck p.a). La solución resultante se tituló con sulfato de hierro (II) (Merck p.a) 1M y se determinó su potencial redox potenciométricamente (potenciómetro HANNA, modelo HI 111) mediante un electrodo de platino a medida que transcurría la titulación. El ensayo se realizó por duplicado y un blanco (Anexo 3).

2.3.5 Determinación del Carbono Orgánico Total por gravimetría. Método de calcinación.

En crisoles de porcelana se adicionó 1 g de suelo, el cual fue secado a 105 °C en estufa (Electro Termosthatic, modelo DHG-9147A) a masa constante. Se introdujo cada crisol en la mufla (Barnstead International FB 1300) y se calentó a 550 °C hasta masa constante. El contenido de Carbono Orgánico se obtiene por diferencia de masa (Anexo 4).

2.3.6 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).

Preparación serie de estándares de sodio.

Se preparó una solución estándar de Sodio de 100 mg/L a partir de un estándar de 1000 mg/L (Titrisol®, Merck). Se realizó una serie de estándares de concentración 0,0-0,5-1,0-2,0-2,5 mg/L. Para ello se tomó alícuotas de 0-125-250-500-625 µL respectivamente del estándar, se agregó 12,5 mL de solución supresora Cs 0,22% (se disolvió 25 g de CsCl en agua, se agregó 64 mL de HNO₃ concentrado y se diluyó a 1 L de agua) y se aforó a 25 mL con agua desionizada grado Milli - Q.

Procedimiento

Se masó en un matraz Erlenmeyer 5,00 ± 0,01 g de suelo, se adicionó 50 mL de acetato de sodio (Merck p.a), se agitó manualmente y se dejó reposar durante la noche. Al día siguiente se transfirió cuantitativamente el contenido del matraz a un embudo provisto de un papel filtro para análisis cualitativo, el filtrado se recibió en otro matraz Erlenmeyer. Se agregó 10 porciones de 10 mL de Acetato de sodio trihidratado (Merck p.a), dejando que cada porción pase totalmente antes de agregar la siguiente. Luego se lavó el suelo contenido en el embudo con etanol (Winkler grado técnico) siguiendo el protocolo anterior. Una vez que el goteo cesó, se lavó el vástago con etanol y se colocó bajo el embudo un matraz volumétrico de 100 mL, se continuó con el mismo protocolo con Acetato de amonio (Merck p.a) 1M, se completó el volumen con agua desionizada (grado Milli – Q). Finalmente se extrajo 1 mL de filtrado y se agregó 9 mL de solución supresora de cloruro de cesio 0,22% (Winkler p.a) en un tubo de llama y luego de homogenizar se midió sodio por espectrofotometría de emisión llama (EEL) a 589 nm. Cada ensayo se realizó con blanco y duplicado.

2.4 Determinación del tiempo de equilibrio en Suelos Alhué y Chicauma.

2.4.1 Preparación de las soluciones de compuestos en estudio.

Se preparó soluciones de Atrazina (Chem Service, 98,1%) y BOA (Aldrich, 98%), de una concentración de 1000 mgL⁻¹ en Acetonitrilo (Merck, grado HPLC), para el estudio del tiempo de equilibrio.

2.4.2 Determinación del Tiempo de equilibrio o de contacto en Suelos Alhué y Chicauma.

Se masó $1 \pm 0,0001$ g de cada suelo en frascos de polietileno, se les adicionó 10 mL de solución de Atrazina o BOA y se agitó a 100 rpm con un agitador orbital (Already Enterprise Inc. Modelo DSR- 2800A) a diferentes tiempos (3, 6, 12, 24, 48 y 72 horas). Cada ensayo se realizó por duplicado para cada suelo y cada compuesto. Luego de la agitación, se traspasó todo el contenido del frasco a tubos de centrifuga de 15 mL, los cuales se centrifugaron (centrifuga Boeco Germany modelo U-320) a 3500 rpm por 30 min. El sobrenadante se filtró con filtros PVDF de $0,22 \mu\text{m}$ de poro y se guardó refrigerado para su posterior análisis por HPLC.

2.5 Determinación de las curvas de adsorción en los suelos en estudio.

2.5.1 Preparación de soluciones.

Se utilizaron las soluciones estándar de Atrazina y BOA de 1000 mgL^{-1} preparadas en acetonitrilo. Además, como solución equilibrante, necesaria para mantener la fuerza iónica de la solución, se preparó una solución de CaCl_2 (Merck p.a), $0,01\text{M}$ ($0,7351$ g de CaCl_2 en 500 mL de agua desionizada grado miliQ).

2.5.2 Estudio de la Adsorción de Atrazina y BOA.

Se procedió a preparar un set de 11 frascos de polietileno, a los cuales se les adicionó 1 g de suelo, 10 mL de solución de CaCl_2 $0,01\text{M}$ y cero de Atrazina (o BOA) rotulado como frasco 1, hasta 0 mL de CaCl_2 $0,01\text{M}$ y 10 mL de Atrazina (o BOA), rotulado como frasco 11 (Figura 13). Se agitó a 100 rpm con un agitador orbital, durante el tiempo de equilibrio determinado con anterioridad.

Luego de la agitación, se traspasó todo el sobrenadante a tubos de centrifuga de 15 mL, los cuales se centrifugaron a 3500 rpm por 30 min. Transcurrido el tiempo, el sobrenadante se filtra con filtros PVDF de $0,22 \mu\text{m}$ de poro y se guarda refrigerado para su posterior análisis por HPLC. El estudio se realizó en ambos suelos con duplicado y cada herbicida por separado también con duplicado.

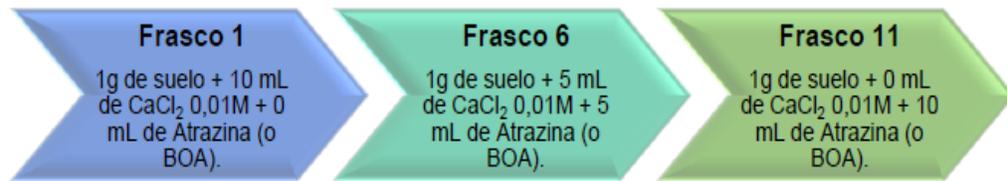


Figura 13. Esquema de ensayo para determinación de Adsorción.

2.6 Determinación de la desorción en ambos suelos.

La desorción se suele medir después de la adsorción y se basa en la extracción secuencial del herbicida con la solución equilibrante. Para ello, se guardó los frascos utilizados en el estudio de adsorción de los compuestos que contenían igual volumen de solución equilibrante y compuesto, muestras que corresponden al frasco rotulado con el N°6 en la Figura 13. Se secó el suelo residual a temperatura ambiente durante un día, se traspasó cuantitativamente a una navecilla y se masó. Posteriormente se trasvasió a un frasco y se agregó 3 mL de la solución de CaCl₂ 0,01 M, se dejó agitar durante una hora, se centrifugó durante 30 minutos a 3500 rpm el sobrenadante y se recolectó en un vaso pp, el proceso se repitió 3 veces. Se filtró con membranas de PDVF de 0,22 μm de poro y se recibió en un matraz de aforo de 10 mL, el volumen restante se completó con la solución equilibrante. Cada muestra se guardó refrigerada hasta su posterior análisis por HPLC.

2.7 Persistencia

Los estudios de persistencia de un pesticida consisten en determinar la concentración de éste en función del tiempo transcurrido. Para ello se lleva a cabo la incubación de los suelos con pesticidas, prepararon vasos plásticos separados en dos grupos (Atrazina y BOA) de acuerdo al tiempo de persistencia a estudiar: 0-3-6-9-24-48-72-96 horas y 1-2-3-4-5-6 semanas (en duplicado). A todos se les adiciona 5 g de suelo, 2,5 mL de Atrazina o BOA cuya concentración fue de 1000 mgL⁻¹. También se preparó un vaso control por cada tiempo, al cual se le agregó 2,5 mL de agua destilada (Figura 14). Todos los vasos plásticos se rociaron con agua periódicamente para mantener la humedad a capacidad de campo.



Figura 14. Preparación de vasos para el estudio de la persistencia de Atrazina y BOA en suelo Alhué y Chicauma.

Las muestras se dejaron 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 frascos cuadrados, utilizando 10 mL de Agua/AN (50/50). Los frascos se taparon y se agitaron a 100 rpm durante media hora. Se traspasó todo el contenido a tubos de centrifuga de 15 mL, se centrifugó a 3000 rpm por 15 min. Posteriormente el sobrenadante se extrajo con una jeringa de 5 mL y se traspasó a un tubo nuevo de centrifuga de 15 mL utilizando un filtro de PDVF 0,22 μm . Finalmente se guardó el tubo para su análisis posterior.

2.8 Lixiviación

Para estudiar la lixiviación de los compuestos en el suelo se utilizó tubos de PVC de 40 cm de longitud y 5 cm de diámetro, para representar el perfil del suelo. Para simular esto, dos columnas fueron empaquetadas con suelo Alhué (Columna Atrazina-Alhué: 382,5 g; Columna BOA-Alhué: 382,7 g), y otras dos con suelo Chicauma (Columna Atrazina-Chicauma: 481,5 g; Columna BOA-Chicauma: 480,5 g). En el fondo de cada columna se colocó gasa con el propósito de evitar la salida del suelo al momento del empaquetado. Dichas columnas fueron dispuestas en soportes universales lo que ayudo a fijarlas y mantenerlas, ubicando en la parte superior embudos de decantación (Figura 15) con 500 mL de solución de 1000 mgL^{-1} de cada herbicida (Atrazina y BOA), los cuales se dejaron caer a flujo constante durante 96 horas sobre

la superficie de la columna (todas las columnas fueron previamente saturadas con agua y drenadas durante 24 horas).

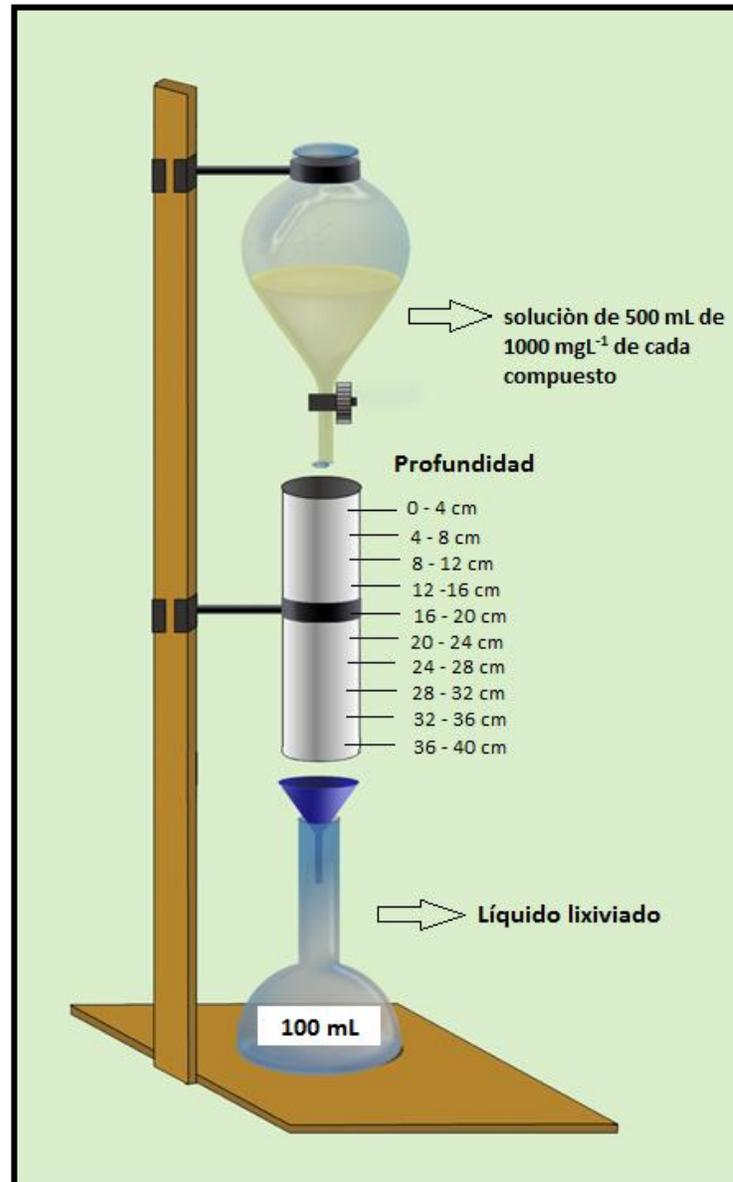


Figura 15. Columnas de PVC para el estudio de la lixiviación de pesticidas.

Los líquidos lixiviados de las columnas (Figura 16) fueron recogidos en cuatro matraces de aforo de 100 mL, en el matraz número 1 se recogieron los primeros 100 mL de líquido lixiviado y así sucesivamente hasta recoger 400 mL. La solución obtenida

del líquido lixiviado se filtró utilizando filtros PVDF 0,22 μm y posteriormente se analizó por HPLC para determinar la concentración del compuesto.



Figura 16. Lixiviado de la columna con Suelo Chicauma y pesticida Atrazina.

Una vez finalizado el proceso de recolección de los 400 mL de líquido lixiviado se realizaron 10 cortes de 4 cm a las columnas, desde las cuales se extrajo el suelo que fue secado a temperatura ambiente en placas de Petri. Una vez seco el suelo se tomó 1 g de cada corte y se trasvasió a frascos cuadrados, desde donde se extrajo el compuesto utilizando 10 mL de Agua/AN. Se tapó y agitó los frascos a 100 rpm durante media hora, se traspasó todo el contenido a tubos de centrifuga de 15 mL, se centrifugó a 3000 rpm por 30 min, para posteriormente extraer el sobrenadante con una jeringa de 5 mL y se traspasó a un tubo nuevo de centrifuga de 15 mL, filtrándolo con un filtro de PVDF 0,22 μm . Finalmente se guardó el tubo para su análisis posterior por HPLC.



Figura 17. Esquema de extracción de compuestos en cortes de la columna.

2.9 Análisis Químico

La determinación de Atrazina y BOA 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:

1) Fase Móvil: Agua Ácida / Acetonitrilo

- ✓ **Agua ácida:** Se agregó 500 μL 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).

2) Soluciones Estándar

A partir del estándar de Atrazina (Chem Service, 98,1%) y BOA (Aldrich, 98%), se realizó una curva de acuerdo al siguiente procedimiento:

- ✓ Se masó 250 mg de cada estándar por separado.
- ✓ Se disolvió en acetonitrilo y se llevó a un volumen final de 250 mL. Esta solución se consideró como solución stock (1000 mgL^{-1}).
- ✓ Se midió una alícuota de la solución stock con ayuda de una micropipeta de 100 – 1000 μL .
- ✓ Se llevó a un volumen final de 1000 μL aforando con acetonitrilo (Merck, grado HPLC).

- ✓ Se almacenó en tubos Eppendorf hasta el momento de la inyección en el HPLC.

Una vez preparada la fase móvil y las soluciones estándar, se programó el equipo utilizando el software Empower Pro, con las siguientes condiciones:

3) Condiciones Experimentales

- ✓ Fase móvil: 70/30 acetonitrilo (solvente A) / agua ácida (Solvente B).
- ✓ Volumen de inyección: 20 μL .
- ✓ Flujo Fase móvil: 1 mLmin^{-1} .
- ✓ Tiempo de análisis: 3,00 min (Para Atrazina y BOA).
- ✓ Columna: Atlantis® dC18 5, 0 μm (Waters).
- ✓ Detector: Arreglo de Fotodiodo, PDA (Waters 2996).
- ✓ Bomba: Binaria (Waters 1525).
- ✓ Desgasificador: Waters in- Line Degasser AF.

Una vez programado el equipo, se procedió a realizar las inyecciones correspondientes a las soluciones estándar de la curva de calibración y luego las muestras.

Las señales se identificaron por comparación de los tiempos de retención (t_R) y espectros UV, con las soluciones estándar.

2.9.1 Validación del método Analítico

Para validar el método utilizado (Cromatografía Líquida de alta Resolución), se utilizó las figuras de mérito que se describen a continuación:

2.9.1.1 Rango Lineal

Se prepararon soluciones que van en un rango de concentraciones de 1mgL^{-1} – 1000mgL^{-1} de las soluciones de compuestos estándar. Se determinó la función de calibración, que describe la respuesta del instrumento frente a la concentración de los compuestos utilizando como modelo una regresión lineal (Ecuación 7).

$$y = a + b x$$

Ecuación 7

Donde,

a = intercepto

b = pendiente de la regresión

2.9.1.2 Sensibilidad

La sensibilidad es asociada al valor de la pendiente de la curva de calibración de cada compuesto.

2.9.1.3 Precisión

Se realizaron tres repeticiones de las inyecciones de concentraciones de 1000, 100 y 10 mgL⁻¹ para ver la dispersión de los datos, se calculó promedio, desviación estándar y coeficiente de variación.

2.9.1.4 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.

2.9.1.5 Limite de Detección

El límite de detección se determinó a través de la curva de calibración y la desviación estándar de las áreas de la curva de la zona baja. Ocupando la siguiente Ecuación:

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

Donde,

LD = limite de detección.

Y_{bl} = Intercepto de la curva en la zona baja.

S_{bl} = Intercepto de la curva de desviación estándar de los puntos de la zona baja.

b = pendiente de la curva.

2.9.1.6 Limite de cuantificación

El límite de cuantificación se determinó a través de la curva de calibración y la desviación estándar de las áreas de la curva de la zona baja. Ocupando la siguiente Ecuación:

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

Donde,

LC = Limite de cuantificación.

Y_{bl} = intercepto de la curva en la zona baja.

S_{bl} = intercepto de la curva de desviación estándar de los puntos de la zona baja.

b = pendiente de la curva.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización fisicoquímica de los suelos estudiados.

En las Tablas 8 y 9, se muestran los resultados correspondientes a la caracterización física y química de los suelos en estudio. La textura de ambos suelos fue determinada mediante el uso del triangulo textural de suelos (Anexo 1).

Tabla 8. Textura de suelo Alhué y Chicauma.

Suelo	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Textura USDA
Alhué	50,95	40,35	8,70	Franco
Chicauma	73,71	23,96	2,33	Franco arenosa

En la Tabla 8 se observa que ambos suelos presentan una gran diferencia en los porcentajes de arena, limo y arcilla. El porcentaje de arena predomina en los dos suelos, por ende, son suelos con una alta permeabilidad. El contenido de arcilla es el que tiene influencia en la adsorción de diversos compuestos y iones presentes en el suelo. Alhué es el suelo que presenta un mayor porcentaje de arcilla.

En la Tabla 9, se muestran los valores de pH, Conductividad eléctrica (CE), Materia Orgánica (MO) y Carbono Orgánico Total (COT) y capacidad de intercambio catiónico (CIC) para ambos suelos.

Tabla 9. Valores de pH, CE, MO, CO total y CIC para suelo Alhué y Chicauma.

Suelo	pH	CE [dS/m]	MO (%)	CO total (%)	CIC [cmol+/Kg]
Alhué	6,3 ± 0,14	0,13 ± 0,0	3,47 ± 0,08	5,54 ± 0,24	6,27 ± 0,43
Chicauma	6,8 ± 0,14	0,11 ± 0,01	5,51 ± 0,16	6,80 ± 0,18	7,70 ± 0,89

Según la clasificación de la Tabla 10, el suelo Alhué presentó un pH “débilmente ácido”, mientras que suelo Chicauma, posee un pH “neutro”. El pH de ambos suelos puede considerarse relativamente neutro y similar (Tabla 9).

Tabla 10. Denominaciones de valores de pH determinados en relación suelo:solución 1:2,5.

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

(Soil Science Society of America, 2001).

Los valores de conductividad eléctrica permiten clasificar a ambos suelos según los criterios de la Tabla 11 en “No salinos”, lo que indica que son aptos para cualquier cultivo.

Tabla 11. Criterios para evaluar la salinidad de un suelo con base en su conductividad.

Categoría de Suelo	Valor (dS/m)
No salino	0 – 2,0
Poco salino	2,1 – 4,0
Moderadamente salino	4,1 – 8,0
Muy salino	8,1 – 16,0
Extremadamente salino	> 16,0

(Manual de técnicas de análisis de suelos aplicada a la remediación de sitios contaminados, 2006).

El contenido de materia orgánica (carbono orgánico fácilmente oxidable) corresponde al promedio obtenido de dos muestras realizadas. El porcentaje obtenido para suelo Alhué, que es un suelo volcánico, es considerado “muy bajo”; mientras que para suelo Chicauma, suelo no volcánico, el contenido de materia orgánica es considerado “alto” según los criterios de la Tabla 12. Basándose en los porcentajes de materia orgánica obtenidos, el suelo Chicauma presentaría una mayor adsorción de pesticidas, ya que se sabe que la capacidad del suelo para adsorber compuestos químicos aumenta con el contenido de materia orgánica (Vangestel, 1996).

Tabla 12. Interpretación del contenido de materia orgánica del suelo.

Clase	Materia Orgánica (%)	
	Suelos Volcánicos	Suelos no volcánicos
Muy Bajo	< 4.0	< 0.5
Bajo	4.1 – 6.0	0.6 – 1.5
Medio	6.1 – 10.9	1.6 – 3.5
Alto	11.0 – 16.0	3.6 – 6.0
Muy Alto	> 16.1	> 6.0

(Manual de técnicas de análisis de suelos aplicada a la remediación de sitios contaminados, 2006).

La capacidad de intercambio catiónico para suelos puede clasificarse según los criterios de la Tabla 13, en que ambos suelos poseen una clase “Baja”. Esto se condice con la baja cantidad de arcilla que poseen ambos suelos. El suelo Chicauma posee una CIC un poco más alta, lo que puede estar relacionado con la mayor cantidad de materia orgánica que presenta.

Tabla 13. Clasificación de la fertilidad de suelos de acuerdo a la CIC.

Clase	CIC(cmol(+) Kg ⁻¹)
Muy alta	> 40
Alta	25 – 40
Media	15 – 25
Baja	5 – 15
Muy baja	> 5

(Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados, 2006).

Finalmente, se puede concluir que ambos suelos poseen una fertilidad moderada según las propiedades fisicoquímicas que poseen.

3.2 Validación del Método Analítico.

Para obtener resultados de calidad analítica en el análisis de los compuestos es necesario validar el método utilizado (HPLC), para ello, se determinó las figuras de mérito. Por lo que se realizó una curva de calibración para cada compuesto utilizando cada estándar de estos preparados en acetonitrilo (Anexo 5). Los resultados obtenidos para cada figura de mérito se muestran en la siguiente Tabla:

Tabla 14. Figuras de merito para Atrazina y BOA.

Figura de Merito	Atrazina	BOA
R ²	0,99	0,99
Pendiente	13288	4366
CV %	Zona alta	1,34
	Zona media	4,98
	Zona baja	4,58
% de Recuperación	87,90	84,21
LD (mg L ⁻¹)	0,16	0,22
LC (mg L ⁻¹)	0,17	0,74

De la Tabla 14 se observa que, tanto para el caso de la Atrazina como BOA, los valores de R² 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 respectiva, según el resultado obtenido indica que fué mayor para Atrazina, debido a que presentó un mayor valor de pendiente.

El coeficiente de variación (% CV), se determinó mediante el análisis de muestras estándar de concentración conocida (Zona alta: 1000 mgL⁻¹; Zona media: 100 mgL⁻¹ y zona baja 10 mgL⁻¹) a diferentes intervalos de tiempo. Para Atrazina, los valores para coeficiente de variación son todos menores a 5% para todas las concentraciones medidas, por ende, el método resultó preciso para altas y bajas concentraciones. En el caso del BOA, se concluye que a altas concentraciones los resultados son también precisos; en cambio en la zona de baja concentración, el análisis resultó menos preciso. Por lo tanto, el método de análisis es adecuado para ambos compuestos en zonas altas y disminuye al analizar la zona baja en el caso del BOA.

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 14, se observa que los valores obtenidos fluctúan dentro del rango aceptado para exactitud, 80% a 120%. Por lo que, se deduce que el método analítico muestra una exactitud adecuada.

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 puede ser detectado y cuantificado por el método utilizado. Los valores de LD y LC obtenidos en las figuras de mérito sugieren que el método sería adecuado para realizar la cuantificación de los compuestos.

3.3 Análisis Químico por HPLC.

Las señales obtenidas en el análisis por HPLC, tanto de Atrazina como de BOA, fueron claras y bien definidas, como se muestra en las siguientes figuras:

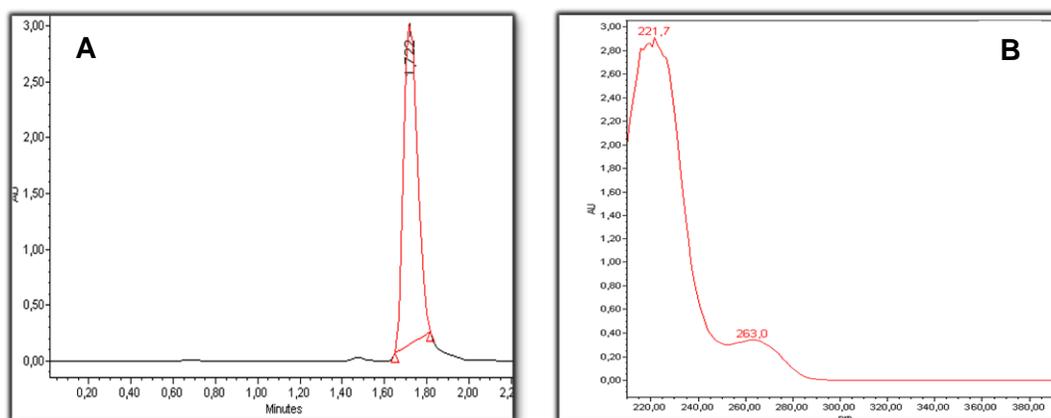


Figura 18. A) Cromatograma estándar de Atrazina. B) Espectro UV de Atrazina. (Condiciones de análisis $\lambda = 221,7\text{nm}$; AN/Agua ácida (50 μL de ácido ortofosfórico (85% Merck) 1L de Agua desionizada (pH 3)) = 70/30; Flujo 1 mLmin⁻¹).

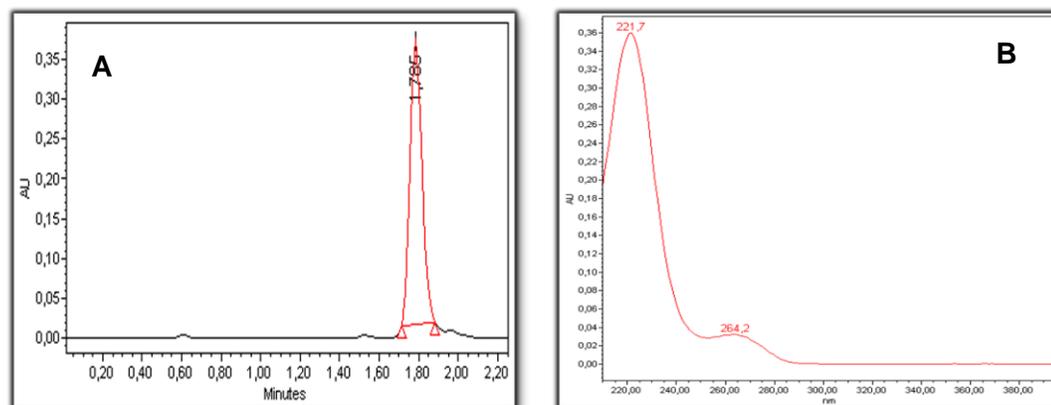


Figura 19. A) Cromatograma de muestra de Atrazina en suelo Alhué. B) Espectro UV de muestra de Atrazina en Suelo Alhué. (Condiciones de análisis $\lambda = 221,7\text{ nm}$; AN/Agua ácida (50 μL de ácido ortofosfórico (85% Merck) a 1L de Agua desionizada (pH 3)) = 70/30; Flujo 1 mL min⁻¹).

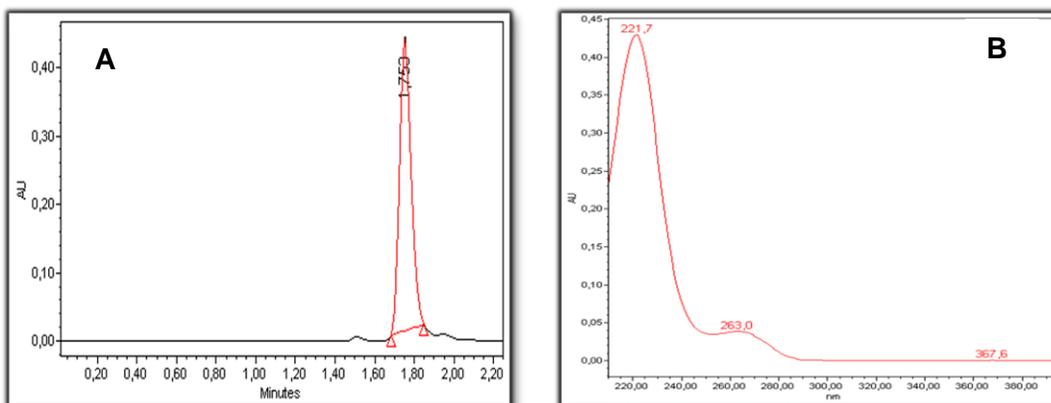


Figura 20. A) Cromatograma de muestra Atrazina en suelo Chicauma. B) Espectro UV de muestra de Atrazina en Suelo Chicauma. (Condiciones de análisis $\lambda = 221,7$ nm; AN/Agua ácida (50 μ L de ácido orto- fosfórico (85% Merck) a 1L de Agua desionizada (pH 3)) = 70/30; Flujo 1 mL min⁻¹).

En las Figuras 18, 19 y 20 se muestran los cromatogramas y espectro UV para Atrazina. Como se observa, los valores del tiempo de retención en la solución estándar ($t_R = 1,72$), fueron bastante similares a los tiempos de retención encontrados en suelo Alhué ($t_R = 1,79$) y suelo Chicauma ($t_R = 1,75$). Esto sugiere un comportamiento similar de Atrazina en ambos suelos, en relación a la retención por la columna.

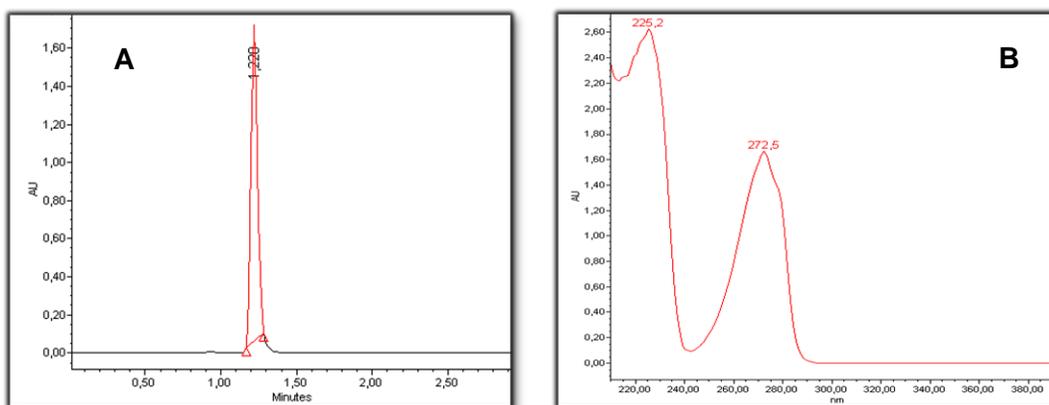


Figura 21. A) Cromatograma estándar del BOA. B) Espectro UV del BOA. (Condiciones de análisis $\lambda = 272,5$ nm; AN/Agua ácida (50 μ L de ácido orto- fosfórico (85% Merck) a 1L de Agua desionizada (pH 3)) = 70/30; Flujo 1 mL min⁻¹).

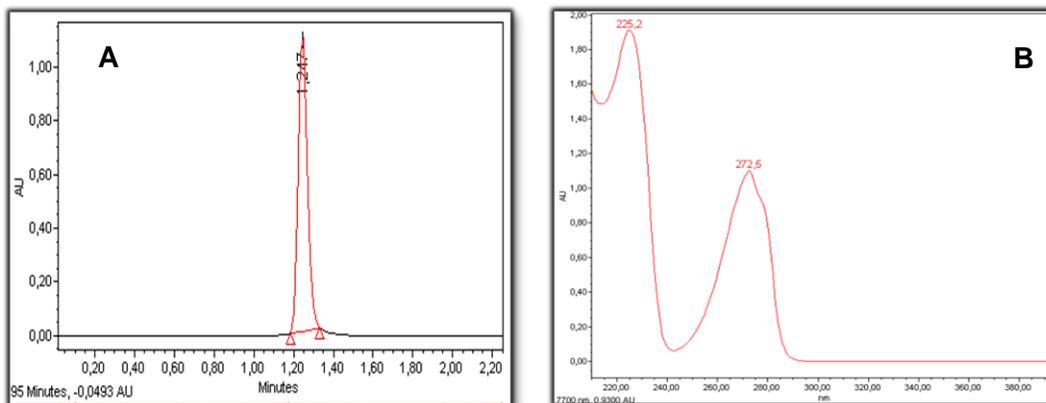


Figura 22. A) Cromatograma de muestra de BOA en suelo Alhué. B) Espectro UV de muestra de BOA en suelo Alhué. (Condiciones de análisis $\lambda = 221,7$ nm; AN/Agua ácida (50 μ L de ácido orto- fosfórico (85% Merck) a 1L de Agua desionizada (pH 3)) = 70/30; Flujo 1 mL min^{-1}).

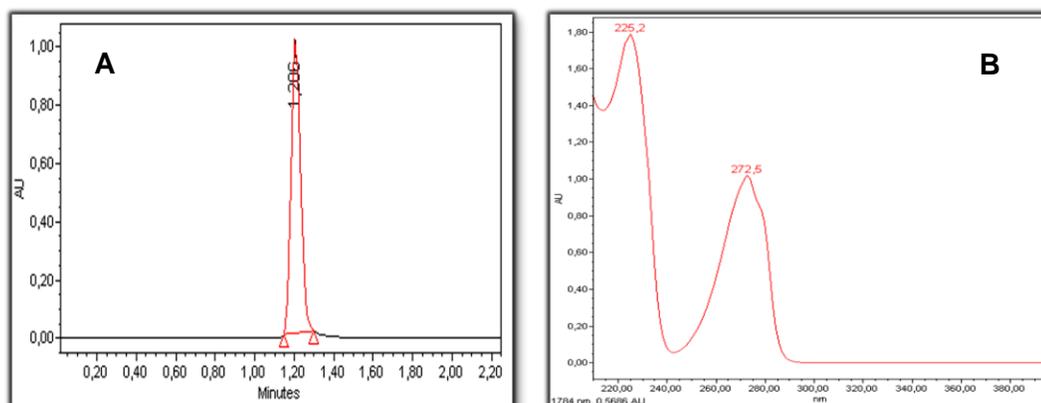


Figura 23. A) Cromatograma de muestra de BOA en suelo Chicauma. B) Espectro UV de muestra de BOA en suelo Chicauma. (Condiciones de análisis $\lambda = 221,7$ nm; AN/Agua ácida (50 μ L de ácido orto- fosfórico (85% Merck) a 1L de Agua desionizada (pH 3)) = 70/30; Flujo 1 mL min^{-1}).

En las Figuras 21, 22 y 23, se muestran los cromatogramas y espectro UV para BOA. Como se observa, los valores del tiempo de retención en la solución estándar ($t_R = 1,22$), fueron bastante similares a los tiempos de retención encontrados en suelo Alhué ($t_R = 1,25$) y suelo Chicauma ($t_R = 1,21$). Esto sugiere un comportamiento similar de BOA en ambos suelos, en relación, a la retención por la columna.

3.4 Determinación del Tiempo de Equilibrio

Debido a 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 se logra el equilibrio. Una vez que el suelo entra en contacto con el pesticida se produce una interacción adsorbato – adsorbente, la cual alcanza una estabilidad cuando los sitios disponibles de adsorbente son saturados con moléculas de adsorbato, lo que es conocido como tiempo de equilibrio.

En la Figura 24 se muestra la variación de concentración de Atrazina y BOA en función del tiempo para los suelos Alhué y Chicauma, en que se puede observar que los tiempos de equilibrio ocurren después de las 48 h para ambos herbicidas en ambos suelos (Anexo 7).



Figura 24. Curvas de concentración adsorbida para Atrazina y BOA en Suelo Alhué (izquierda) y Suelo Chicauma (derecha).

3.5 Aplicación del modelo cinético de Elovich.

Existen diversos modelos para determinar el proceso cinético de adsorción, uno de ellos es el modelo cinético de Elovich que se aplica a los sistemas de adsorción heterogéneos sólido-líquido. Este modelo es adecuado para aplicaciones generales que tienen una cinética de quimisorción. Para aplicar el modelo, se grafica la concentración adsorbida ($C_{S,Exp.}$) en función de \ln del tiempo de agitación ($\ln(t)$), a

partir de ésta se obtuvo una ecuación logarítmica (Anexo 8) de la cual se obtuvo el valor de $C_{s,Cal}$. Mediante este modelo es posible establecer si los datos experimentales y teóricos obtenidos tienen correlación (Anexo 7). A continuación, se muestran las curvas obtenidas para Atrazina y BOA, en los suelos Alhué y chicauma:

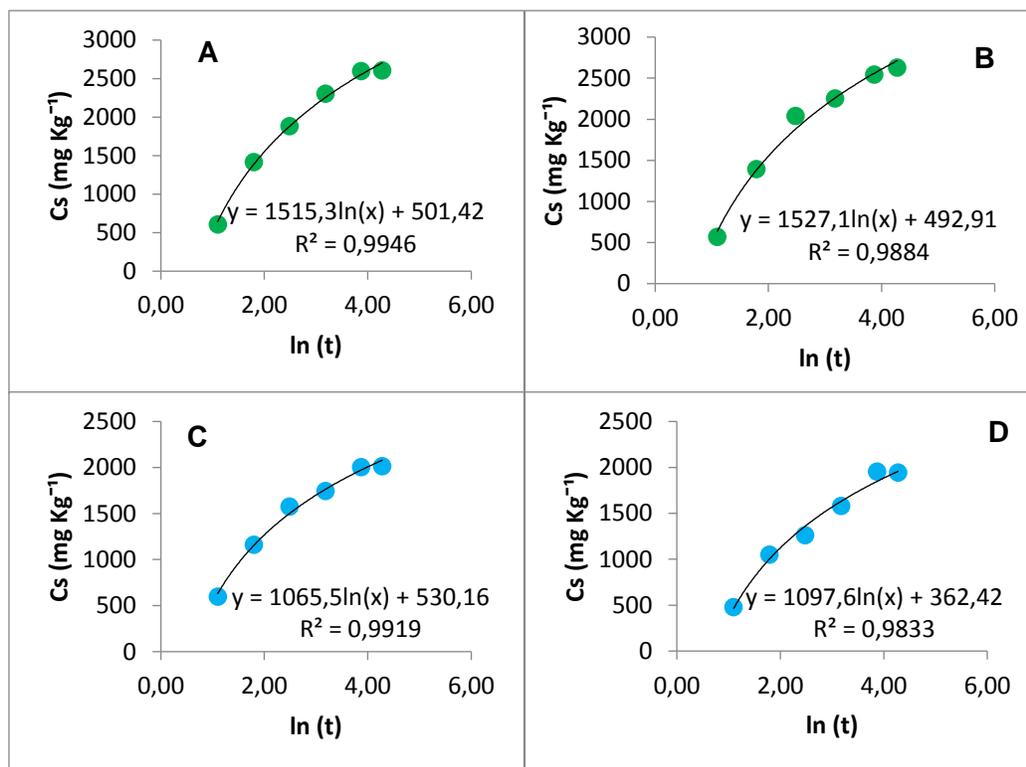


Figura 25. Aplicación del modelo cinético de Elovich a los datos experimentales del tiempo de equilibrio para Atrazina: A) Suelo Alhué y B) Suelo Chicauma; y para BOA: C) suelo Alhué y D) Suelo Chicauma.

Para determinar si el proceso en estudio puede ser analizado mediante el modelo de Elovich, se consideran dos parámetros: R^2 (coeficiente de correlación) y ARE (error relativo) que diferencia entre los valores experimentales y los obtenidos a partir del modelo. Si R^2 es mayor a 0,8 y ARE menor al 10% indican un buen ajuste y la cinética de adsorción está de acuerdo con el modelo cinético de Elovich.

Tabla 15. Valores de R^2 y % ARE calculados a partir del ajuste del Modelo de Elovich para los pesticidas Atrazina y BOA en ambos suelos.

Suelo	Parámetro	Atrazina	BOA
Alhué	R^2	0,99	0,99
	% ARE	9,95	9,44
Chicauma	R^2	0,99	0,98
	% ARE	9,97	9,95

De acuerdo a los valores que se muestran en la Tabla 15, es posible inferir que la determinación del tiempo de equilibrio de Atrazina y BOA en los suelos Alhué y Chicauma se ajustan al Modelo Cinético de Elovich, debido a que para todos los casos el coeficiente de correlación (R^2) es mayor a 0,8 y el error relativo (ARE) es menor al 10%, por lo que, la velocidad de adsorción puede ser descrita a través de este modelo para ambos compuestos.

3.6 Isotermas de Adsorción

El proceso de adsorción del adsorbato por el adsorbente puede ser descrito como favorable, lineal o desfavorable, lo que permite predecir la movilidad de los compuestos en el suelo. La adsorción puede ser descrita mediante isotermas de adsorción, en que se obtiene una relación entre la concentración adsorbida (C_s) vs concentración en el equilibrio (C_e) (Anexo 9). En las Figuras 26 y 27 se muestran las isotermas de adsorción para Atrazina y BOA en los suelos Alhué y Chicauma, respectivamente.

Al comparar las isotermas de adsorción de Atrazina para los suelos Alhué y Chicauma, con los tipos generales de curvas de adsorción (Figura 6, página 14) es posible determinar que para suelo Alhué se presentó una adsorción favorable y para suelo Chicauma una adsorción lineal; para BOA la isoterma de adsorción es lineal en suelo Alhué y, para suelo Chicauma se observa el mismo comportamiento. Cuando se habla de adsorción favorable, se hace referencia a que el adsorbato posee afinidad con la superficie del adsorbente y en una adsorción no favorable, no es posible observar una afinidad adsorbato-adsorbente.

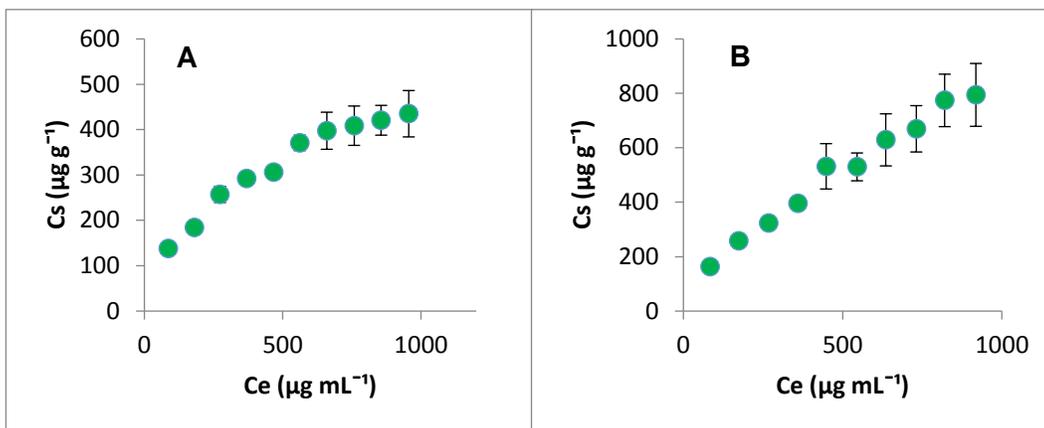


Figura 26. Isotherma de adsorción de Atrazina en Suelo Alhué (A) y en Suelo Chicauma (B).

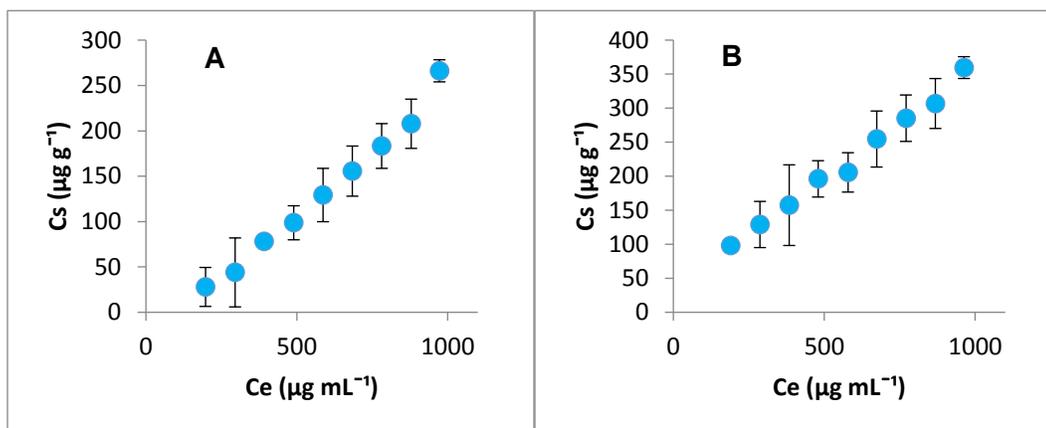


Figura 27. Isotherma de adsorción de BOA en Suelo Alhué (A) y en Suelo Chicauma (B).

Si bien se puede observar cierta tendencia en las isothermas experimentales de los compuestos estudiados en ambos suelos, es importante destacar que a dichas isothermas no se les ha aplicado ningún modelo matemático, por esto es necesario realizar el estudio a través de algunos modelos y clasificarlas de acuerdo a los tipos generales de isothermas.

3.6.1 Parámetros Kd y Koc

Los coeficientes de distribución (Kd) y adsorción (Koc) entregan información respecto de la interacción entre adsorbato y adsorbente. El coeficiente de distribución (Kd) representa la movilidad de los compuestos en los suelos, indicando la capacidad del suelo para retener un compuesto. Por otro lado, el coeficiente de adsorción (Koc) indican una mayor o menor afinidad de los pesticidas con la fracción orgánica del suelo, un Koc elevado indica que el plaguicida se fija con firmeza en la materia orgánica del suelo, por lo que poca cantidad del compuesto se mueve a las aguas superficiales o a los acuíferos. Por ende, el coeficiente de adsorción de carbono orgánico puede otorgar una visión acerca de las velocidades de migración de los pesticidas en el suelo.

Los valores obtenidos para Atrazina y BOA, calculados en la proporción 50/50 del frasco 6 (Figura 13), en los suelos Alhué y Chicauma se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 16. Valores de Kd y Koc para Atrazina y BOA en suelo Alhué y Chicauma.

Suelo		Kd [50/50]	Koc [50/50]
Alhué	Atrazina	0,65	32,5
	BOA	0,20	10,0
Chicauma	Atrazina	1,19	37,1
	BOA	0,41	12,8

Al analizar los valores obtenidos en Tabla 16, se observa que ambos pesticidas presentan un mayor valor de Kd en suelo Chicauma, lo que podría estar relacionado con la mayor cantidad de materia orgánica que posee este suelo, en comparación con suelo Alhué. Esto indicaría que Atrazina y BOA son mas a fines con el suelo Chicauma, por lo tanto, serían adsorbidos con mayor intensidad.

Según la clasificación para Koc que se muestra en la Tabla 4 (página 17), ambos pesticidas en ambos suelos presentan una adsorción débil, lo que implica que podrían distribuirse en cuerpos de agua al no ser fijados por la materia orgánica. Sin embargo, cabe destacar que Atrazina presenta valores de Koc mayores a BOA en ambos suelos, lo que podría significar que Atrazina estaría menos biodisponible que BOA. El orden de adsorción sería entonces, para suelos Alhué y Chicauma, Atrazina

mayor que BOA, observándose valores un poco mayores en suelo Chicauma debido posiblemente a la mayor contribución de componentes orgánicos en este suelo.

En el documento Caracterización del Manejo de Herbicidas en Aguas Subterráneas (Ormeño, J. 2015), se determinó que uno de los principios susceptibles de percolar a napas subterráneas son aquellos herbicidas pertenecientes a la familia de las triazinas, entre ellos, uno de los más importantes, es la Atrazina, de la cual se determinó que posee un valor de Koc de 100 (clasificación débil). Este herbicida es utilizado intensamente en el cultivo de maíz en la zona central, es por esto que debiera ponerse énfasis en aguas de pozos ubicados en sectores tradicionalmente maiceros de estas regiones (Región Metropolitana y VI Región) pues hay un uso prolongado de Atrazina. Este estudio concuerda con los valores de Koc obtenidos para Atrazina en ambos suelos, dando cuenta de la susceptibilidad de este compuesto a lixiviar hacia aguas subterráneas causando una posible contaminación.

3.6.2 Modelo de Langmuir

El modelo de isoterma de Langmuir corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Este modelo se puede aplicar a pesticidas en suelos, y determina la saturación de los sitios disponible. La expresión para este modelo viene dada por la siguiente Ecuación:

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{1}{b x m} + \frac{C_e}{x m} \quad \text{Ecuación 10}$$

El modelo de Langmuir establece los siguientes supuestos:

- La superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes.
- Sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición.
- Su adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí).

En las Figuras 28 y 29, se muestran las isotermas de adsorción según el modelo de Langmuir para Atrazina y BOA en ambos suelos (Anexo 9).

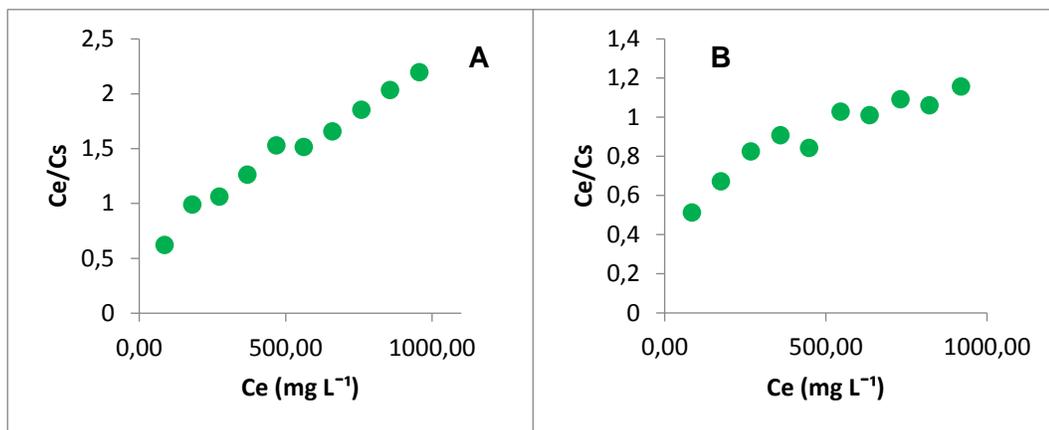


Figura 28. Isoterma de adsorción utilizando el modelo de Langmuir para Atrazina en A) Suelo Alhué y B) Suelo Chicauma.

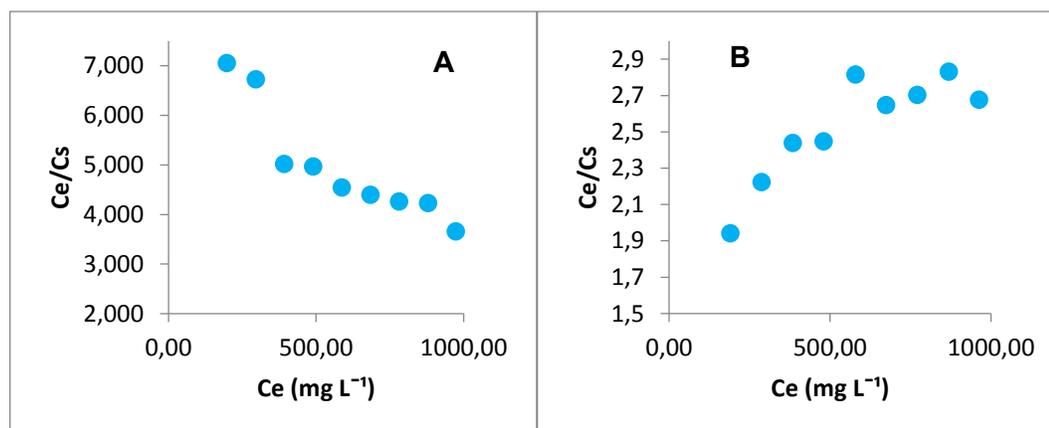


Figura 29. Isoterma de adsorción utilizando el modelo de Langmuir para BOA en A) Suelo Alhué y B) Suelo Chicauma.

Para Atrazina en suelo Alhué la isoterma obtenida es de tipo C (Giles y col., 1979) (Anexo 6, página 82), lo que sugiere una afinidad relativa de las moléculas de adsorbato con el adsorbente. Por otro lado, la isoterma obtenida para Atrazina en suelo Chicauma es de tipo L, que describe una alta afinidad de adsorción entre adsorbato y adsorbente y, usualmente, indica una quimisorción.

Para el compuesto BOA, la isoterma obtenida es de tipo L en suelo Chicauma. Como se dijo anteriormente esta isoterma describe una alta afinidad. Para BOA en suelo Alhué la isoterma obtenida no corresponde a ninguna de las clasificaciones descritas anteriormente, ya que la adsorción resultó ser desfavorable.

3.6.3 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich permite conocer la capacidad de cada suelo para adsorber los pesticidas agregados. Para su determinación se aplica la Ecuación de Freundlich (Anexo 6, página 84):

$$\text{Log} (C_s) = \frac{1}{n_f} \text{Log} (C_e) + \text{Log}(K_f) \quad \text{Ecuación 11}$$

Este modelo relaciona el log de la concentración adsorbida (C_s) en función del log de la concentración en el equilibrio (C_e) (Anexo 11), los resultados de las isotermas de adsorción de Freundlich se muestran en las Figuras 30 y 31.

Una forma de analizar la aplicación del modelo de Freundlich es a través de la constante de intensidad de adsorción (n_f) y la constante de capacidad de adsorción (K_f), parámetros que corresponden a la pendiente y al intercepto de la ecuación de la recta respectivamente. Si $n_f > 1$ se considera que la adsorción es favorable (Chamorro, A.F., y col. 2012). La constante K_f de Freundlich determina la afinidad adsorbato – adsorbente, en que a mayor K_f mayor afinidad.

Además de analizar los parámetros n_f y K_f para determinar si el estudio de los pesticidas ajusta o no al modelo, se debe considerar R^2 el cual debe ser superior a 0,95 ya que se aplicó la ecuación linealizada correspondiente al modelo.

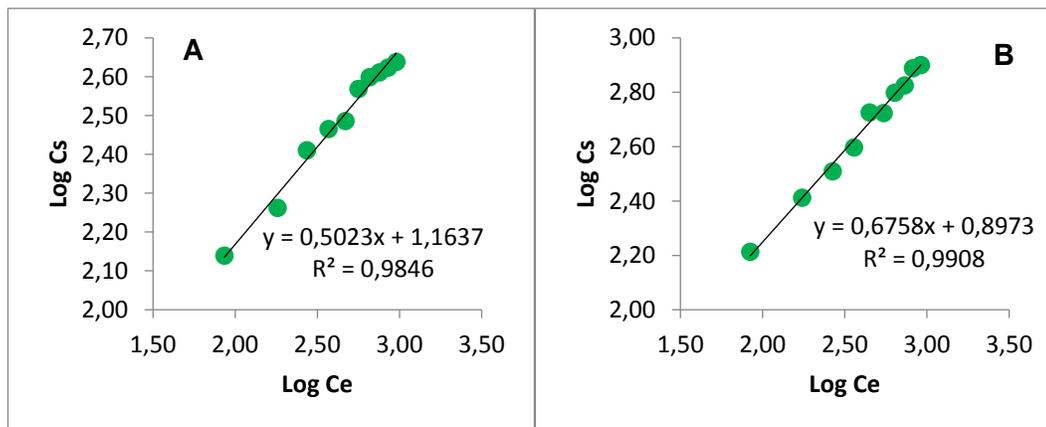


Figura 30. Isoterma de adsorción utilizando el modelo de Freundlich para Atrazina en A) Suelo Alhué y B) Suelo Chicauma.

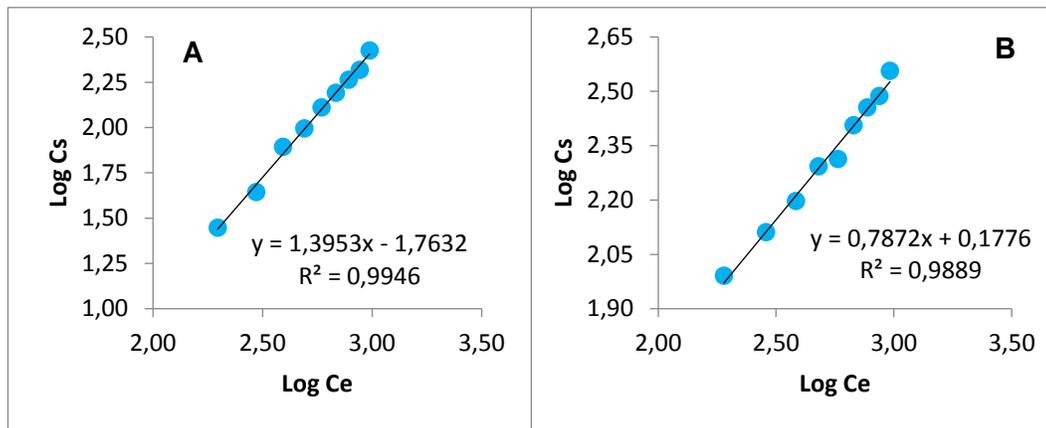


Figura 31. Isoterma de adsorción utilizando el modelo de Freundlich para BOA en A) Suelo Alhué y B) Suelo Chicauma.

En la siguiente tabla se muestran los parámetros de Freundlich obtenidos para Atrazina y BOA en los suelos en estudio.

Tabla 17. Parámetros de Freundlich de Atrazina y BOA para los suelos Alhué y Chicauma.

Atrazina				
Suelo	K_f	$1/n_f$	n_f	R^2
Alhué	14,58	0,5023	1,99	0,98
Chicauma	7,89	0,6758	1,48	0,99
BOA				
Suelo	K_f	$1/n_f$	n_f	R^2
Alhué	0,02	1,3915	0,72	0,99
Chicauma	1,51	0,7872	1,27	0,99

De acuerdo a los valores que se observan en la Tabla 17, Atrazina y BOA 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 Atrazina en ambos suelos y para BOA solo en el suelo Chicauma.

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, lo que podría estar relacionado con el mayor contenido de arcillas presentes en él; y BOA tendría una afinidad más débil con la fase sólida de ambos suelos, ya que sus valores de K_f son los más bajos, por lo que se podría movilizar a través de los perfiles del suelo. Sin embargo, en Chicauma se

observa un valor más alto, que podría estar relacionado con el mayor contenido de materia orgánica presente en este suelo.

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 isotermas de adsorción experimentales (Baskaran y col., 1996).

3.7 Estudio de la Desorción

Para determinar la desorción de los pesticidas en estudio se utilizaron los frascos número 6 del estudio de la adsorción correspondiente a la proporción 50/50 (5 mL de CaCl_2 0,01 M más 5 mL de Atrazina o BOA de 1000 mgL^{-1}). Para lograr la extracción de los pesticidas del suelo se utilizó como solución extractante CaCl_2 0,01 M. Este extractante permite mantener la fuerza iónica de la solución, estabilizar la carga de las partículas sólidas, minerales o no minerales, y conseguir el mismo nivel de agregados en el medio poroso (Rodríguez, R., 2009). En la siguiente Tabla se muestran los valores obtenidos en el estudio de desorción en ambos suelos.

Tabla 18. Estudio de la desorción de Atrazina y BOA en los suelos Alhué y Chicauma.

Atrazina			
Suelo	Concentración agregada (mgL^{-1})	Concentración encontrada (mgL^{-1})	% Desorción
Alhué	500	59,3	$11,9 \pm 0,66$
Chicauma	500	49,5	$9,91 \pm 0,47$
BOA			
Suelo	Concentración agregada (mgL^{-1})	Concentración encontrada (mgL^{-1})	% Desorción
Alhué	500	72,1	$14,4 \pm 0,64$
Chicauma	500	57,6	$11,5 \pm 0,55$

Al observar la Tabla 18, se puede determinar que BOA presenta mayores porcentajes de desorción en suelo Alhué (14,41 %) y en suelo Chicauma (11,52 %), lo que concuerda con las constantes anteriormente determinadas, K_d y K_{oc} que son mucho menores que las obtenidas para el pesticida Atrazina (Tabla 16). Por ende, de acuerdo a estas constantes, se puede determinar que Atrazina presenta una mayor adsorción que BOA por ambos suelos, sugiriendo que tendría mayor retención, lo que se ve reflejado en sus menores porcentajes de desorción.

Al analizar los porcentajes obtenidos para cada suelo, se puede determinar que son mayores en suelo Alhué, lo que podría estar relacionado con su menor porcentaje de materia orgánica. Por otro lado, suelo Chicauma presenta menores porcentajes de desorción, ya que posee mayor porcentaje de materia orgánica lo que favorece la retención de ambos pesticidas.

3.8 Estudio de la Persistencia de Atrazina y BOA en los suelos estudiados.

Cuando un pesticida cae al suelo ocurren diversos procesos: una etapa inicial muy breve en la que se mantiene una alta concentración del plaguicida llamada fase de latencia; luego, una fase de disipación en la cual la concentración inicial del pesticida decae rápidamente y, finalmente, una etapa en la que la disminución es lenta (Figura 7).

Es importante, para entender la dinámica de un plaguicida en el suelo, determinar la persistencia que tendrá en él, ya que este parámetro podría indicar el periodo en el que el compuesto estará biodisponible. En las Figuras 32 y 33 se muestra el estudio de persistencia para Atrazina y BOA en suelos Alhué y Chicauma, respectivamente.

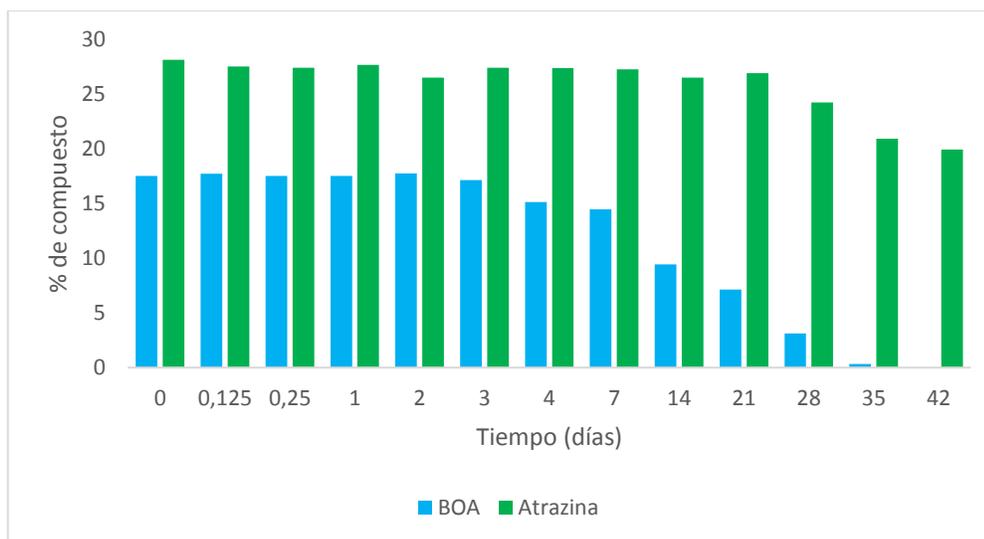


Figura 32. Variación del % de concentración de Atrazina y BOA en el tiempo (días) en Suelo Alhué.

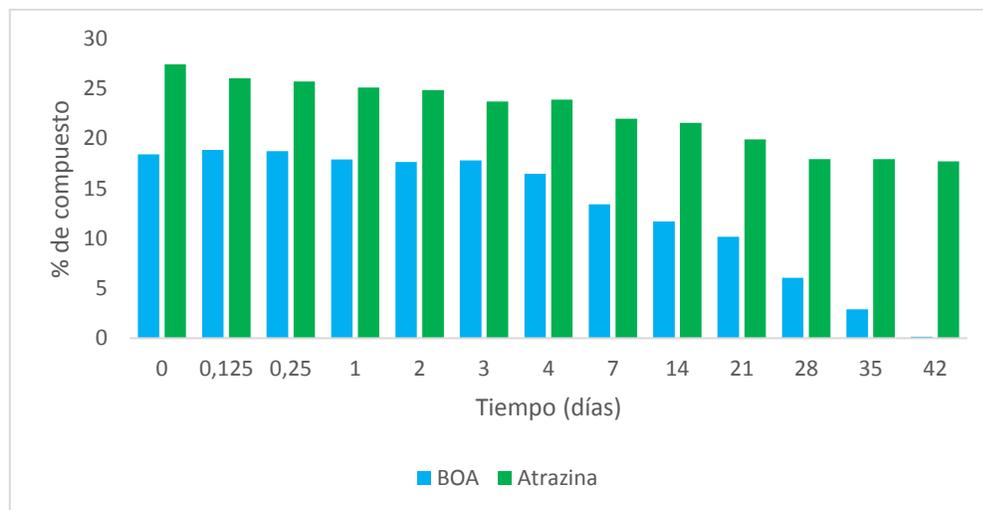


Figura 33. Variación del % de concentración de Atrazina BOA en el tiempo (días) en Suelo Chicauma.

En la Figura 32 y 33, se observa que la concentración de Atrazina disminuye lentamente al pasar los días, en ambos suelos. A tiempo cero, el porcentaje de Atrazina en suelo Alhué es un 28,2% y en suelo Chicauma un 27,4%. Además, es posible observar que a los 42 días (tiempo de término del estudio) aún se encuentra un 19,9% de Atrazina en suelo Alhué y un 17,7% en suelo Chicauma. Al determinar el tiempo de vida media (Tabla 19), que es el dato que indica la persistencia de los plaguicidas, se encuentra que la disipación del 50% de la concentración inicial es a los 48 días en suelo Alhué y 72 días en suelo Chicauma, lo que explicaría por qué al terminar el estudio todavía es posible encontrar Atrazina en ambos suelos.

De acuerdo a los valores obtenidos para el tiempo de vida media, se podría clasificar la Atrazina en ambos suelos como un plaguicida “moderadamente persistente” (Tabla 5). Este resultado es similar a los obtenidos en otros trabajos, por ejemplo, en el estudio realizado por González–Márquez y col. (2005) se informa una vida media de Atrazina de 120 días para una muestra de suelo del distrito de Sinaloa, México. Además, ha sido informado en otros estudios que el contenido de carbono orgánico y la presencia de arcillas alofánicas determina una mayor persistencia o adsorción de Atrazina en los suelos (Muller y col., 2003).

En otros estudios realizados para determinar la vida media de la Atrazina en el suelo a nivel mundial, se ha informado, por ejemplo, valores de tiempo de vida media en suelos de Brasil, entre 56 y 54 días (Nakagawa y col., 1995). Por otra parte,

Sorenson y col. (1994) indican que aún después de 16 meses, la Atrazina y sus productos de degradación estaban presentes en suelos de Minnessota, con un potencial de movilidad que puede llegar a contaminar aguas subterráneas.

En la Figura 33 y 34 se observa en ambos suelos una disminución lenta de BOA hasta los 4 días y posteriormente una disminución drástica. A los 42 días de control en suelo Chicauma se encuentra solo un 0,17% de la concentración de BOA y en el suelo Alhué no fue detectado. En el tiempo cero en suelo Alhué hay un 17,4% y en suelo Chicauma un 18,4%.

En la siguiente Tabla se muestra los resultados obtenidos para el Índice de GUS y el tiempo de vida media de ambos compuestos en estudio (Anexo 12).

Tabla 19. Valores de Índice de GUS y tiempo de vida media para Atrazina y BOA en suelos Alhué y Chicauma.

Atrazina		
	Índice de GUS	Tiempo de vida media (Días)
Alhué	4,18	48,1
Chicauma	4,51	72,2
BOA		
	Índice de GUS	Tiempo de vida media (Días)
Alhué	2,49	6,71
Chicauma	2,80	9,31

En la Tabla 19 se muestra el tiempo de vida media para BOA. Los valores obtenidos fueron 6,7 días en suelo Alhué y 9,3 días en suelo Chicauma, lo que concuerda con las bajas concentraciones encontradas las últimas semanas de análisis de persistencia. Basándose en los valores de vida media obtenidos es posible clasificar al pesticida BOA según la Tabla 5, como “no persistente” en ambos suelos. Este es el primer estudio sobre la persistencia de este aleloquímico en suelos agrícolas, por ende, no ha sido posible comparar los resultados obtenidos con literatura anterior.

Al analizar los resultados se ve que ambos pesticidas poseen mayores tiempos de vida media en el suelo Chicauma, lo que indica que la disipación es menor que en el suelo Alhué. También, es posible atribuir estos resultados a los contenidos de materia orgánica presentes en cada suelo en estudio. El suelo Chicauma es el suelo con mayor contenido de materia orgánica y es donde los pesticidas son más adsorbidos, lo que

deriva en una mayor persistencia, esto es concordante con los valores de Koc para Atrazina y BOA en este suelo.

Ghidey y col., 1997, entre otros estudios, han demostrado que la variabilidad espacial y temporal de las concentraciones de los pesticidas en el suelo están correlacionadas al pH, a la capacidad de intercambio catiónico y al contenido de materia orgánica del suelo.

En la Tabla 19, se muestra también los valores del Índice de GUS (Groundwater Ubiquity Score), que es un indicador de la potencial contaminación basado en una aproximación empírica que permite clasificar a los pesticidas en:

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

Según esta clasificación, Atrazina sería clasificado como compuesto lixiviable en ambos suelos, lo que podría indicar la posible migración hacia las napas freáticas. BOA sería clasificado como compuesto de transición en suelo Alhué y en suelo Chicauma.

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

3.9 Estudio de la Lixiviación.

Para determinar la posible lixiviación de los pesticidas se estudió el lixiviado que fue recolectado en 4 matraces de aforo de 100 mL, y por otro lado se determinó la cantidad de compuesto adsorbido por el suelo empaquetado en cada columna, la cual se cortó en 10 trozos equivalentes de 4 cm (Anexo 13).

La concentración de cada compuesto en el lixiviado que fue recolectado en matraces de aforo, se muestra en las siguientes Figuras.

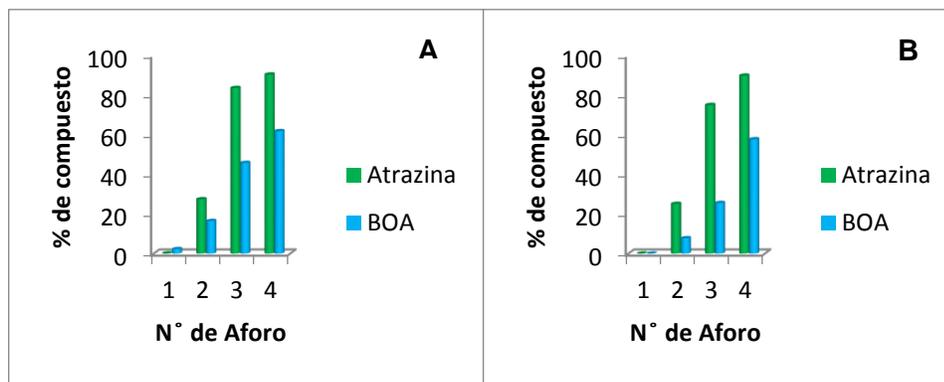


Figura 34. Porcentaje de Atrazina y BOA encontrado en el líquido lixiviado en: A) Suelo Alhué y B) Suelo Chicauma.

En la Figura 34 se presentan los resultados del porcentaje de Atrazina y BOA obtenidos en el líquido lixiviado en suelo Alhué y suelo Chicauma. El compuesto Atrazina lixivia más fuertemente que BOA, llegando casi a un 100% de concentración en el aforo número 4, en el cual se reciben los últimos 100 mL de líquido lixiviado. El comportamiento de ambos pesticidas es similar en los suelos en estudio, a medida que va aumentando la recolección de lixiviado aumenta la concentración obtenida. Los resultados obtenidos son concordantes con el Índice de GUS obtenido para ambos pesticidas, donde Atrazina resultó ser lixiviable en suelo Alhué y suelo Chicauma, mientras que BOA es un compuesto de transición, por ende, lixivia en menor cantidad.

Estudios previos han obtenido resultados similares, en los que Atrazina posee la mayor frecuencia de contaminación de aguas subterráneas por herbicidas (38%) presentando niveles de contaminación altamente variables desde 0,1 a 27 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Funari y col. 1995). Para BOA no se han descrito procesos de lixiviación.

En las Figuras 35 y 36, se muestran los porcentajes de Atrazina y BOA obtenidos de cada uno de los cortes realizados a las columnas. Los porcentajes encontrados son relativamente bajos, en suelo Alhué se encontró un máximo de Atrazina de 21% y un 24% de BOA. Para suelo Chicauma se encontró un máximo de Atrazina de 10% y un 22% de BOA. En el extracto obtenido de cada columna no se aprecia una tendencia clara, excepto en la columna BOA-Chicauma, donde se observa que a profundidades medias el porcentaje de compuesto es menor que en las menores y mayores profundidades.

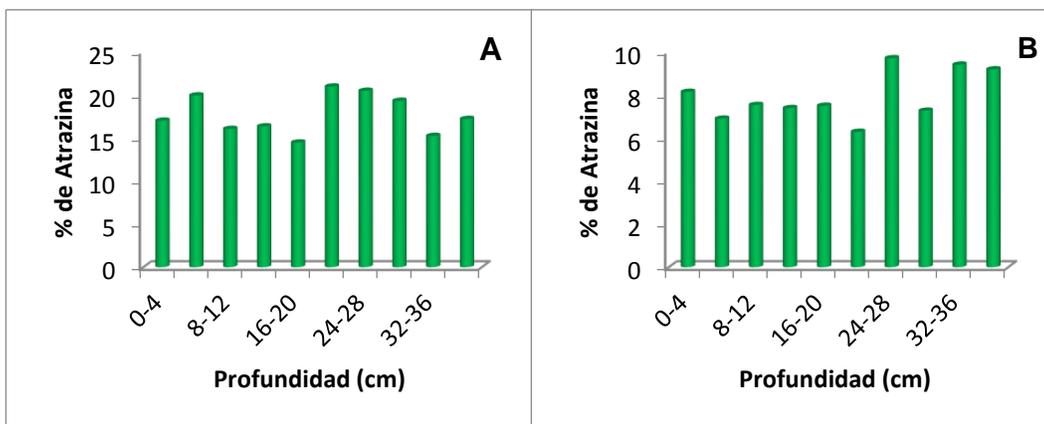


Figura 35. Porcentaje de concentración de Atrazina v/s profundidad (cm) en columnas de lixiviación en A) suelo Alhué y B) suelo Chicauma.

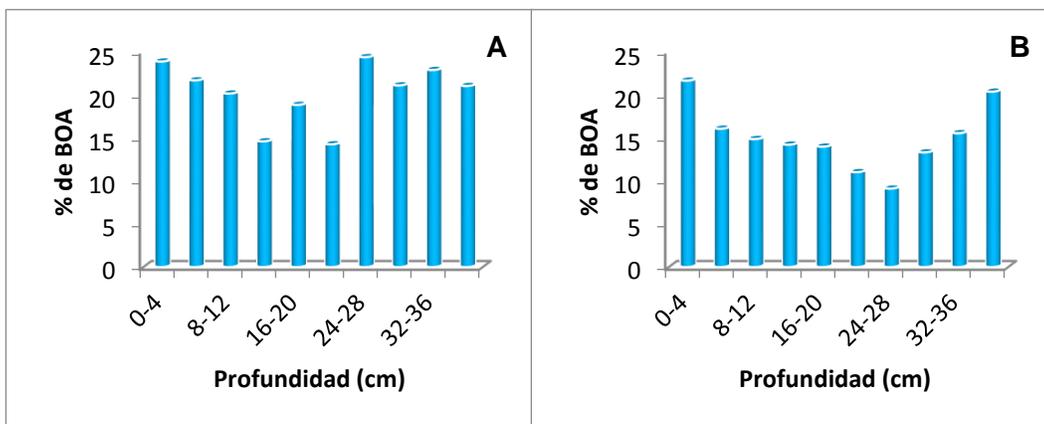


Figura 36. Porcentaje de concentración de BOA v/s profundidad (cm) en columnas de lixiviación en A) suelo Alhué y B) suelo Chicauma.

Los porcentajes obtenidos de Atrazina y BOA en cada corte están acorde con lo esperado, ya que al analizar el líquido lixiviado fue posible determinar que hubo una alta lixiviación, sobre todo de Atrazina, por lo que es concordante encontrar menor porcentaje de este compuesto en los cortes realizados. Por su parte BOA presentó una menor lixiviación, pero un mayor porcentaje de compuesto en los cortes realizados en la columna.

IV. CONCLUSIONES

- La caracterización de los procesos de afinidad, retención, adsorción-desorción sugiere que las características físicoquímicas de los suelos tiene efectos opuestos en la dinámica de la Atrazina y BOA.
- El modelo cinético de Elovich ajustó para los parámetros r^2 y ARE, determinando un tiempo de contacto de 48 horas, con el cual, se llevó a cabo el estudio de adsorción.
- De los resultados obtenidos fué posible caracterizar a la Atrazina como un herbicida moderadamente persistente y lixiviable y, a BOA como no persistente y de transición en ambos suelos.
- En consecuencia, los residuos de Atrazina podrían constituir un potencial agente de contaminación de la napa freática, más aún, si se considera que el primer residuo de la biodegradación de este compuesto es la sustitución del átomo de cloro por un grupo hidroxilo, generando un compuesto más hidrofílico que la Atrazina.
- Por otra parte, BOA no sería un factor de contaminación debido a su menor persistencia y baja lixiviación. Además, su baja adsorción, retención, así como su vida media serían factores compatibles con la biodisponibilidad necesaria para el comportamiento alelopático de este metabolito en ambos tipos de suelo.
- La aplicación del modelo matemático de Langmuir indica una adsorción relativamente favorable para Atrazina en ambos suelos y para BOA en suelo Chicauma. Mientras que la adsorción para BOA en suelo Alhué fue desfavorable.
- Los parámetros de Freundlich K_f y n_f fueron superiores para Atrazina en ambos suelos, en comparación con BOA. Esto indicaría que Atrazina posee mayor afinidad en ambos suelos.
- Finalmente, las diferencias en la dinámica de estos dos compuestos, podrían surgir de sus diferencias estructurales. Atrazina es una molécula con

características más básicas que BOA, también, muestra una mayor posibilidad de formación de puentes hidrógeno desde los enlaces N-H de las cadenas laterales y los átomos de nitrógeno del anillo triazinico, además el valor de Kow de Atrazina (Kow = 2,6) sugiere que este compuesto tendría una mayor afinidad por matrices lipofílicas como la materia orgánica de los suelos, a diferencia de BOA (Kow = 1,2). Por lo tanto, las interacciones ácido-base por puentes hidrógeno y lipofílicas con los suelos estarían definiendo la dinámica de estos herbicidas.

V. 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>
- Barnes, j. y Putnam, A. (1986). Evidence for allelopathy by residues and aqueous extracts of rye. *Weed Science*, 34, 384-390.
- Barnes, j. y Putnam, A. (1987) role of benzoxazinones in allelopathy by rye (secale cereale l.). *Journal of Chemical Ecology*, 13, 889-906.
- Baskaran, S., Rahmanb, A., Tillman. RW. (1996). Non-equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils. *Pesticide Science*. 46: 333 - 343.
- Batish, D. R., Singh, H. P., Kohli, R. K. y Kaur, S. (2001). Crop allelopathy and its role in ecology agriculture. *Journal crop production* 4: 121 – 161.
- Bowman, B.T. (1989). Mobility and Persistence of the Herbicides Atrazine, Metolachlor and Terbutylazine in Plainfield Sand Determined Using Field Lysimeters. *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 485-491.
- 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.
- Burgos, N. y Talbert, R. (2000). Differential activity of allelochemicals from secale cereale in seedling bioassays. *Weed science* 48, 302-310.
- Cabrera M. A. (2008). Influencia de la adición al suelo de residuos de almazara en el comportamiento de herbicidas utilizados en el cultivo del Olivar. Memoria para optar al grado de Doctor por la Universidad de Sevilla.
- 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.
- Chase, W., Nair, M. y Putnam, A. (1991). 2,2'-oxo-1,1'-azobenzene: selective toxicity of rye (secale cereale l.) allelochemicals to weed and crop species. ii. *Journal of Chemical Ecology*, 17, 9-19.
- Conti M. (2009). Principios de Edafología con énfasis en suelos argentinos. Editorial Facultad Agronomía. 2ª Edición.

Copaja, S., Nicol, D. y Wratten, S. (1999). Accumulation of hydroxamic acids during wheat germination. *Phytochemistry*, 50, 17-24.

Copaja, S., Bravo, H. y Muñoz, P. (2012). Adsorción de fungicidas en suelos chilenos incubados con biosólidos. *J. Chil. Chem. Soc.*, 57, Nº 2.

Copaja, S. V., Villarroel, E., Bravo, H. R., Pizarro, L. y Argandoña V. H. (2006). Hydroxamic Acids in *Secale cereale* L. and the relationship with their Antifeedant and Allelopathic Properties. *Z. Naturforsch.* 61, 670-676.

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: 11, 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^{+2} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *Journal of Applied Chemistry*, 3: 38-45.

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. pp, 137.

Friebe, A. (2001). Role of benzoxazinones in cereals, *J. Crop Prod.* 4 (2) 379–400.

Funari, E. (1995). Human health implications associated with the presence of pesticides in drinking water. En: Vighi, M.; Funari, E. (eds.) *Pesticide risk in groundwater*. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA. pp.121-130.

Ghidey F., Alberts, E., Lerch, R., (1997). Spatial and temporal variability of herbicides in a claypan soil watershed. *Journal of Environmental Quality*. 26: 1555-1564.

Giles, C., Mac Ewan, T., Nakhawa, S. y Smith, D. (1979). *J. Chem. Soc.* 111, 3973.

Gilliom, R.J., Barbash, J.E., Crawford, C.G., Hamilton, P.A., Martin, J.D., Nakagaki, N., Nowell, L.H., Scott, J.C., Stackelberg, P.E., Thelin, G.P., Wolock, D.M., (2006). The quality of our nation's waters – pesticides in the nation's streams and ground water, 1992–2001: United States Geological Survey, Circular 1291, 172 pp.

Gonzalez-Márquez, L. C y Hansen, A. (2009). Adsorción y mineralización de atrazina y relación con parámetros de suelos DR 063 Guasave, Sinaloa. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 26 núm. 3, p. 587 – 599.

Green, R. E. y Karichoff S. W. (1990). Sorption estimates for modeling pesticides in the Soil Environmental Processes, Impacts and Modeling. *SSSA WI, Madison*, pp. 79 – 101.

Hance, R. J. (1967). The speed of attainment of sorption equilibria in some systems involving herbicides. *Weed Res.* 7. p. 29 – 36.

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.

Ma, L. y Selim, H. M. (1996). Atrazine retention and transport in soils. *Rev. Env. Cont. Tox.* 145. p 73 – 129.

Macías, F., Oliveros-Bastidas, A., Marin, D., Castellano, D., Simonet, A., Molinillo, J. (2005). Degradation studies on benzoxazinoids. Soil degradation dynamics of (2r)-2-o- β -d-glucopyranosyl-4-hydroxy-(2h)-1,4-benzoxazin-3(4h)-one (DIBOA-glc) and its degradation products, phytotoxic allelochemicals from gramineae. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 554-561.

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.

Mwaja, V., Masiunas, J. y Weston, L. (1995) effects of fertility on biomass, phytotoxicity, and allelochemical content of cereal rye. *Journal of Chemical Ecology*, 21, 81-96.

Mersie, W. y Seybold, C. A. (1996), "Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisoprop ylatrazine, hydroxyatrazine, and metolachlor in two soils from Virginia", *Journal of Environmental Quality*, 25 (6), p. 1179.

Nakagawa, L. E., Luchini, L. C., M. R. Musumeci M. R., y Andea M. M. (1995). Comportamiento de Atrazina en suelos brasileros 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*.

Niemeyer, H. y Pérez, F. (1995). Potential of hydroxamic acids in the control of cereal pest, diseases, and weeds. in: allelopathy organisms, processes and applications. inderjit, dakshini, k.m.m. and einhelling, f.a. (eds.). American Chemical Society, washington, d.c. 260-270 pp.

Ormeño, J. (2015). Caracterización del manejo de herbicidas en aguas subterráneas. *Boletín INIA*, N° 167.

Pérez, F. (1990). Allelopathic effect of hydroxamic acids from cereals on *avena sativa* and *avena fatua*. *Phytochemistry*, 29, 773-776.

Pérez, F. y Ormeño-Nuñez, J. (1993). Weed growth interference from temperate cereals: the effect of a hydroxamic-acids-exuding rye (*secale secale* l) cultivar. *Weed*

Research, 33, 115-119.

PISSQ, (1993). Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas. Atrazina, guía para la salud y la seguridad. Disponible en: www.bvsde.paho.org. Visitado en mayo, 2017.

Quayle, W.C., y col. (2007). Dissipation of the Herbicide Benzofenap (Taipan 300) in a Rice Field. *Ecosystem Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55(13): p. 5199-5204.

Ramírez, J. y Lacasaña, M. (2001). Plaguicidas: clasificación, uso toxicología y medición de la exposición. *Arch. Prev. Riesgos Labor*; 4(2): 67 – 75.

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.

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.

Singh, H; R. Daizy y R. Kholi. (2003). “Interacción alelopática y aleloquímica: nuevas posibilidades para el manejo sustentable de maleza”. *Revisiones críticas en planta*.

Sorenson, B. A., Koskinen, W. C., Buhler, D. D., Wyse, D. L., Lueschen. W. E. y Jorgenson, M. D. (1994). Formation and movement of ¹⁴C atrazine degradation products in a clay loam soil in the field. *Weed Science* 42: 618-624.
Tappe, W., Groeneweg, J., Jantsch, B., (2002), Diffuse atrazine pollution in German aquifers: Biodegradation, 13, 3–10.

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.

Weber, J. B., Swain, L. R., Streck, H. J. y Sartori, J. L. (1980). Herbicide mobility in soil leaching columns. *Research Methods in Weed Science*. N. D. Camper. Southern Weed Science Society. Champaign, IL, pp 189-200.

Wu, H., Pratley, J., Lemerle, D., Haig, T. y Verbeek, B. (1999). Crop cultivars with allelopathic capability. *Weed Research*, 39, 171-180.

Yenish, J., Worsham, A. y Chilton, W. (1995). Disappearance of DIBOA-glucoside, DIBOA, and BOA from rye (*secale cereale* L.) cover crop residue. *Weed Sci*. 43:18-20.

Zhang Z. Z., Sparks D. L., y Scrivner N. C., (1993). Sorption and Desorption of Quaternary Amine Cations on Clays. *Environmental science & technology*, 27, 8, p. 1625-1631.

ANEXOS

ANEXO 1

Método de la Pipeta. Velocidad de Sedimentación.

En la siguiente tabla se muestra un ejemplo para la determinación de textura de suelo Chicauma.

Tabla 1. Valores obtenidos mediante ley de Stoke

Muestra	T (°C)	K	V [cm min ⁻¹]	Tiempo sedimentación	Profundidad de muestreo
Limo + arcilla (0,05 mm)	19,1	5250	13,13	45,7 s	10 cm
Arcilla (0,002 mm)	19,1	5250	0,021	2,38 h	3 cm

- La constante K se obtiene de la figura 1. Mediante la temperatura medida a la solución se determina el valor de K

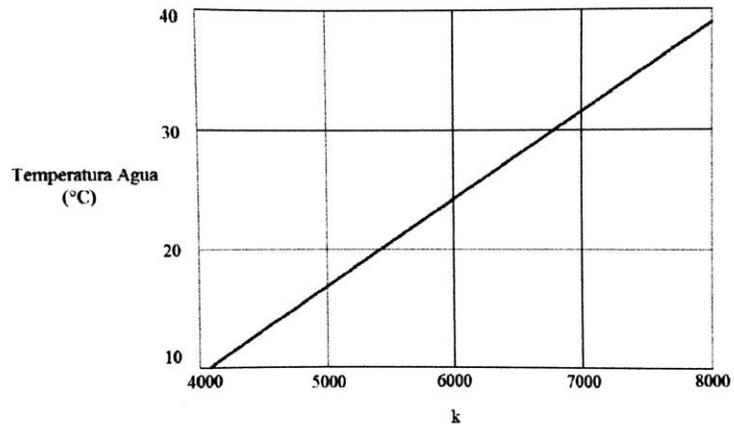


Figura 1. Gráfico Temperatura vs. K.

- Cálculo del tiempo de sedimentación para profundidad de 10 cm y 3 cm:

$$\frac{13,13 \text{ cm}}{60 \text{ s}} = \frac{10 \text{ cm}}{x}$$

$$x = 45,7$$

$$\frac{0,021 \text{ cm}}{60 \text{ s}} = \frac{3 \text{ cm}}{x}$$

$$x = 8571 \text{ s } \text{ ó } 2,38 \text{ h}$$

Tabla 2. Datos experimentales para determinación de textura.

Muestra seca a 105 °C	Lima + arcilla (0,05 mm)	Arcilla (0,002 mm)
Nº vaso	1	2
Masa vaso	32,72	34,16
Masa vaso + muestra	33,41	34,24
Masa muestra	0,68	0,08
x 40	27,18	3,32
-1	26,18	2,32
Porcentaje	26,3	2,33
Limo: 24%	Arena: 73,7%	Arcilla: 2,33%

Con los porcentajes obtenidos para limo, arena y arcilla, se determinó la textura del suelo utilizando un triángulo textural (Figura 2).

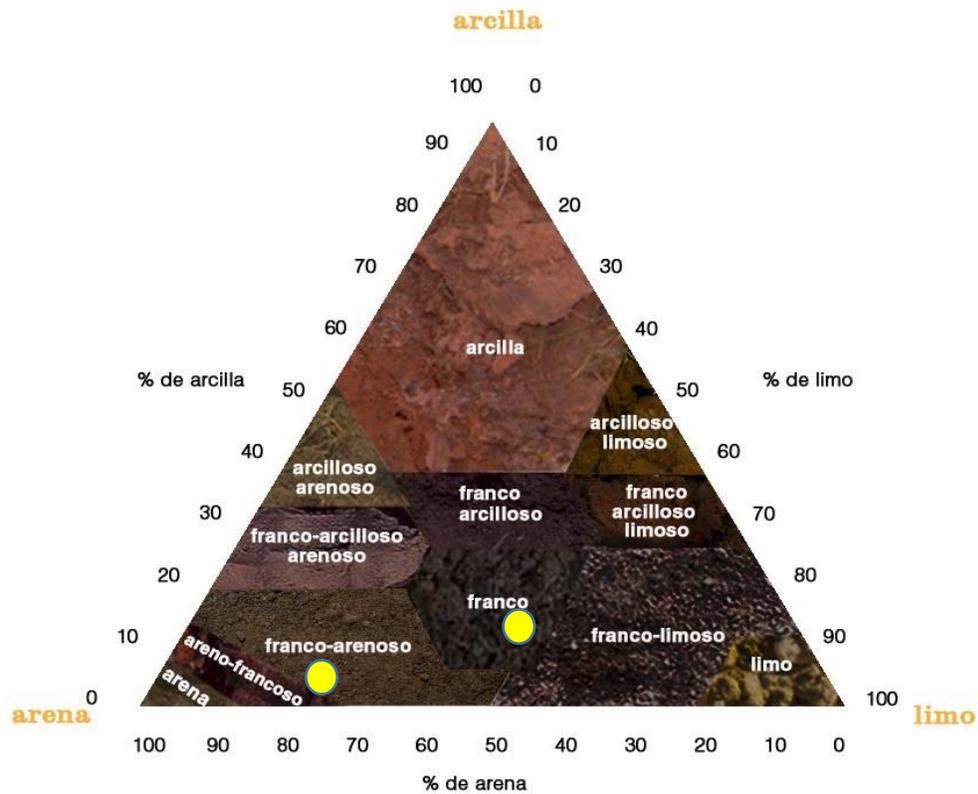


Figura 2. Triángulo textural según USDA.

ANEXO 2

Humedad – Factor de humedad

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

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 vaso solo.

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

Humedad para suelo Chicauma

Tabla 3. Datos experimentales para calcular Humedad en suelo Chicauma.

A	91,5098
B	91,1430
C	41,4461
Humedad (%)	0,738
Fh	1,01

ANEXO 3

Materia orgánica

Datos experimentales de titulación de blanco y suelo Chicauma con FeSO₄.

Tabla 4. Datos experimentales de titulación de blanco y suelos con FeSO₄.

Blanco		Suelo Chicauma		Suelo Chicauma (duplicado)	
V (mL) FeSO ₄	Pot. redox (mV)	V (mL) FeSO ₄	Pot. redox (mV)	V (mL) FeSO ₄	Pot. redox (mV)
0	985	0	968	0	982
5	977	0,5	984	0,5	987
8	983	1,0	989	1,0	989
11	884	1,5	986	1,5	991
13	455,2	2,0	980	2,0	993
14	442,0	2,5	954	2,5	996
15	434,4	3,0	975	3,0	997
17	423,3	3,5	977	3,5	991
19	415,4	4,0	984	4,0	992
20	412,3	4,5	988	4,5	998
		5,0	991	5,0	999
		5,5	991	5,5	964
		6,0	992	6,0	983
		6,5	994	6,5	987
		7,0	987	7,0	957
		7,5	968	7,3	958
		8,0	976	7,6	922
		8,5	845	7,9	918
		9,0	486,5	8,2	931
		9,5	462,6	8,5	919
		10,0	451,5	8,8	509,5
		10,5	443,6	9,1	486,2
		11,5	432,3	9,4	469,4
		12,5	424,4	10,0	454,8
		14,5	414,2	11,0	439,5
				12,0	429,6

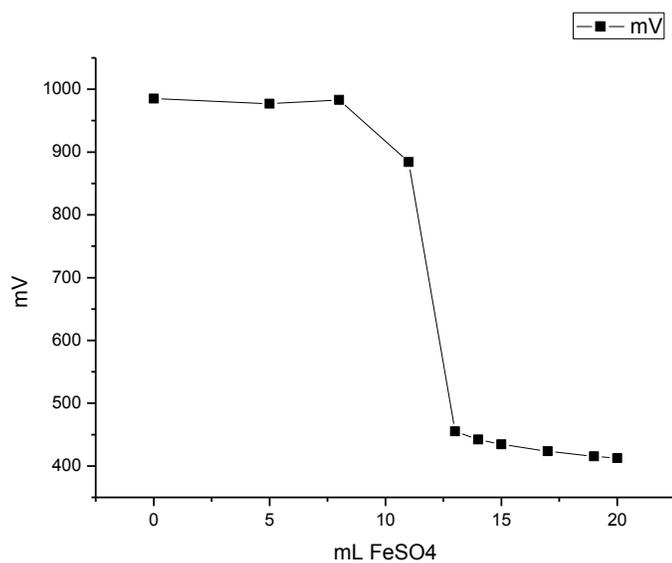


Figura 3. Curva de titulación potencial redox (mV) vs. mL de FeSO₄ agregados para en blanco.

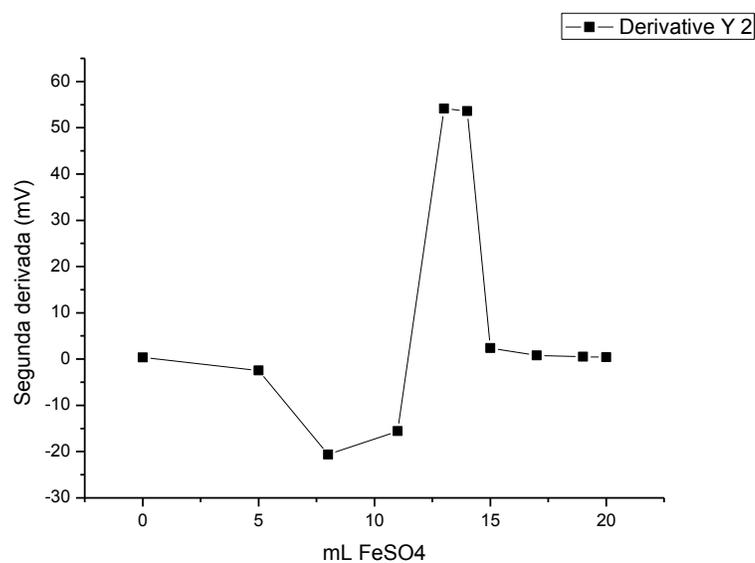


Figura 4. Segunda derivada del potencial redox (mV) vs. mL de FeSO₄ agregados.

Suelo Chicauma

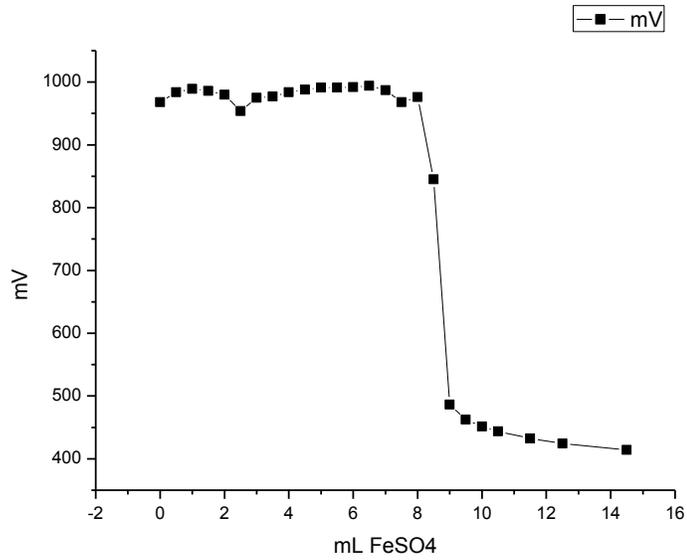


Figura 5. Curva de titulación potencial redox (mV) vs. mL de FeSO₄ agregados.

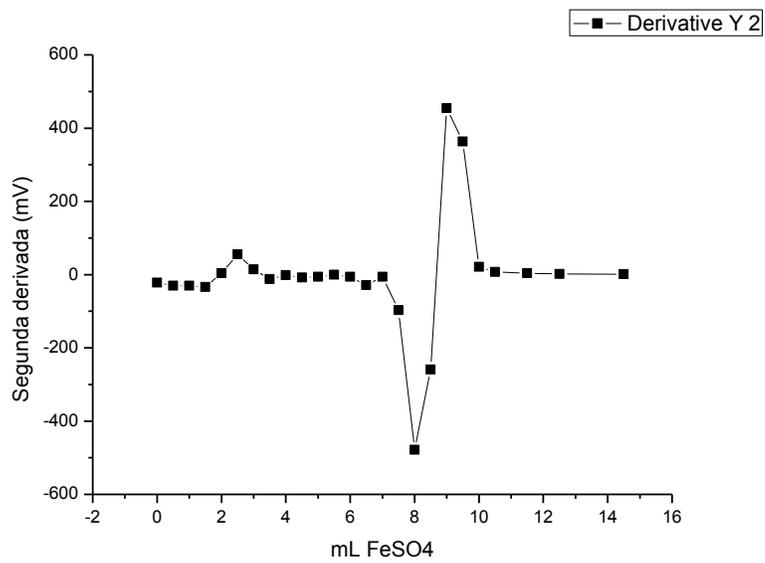


Figura 6. Segunda derivada del potencial redox (mV) vs. mL de FeSO₄ agregados.

Suelo Chicauma (duplicado)

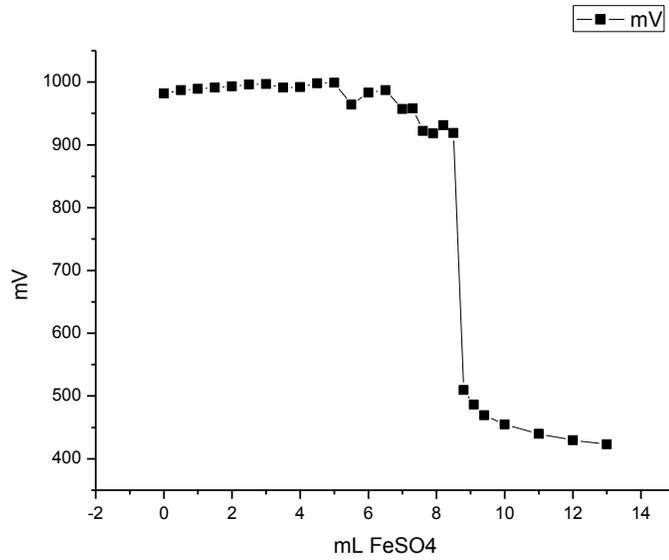


Figura 7. Curva de titulación potencial redox (mV) vs. mL de FeSO₄ agregados.

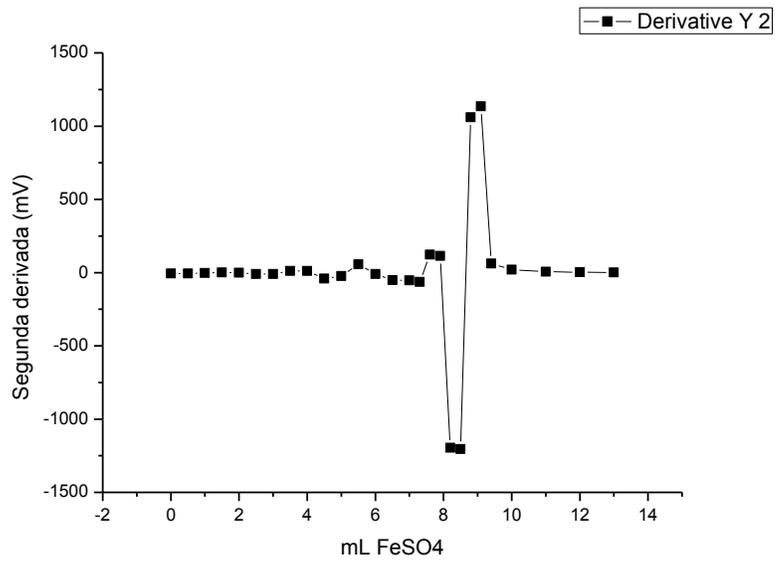


Figura 8. Segunda derivada del potencial redox (mV) vs. mL de FeSO₄ agregados.

Para determinar el volumen de FeSO₄ necesario para lograr el equilibrio redox se utilizó la segunda derivada.

Tabla 5. Valores de volumen agregado para blanco y suelo chicauma de FeSO₄.

	Blanco	Suelo Chicauma	Suelo Chicauma (duplicado)
mL agregados de FeSO₄	13	9	8,8

Para el cálculo de %CO y de materia orgánica se utilizaron las siguientes ecuaciones.

$$\% \text{CO} = \frac{v_1 - v_2}{s} \times M \times 0,39 \times fh$$

$$\text{MO} (\%) = 1,724 \times \%C$$

Donde:

v_1 = mL de FeSO₄ gastados en el blanco

v_2 = mL de FeSO₄ gastados en la muestra

M = molaridad de FeSO₄

s = peso en g de la muestra seca al aire

fh = factor de humedad

Suelo Chicauma

$$\% \text{CO} = \frac{13,0 - 9,0}{0,5039} \times 1,0 \times 0,39 \times 1,01$$

$$\%C = 3,13$$

$$\text{MO} (\%) = 1,724 \times 3,13 = 5,40$$

ANEXO 4

Carbono orgánico total

$$\% \text{ COT} = \frac{m_1 - m_2}{\text{masa de suelo seco al aire}} \times 100$$

Donde:

m_1 = masa de suelo seco a 105 °C

m_2 = masa de suelo seco a 505 °C

Suelo Alhué

$$\% \text{COT} = \frac{35,26 - 35,20}{1,0014} \times 100$$

$$\% \text{ COT} = 5,37$$

Suelo Alhué (duplicado)

$$\% \text{COT} = \frac{35,66 - 35,60}{1,0016} \times 100$$

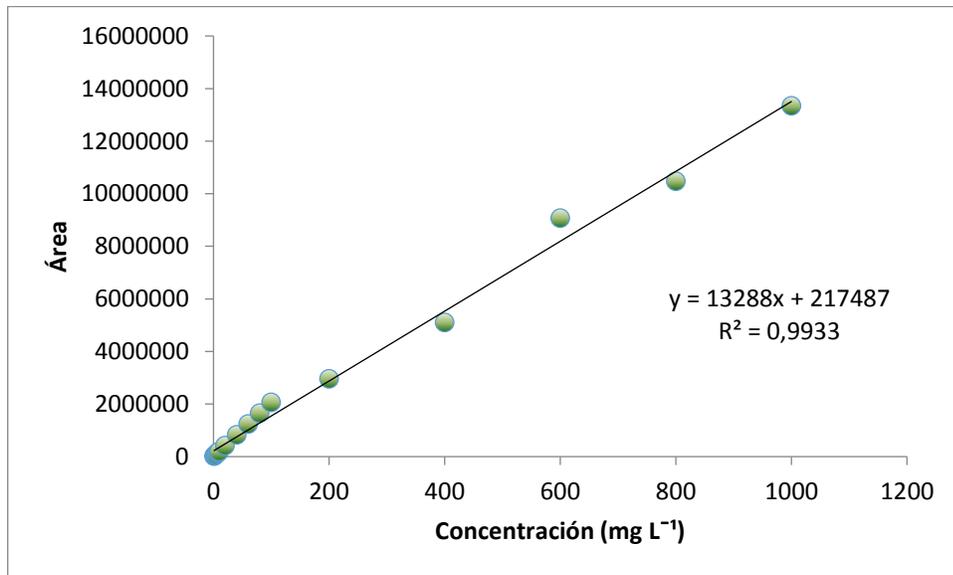
$$\% \text{ COT} = 5,71$$

Resultado promedio % CO total = 5,54

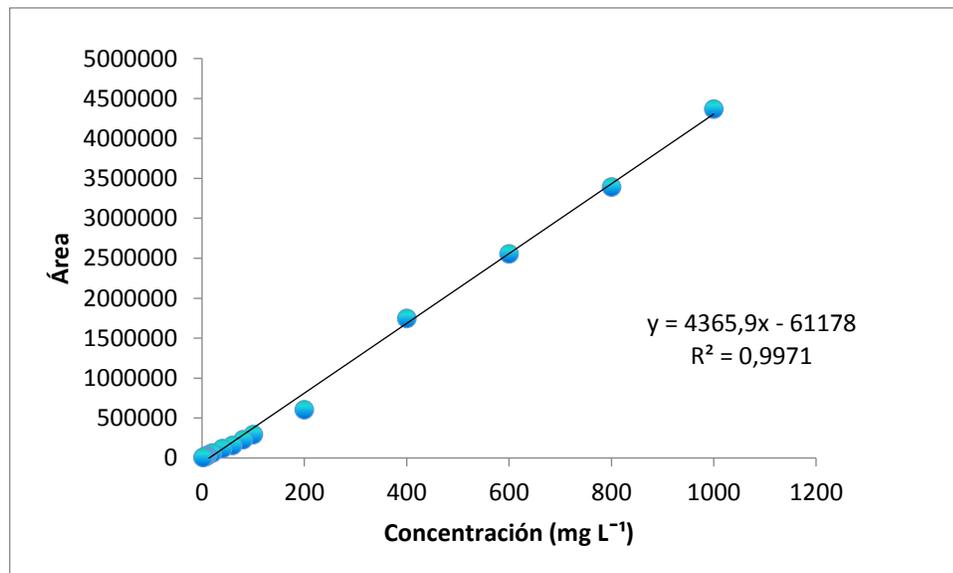
ANEXO 5

Curva de calibración para Atrazina y BOA

Atrazina

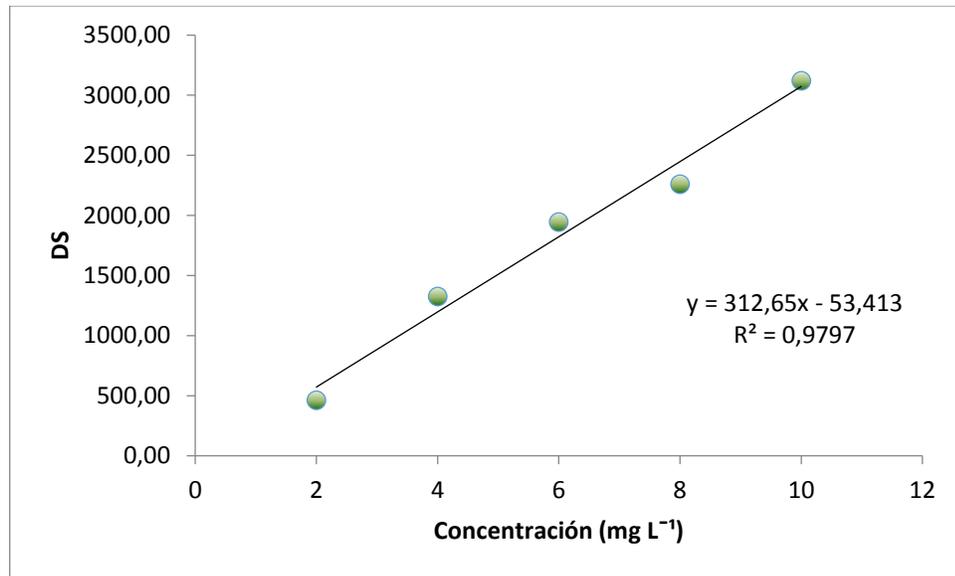


BOA

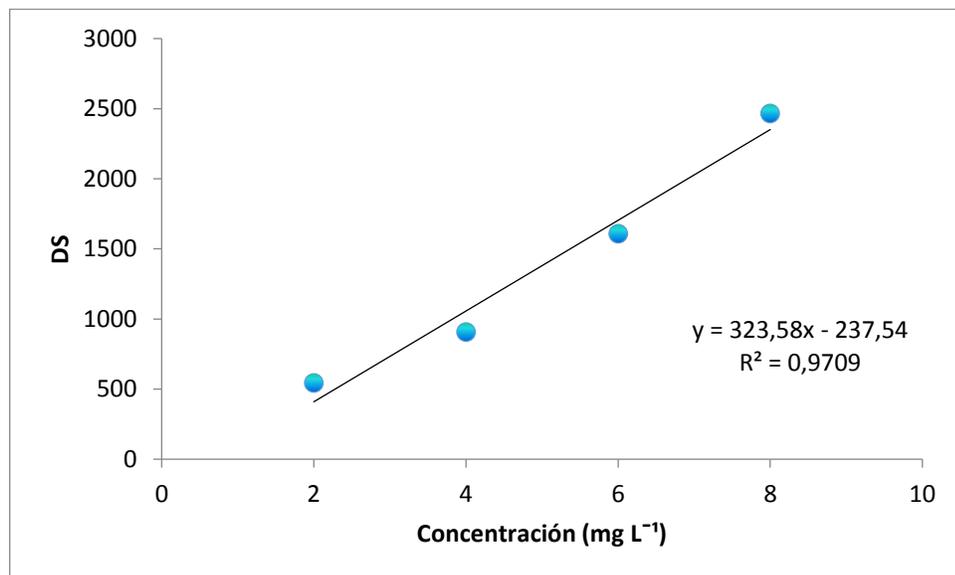


Curvas de DS para Atrazina y BOA

Atrazina



BOA



ANEXO 6

Modelo Cinético de Elovich

La ecuación de Elovich se aplica a cinéticas de quimiadsorción, en sistemas en los que la superficie de adsorción es heterogénea. Este proceso permite determinar la cantidad de adsorbato que se recupera en un tiempo establecido (Mancheno, 2009). Este modelo supone un mecanismo de reacción de segundo orden y la ecuación de Elovich viene dada por la siguiente expresión:

$$r = \frac{dC_s}{dt} = a e^{-bC_s(t)}$$

Donde, r es la velocidad de adsorción, C_s 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. Aplicando las condiciones de borde, cuando el adsorbato está en fase líquida, para $t = 0$ cuando $C_s = 0$ y $t = t$ cuando $C_s = C_s$, e integrando la Ecuación 6 se obtiene la forma simplificada:

$$C_s = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t)$$

Esta ecuación relaciona la cantidad total del soluto en el tiempo t (C_s) en función del logaritmo Neperiano del tiempo t ($\ln(t)$).

Para determinar si el ajuste realizado mediante el modelo cinético es bueno, se analizan dos parámetros experimentales: $R^2 > 0,8$ y ARE (error relativo) $< 10\%$, que diferencia entre los valores experimentales y los 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.

Isotermas de adsorción

El fenómeno de adsorción se define como la concentración de sustancias en las superficies coloidales. Este proceso ocurre debido a que el adsorbente posee sitios activos, por lo que dependiendo de la afinidad de los compuestos y de las características físicoquímicas, es que las superficies y los sitios de adsorción se podrán

saturar formando una película adsorbida. Si hay una concentración suficiente, se creará en este momento un estado de equilibrio en que ya no se adsorben más moléculas y en la solución quedará aún concentración residual.

Generalmente, el proceso de adsorción se describe mediante curvas denominadas isotermas de adsorción, que son representaciones de C_s en función de C_e a una determinada temperatura. Para ello, se hacen interaccionar cantidades conocidas de sólido y disoluciones de plaguicida con diferentes concentraciones iniciales. Una vez alcanzado el equilibrio, se determina la cantidad de plaguicida en disolución, C_e , así como la cantidad adsorbida, C_s , para las distintas concentraciones iniciales (Rodríguez y col. 2009). Según Giles y col. (1960), las isotermas de adsorción pueden ser clasificadas en cuatro tipos distintos, dependiendo de la pendiente del tramo inicial de la curva. En la figura 9 se muestran los cuatro tipos de isotermas de adsorción que a continuación se describen:

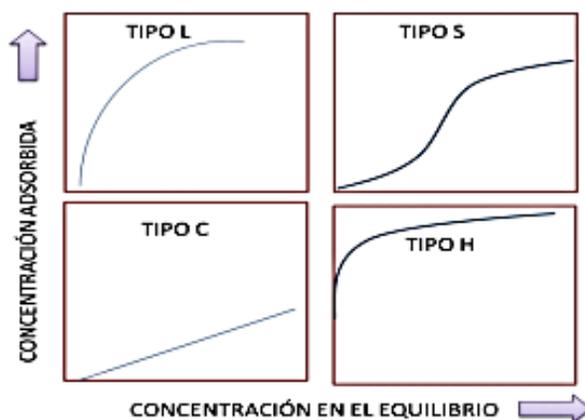


Figura 9. Representación de los 4 tipos fundamentales de las isotermas de adsorción.

- Isoterma 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 y iii) poca competencia entre el soluto y el disolvente por los sitios de adsorción.

- Isoterma tipo S

Estas isothermas 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 isothermas indican: i) una interacción específica entre el soluto y el adsorbente; ii) una atracción intermolecular moderada y iii) competencia entre el soluto, el disolvente y las moléculas adsorbidas por los sitios específicos de adsorción.

- Isoterma tipo C

Estas isothermas 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.

- Isoterma tipo H

Son isothermas muy poco comunes y representan un caso especial de las isothermas tipo L. 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.

Previo a determinar las isothermas de adsorción de los pesticidas es necesario encontrar el tiempo en que se alcanza un equilibrio entre pesticida – suelo, que nos indica cuándo se logra la mayor adsorción.

Isoterma de Langmuir

Este modelo se basa en las interacciones adsorbente – adsorbato y no tiene en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el adsorbente. Este modelo es el más utilizado para describir el equilibrio de adsorción y se basa en los siguientes supuestos (Sánchez, J. 2014):

- El soluto se adsorbe formando una sola capa sobre la superficie del sólido adsorbente.
- Los sitios activos se encuentran distribuidos uniformemente sobre la superficie del sólido y todos ellos presentan la misma afinidad por un soluto dado. Esto se traduce en que la energía de adsorción es característica para cada sólido y adsorbato, pero independientemente del grado de ocupación de los sitios activos.
- No hay interacción entre las especies adsorbidas.

La expresión para este modelo viene dada por la siguiente Ecuación:

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{1}{b x m} + \frac{C_e}{x m}$$

Donde, C_s es la cantidad de plaguicida adsorbida por unidad de masa de adsorbente, C_e es la concentración en solución en equilibrio, xm es la capacidad de adsorción y b es una constante relacionada con la energía de enlace entre el adsorbente y el adsorbato (Dada, 2012).

Isoterma de Freundlich

El modelo empírico Freundlich considera, a diferencia de Langmuir, que la superficie sobre la cual se produce la adsorción es heterogénea y su Ecuación característica es:

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

Donde, C_s es el cociente entre la masa de adsorbato/masa de adsorbente, C_e es la concentración de equilibrio de adsorbato en solución, K_f es un factor de capacidad que se relaciona con la capacidad de adsorción y n_f es indicador de la intensidad con que se produce la adsorción. Por un lado, valores de n_f mayores a la unidad indican que la adsorción es favorable y, por otro, cuanto más cercano son estos valores a cero, más heterogeneidad presenta el sistema (Chantawong y col., 2003). Los valores de K_f permiten comparar la capacidad de adsorción de diferentes plaguicidas en distintos suelos, siempre y cuando se hayan utilizado condiciones experimentales similares y los valores de $1/n_f$ sean similares (Hance, 1967).

Cuando $1/n_f$ es igual a 1, la ecuación de Freundlich se expresa como: $C_s = K_f \cdot C_e$, y se cumple la relación lineal entre C_s y C_e , y K_f coincide con el coeficiente de distribución K_d y, en este caso sería independiente de la concentración. Cuando $1/n_f$ difiere de la unidad, el error introducido al asumir una relación lineal entre C_s y C_e , depende del valor de $1/n_f$ y de la concentración. A medida que $1/n_f$ se aleja de la unidad las diferencias entre K_f y K_d se hacen mayores (Green y Karichoff, 1990).

De acuerdo con la Ecuación que representa el modelo de Freundlich, la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente aumenta indefinidamente al hacerlo la concentración de adsorbato en disolución, no teniendo en cuenta que experimentalmente el sólido tiene una capacidad límite de adsorción.

ANEXO 7

Calculos del Tiempo de Equilibrio

Suelo Alhué – Atrazina

Tabla 6. Datos experimentales para determinación del tiempo de equilibrio en suelo Alhué - Atrazina.

Tiempo (h)	Concentración adsorbida (mg g^{-1})	Concentración adsorbida ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Desvest
3	0,6074	607,51	75,35
6	1,4169	1416,88	53,98
12	1,8839	1883,88	118,95
24	2,3069	2306,85	100,53
48	2,5977	2597,69	215,35
72	2,6070	2606,97	96,47

*Todas las muestras fueron diluidas 1:10

Ejemplo de cálculo para suelo alhué - Atrazina a las 3 horas de agitación:

- $C_a = 1000 \text{ mg L}^{-1}$
- Área promedio = 1465181

$$C_e = \left(\frac{1465181 - 217487}{13288} \right) \times 10$$

$$C_e = 938,96$$

$$- \quad C_s = C_a - C_e$$

$$C_s = 1000 \text{ mgL}^{-1} - 938,96 \text{ mgL}^{-1}$$

$$C_s = 61,04 \text{ mgL}^{-1}$$

$$61,04 \rightarrow 1000 \text{ mL}$$

$$x \text{ mg} \rightarrow 10 \text{ mL}$$

$$x = \frac{0,6104 \text{ mg}}{1,0049 \text{ g de suelo}}$$

$$x = 0,6074 \text{ mg g}^{-1}$$

Suelo Chicauma – Atrazina

Tabla 7. Datos experimentales para determinación del tiempo de equilibrio en suelo Chicauma - Atrazina.

Tiempo (h)	Concentración adsorbida (mg g ⁻¹)	Concentración adsorbida (µg g ⁻¹)	Desvest
3	0,5690	568,97	102,88
6	1,3940	1394,03	212,88
12	2,0393	2039,34	116,76
24	2,2555	2255,48	109,01
48	2,5463	2546,31	86,34
72	2,6296	2629,32	163,78

*Todas las muestras fueron diluidas 1:10.

Suelo Alhué – BOA

Tabla 8. Datos experimentales para determinación del tiempo de equilibrio en suelo Alhué - BOA.

Tiempo (h)	Concentración adsorbida (mg g⁻¹)	Concentración adsorbida (µg g⁻¹)	Desvest
3	0,5955	595,5	37,36
6	1,1613	1161,28	32,01
12	1,5747	1574,73	68,69
24	1,7462	1746,15	82,27
48	2,0035	2003,45	92,17
72	2,0138	2013,79	34,20

* Todas las muestras fueron diluidas 1:10.

Suelo Chicauma – BOA

Tabla 9. Datos experimentales para determinación del tiempo de equilibrio en suelo Chicauma - BOA.

Tiempo (h)	Concentración adsorbida (mg g⁻¹)	Concentración adsorbida (µg g⁻¹)	Desvest
3	0,2461	246,10	16,91
6	1,0509	1050,86	25,29
12	1,2593	1259,29	48,10
24	1,5801	1580,11	46,01
48	1,9544	1954,43	40,96
72	1,9431	1953,07	15,13

* Todas las muestras fueron diluidas 1:10.

ANEXO 8

Modelo cinético de elovich

Suelo Alhué – Atrazina

Tabla 10. Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich en el suelo Alhué - Atrazina.

Tiempo (h)	Ln (t)	Ce exp.	Ce cal.
3	1,10	607,51	2166,15
6	1,79	1416,88	3216,47
12	2,48	1883,88	4266,80
24	3,18	2306,85	5317,12
48	3,87	2597,69	6367,45
72	4,28	2606,97	6981,85
Promedio		1903,24	4719,31

Ejemplo de cálculo de ARE:

$$ARE = \left| \frac{Q_{\text{experimental}} - Q_{\text{calculado}}}{\frac{Q_{\text{calculado}}}{N^{\circ} \text{ de puntos considerados}}} \right| \times 100$$

$$ARE = \left| \frac{1903,24 - 4719,31}{\frac{4719,31}{6}} \right| \times 100$$

$$ARE = | - 9,95 |$$

Suelo Chicauma – Atrazina

Tabla 11. Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich en el suelo Chicauma - Atrazina.

Tiempo (h)	Ln (t)	Ce exp.	Ce cal.
3	1,10	568,97	2170,60
6	1,79	1394,03	3229,11
12	2,48	2039,34	4287,61
24	3,18	2255,48	5346,12
48	3,87	2546,31	6404,62
72	4,28	2629,32	7023,81
Promedio		1905,58	4743,64

Suelo Alhué – BOA

Tabla 12. Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich en el suelo Alhué – BOA.

Tiempo (h)	Ln (t)	Ce exp.	Ce cal.
3	1,10	595,5	1700,73
6	1,79	1161,28	2439,28
12	2,48	1574,73	3177,83
24	3,18	1746,15	3916,38
48	3,87	2003,45	4654,92
72	4,28	2013,79	5086,95
Promedio		1515,82	3496,01

Suelo Chicauma – BOA

Tabla 13. Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich en el suelo Chicauma – BOA.

Tiempo (h)	Ln (t)	Ce exp.	Ce cal.
3	1,10	246,10	1568,26
6	1,79	1050,86	2329,06
12	2,48	1259,29	3089,85
24	3,18	1580,11	3850,65
48	3,87	1954,43	4611,45
72	4,28	1953,07	5056,49
Promedio		1377,79	3417,63

ANEXO 9

Isotermas de adsorción.

Suelo Alhué – Atrazina

Tabla 14. Datos experimentales para curva de adsorción para suelo Alhué – Atrazina.

Ca (mg L ⁻¹)	Ce (µg mL ⁻¹)	Cs (µg g ⁻¹)	Desvest
0	0	0	0
100	85,93	138,01	12,33
200	181,21	184,15	8,35
300	273,51	257,28	17,91
400	369,37	292,31	11,23
500	467,87	306,20	4,88
600	561,70	370,93	17,03
700	659,34	397,64	40,92
800	758,26	408,71	43,36
900	856,09	420,75	32,83
1000	955,72	435,09	51,16

*Todas las muestras fueron diluidas 1:10

Ejemplo de cálculo para Ca 100 mg L⁻¹:

Área = 331671

$$C_e = \frac{331671 - 217487}{13288} \times 10$$

$$C_e = 85,93 \text{ mg L}^{-1}$$

$$C_s = 100 \text{ mg L}^{-1} - 85,93 \text{ mg L}^{-1} = 14,07 \text{ mg L}^{-1}$$

$$C_s = \left(\frac{14,07 \text{ mg L}^{-1} \times 0,01 \text{ L}}{1,0197 \text{ g}} \right) \times 1000$$

$$C_s = 138,01 \text{ µg g}^{-1}$$

Suelo Chicauma – Atrazina

Tabla 15. Datos experimentales para curva de adsorción para suelo Chicauma – Atrazina.

Ca (mg L⁻¹)	Ce (µg mL⁻¹)	Cs (µg g⁻¹)	Desvest
0	0	0	0
100	83,91	163,53	7,73
200	173,73	258,41	11,92
300	267,10	323,66	3,65
400	359,24	395,61	20,79
500	447,96	531,91	83,36
600	545,27	530,08	51,15
700	635,83	629,26	95,59
800	731,37	669,85	85,04
900	820,66	774,11	96,40
1000	918,49	794,54	115,55

* Todas las muestras fueron diluidas 1:10.

Suelo Alhué – BOA

Tabla 16. Datos experimentales para curva de adsorción para suelo Alhué – BOA.

Ca (mg L⁻¹)	Ce (µg mL⁻¹)	Cs (µg g⁻¹)	Desvest
0	0	0	0
100	0	0	0
200	197,11	27,94	21,48
300	295,51	43,94	38,01
400	392,12	78,16	5,91
500	489,92	98,66	18,76
600	586,80	129,23	29,39
700	684,18	155,62	27,64
800	781,34	183,29	24,66
900	878,97	207,82	27,16
1000	972,81	266,15	12,18

* Todas las muestras fueron diluidas 1:10.

Suelo Chicauma – BOA

Tabla 17. Datos experimentales para curva de adsorción para suelo Chicauma – BOA.

Ca (mg L⁻¹)	Ce (µg mL⁻¹)	Cs (µg g⁻¹)	Desvest
0	0	0	0
100	0	0	0
200	190,03	97,91	2,44
300	286,95	129,06	33,94
400	383,88	157,45	59,28
500	479,70	196,08	26,71
600	578,75	205,63	28,96
700	673,75	254,65	41,18
800	770,84	285,28	34,15
900	868,49	306,85	36,70
1000	962,93	359,67	16,04

ANEXO 10

Modelo de Langmuir

Suelo Alhué – Atrazina

Tabla 18. Valor calculado de Cs/Ce para Isoterma de Langmuir en suelo Alhué - Atrazina.

Ca (mg L⁻¹)	Ce (mg L⁻¹)	Cs (µg g⁻¹)	Ce/Cs
0	0	0	0
100	85,93	138,03	0,623
200	181,21	183,15	0,989
300	273,51	257,28	1,063
400	369,37	292,31	1,264
500	467,87	306,20	1,528
600	561,70	370,93	1,514
700	659,34	397,64	1,658
800	758,26	408,71	1,855
900	856,06	420,75	2,035
1000	955,72	435,09	2,197

Suelo Chicauma – Atrazina

Tabla 19. Valor calculado de Cs/Ce para Isoterma de Langmuir en suelo Chicauma - Atrazina.

Ca (mg L⁻¹)	Ce (mg L⁻¹)	Cs (µg g⁻¹)	Ce/Cs
0	0	0	0
100	83,91	163,53	0,513
200	173,73	258,41	0,672
300	267,10	323,66	0,825
400	359,24	395,61	0,908
500	447,96	531,91	0,842
600	545,27	530,08	1,029
700	635,83	629,26	1,010
800	731,37	669,85	1,092
900	820,66	774,11	1,060
1000	918,49	794,54	1,156

Suelo Alhué – BOA

Tabla 20. Valor calculado de Cs/Ce para Isoterma de Langmuir en suelo Alhué - BOA.

Ca (mg L⁻¹)	Ce (mg L⁻¹)	Cs (µg g⁻¹)	Ce/Cs
0	0	0	0
100	0	0	0
200	197,11	27,94	7,055
300	295,51	43,94	6,725
400	392,12	78,16	5,017
500	489,92	98,66	4,966
600	586,80	129,23	4,541
700	684,18	155,62	4,396
800	781,34	183,29	4,263
900	878,97	207,82	4,229
1000	972,81	266,15	3,655

Suelo Chicauma – BOA

Tabla 21. Valor calculado de Cs/Ce para Isoterma de Langmuir en suelo Chicauma - BOA.

Ca (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Cs (µg g ⁻¹)	Ce/Cs
0	0	0	0
100	0	0	0
200	190,03	97,91	1,941
300	286,95	129,06	2,223
400	383,88	157,45	2,438
500	479,70	196,08	2,446
600	578,75	205,63	2,815
700	673,75	254,65	2,646
800	770,84	285,28	2,702
900	868,49	306,85	2,830
1000	962,93	359,67	2,677

ANEXO 11

Modelo de Freundlich

Atrazina

Tabla 22. Valores de Log Ce y Log Cs para Isoterma de Freundlich en suelo Alhué y Chicauma para atrazina.

Suelo Alhué			Suelo Chicauma		
Ca (mg L ⁻¹)	Log Ce	Log Cs	Ca (mg L ⁻¹)	Log Ce	Log Cs
0	0	0	0	0	0
100	1,93	2,14	100	1,92	2,21
200	2,26	2,26	200	2,24	2,41
300	2,44	2,41	300	2,43	2,51
400	2,57	2,47	400	2,56	2,60
500	2,67	2,49	500	2,65	2,73
600	2,75	2,57	600	2,74	2,72
700	2,82	2,60	700	2,80	2,80
800	2,88	2,61	800	2,86	2,83
900	2,93	2,62	900	2,91	2,89
1000	2,98	2,64	1000	2,96	2,90

BOA

Tabla 23. Valores de Log Ce y Log Cs para Isoterma de Freundlich en suelo Alhué y Chicauma para BOA.

Suelo Alhué			Suelo Chicauma		
Ca (mg L ⁻¹)	Log Ce	Log Cs	Ca (mg L ⁻¹)	Log Ce	Log Cs
0	0	0	0	0	0
100	0	0	100	0	0
200	2,29	1,45	200	2,28	1,99
300	2,47	1,64	300	2,46	2,11
400	2,59	1,89	400	2,58	2,20
500	2,69	1,99	500	2,68	2,29
600	2,77	2,11	600	2,76	2,31
700	2,84	2,19	700	2,83	2,41
800	2,89	2,26	800	2,89	2,46
900	2,94	2,32	900	2,94	2,49
1000	2,99	2,43	1000	2,98	2,56

ANEXO 12

Persistencia

Atrazina

Tabla 24. Valores de % de atrazina y Ln (Ce) en suelo Alhué y Chicauma para Atrazina.

Tiempo (h)	Suelo Alhué		Suelo Chicauma	
	% de atrazina	Ln (Ce)	% de atrazina	Ln (Ce)
0	28,16	6,33	27,43	6,30
3	27,53	6,31	26,03	6,25
6	27,43	6,30	25,71	6,24
24	27,67	6,31	25,10	6,22
48	26,52	6,31	24,84	6,20
72	27,42	6,30	23,71	6,16
96	27,40	6,30	23,88	6,16
168	27,27	6,30	21,98	6,08
336	26,52	6,27	21,57	6,06
504	26,93	6,29	19,91	5,98
672	24,25	6,18	17,94	5,88
840	20,94	6,03	17,94	5,88
1008	19,94	5,98	17,71	5,86

Ejemplo de cálculo de Atrazina en suelo chicauma al tiempo 3 (h):

- Área: 3676322

$$Ce = \frac{3676322 - 217487}{13288}$$

$$Ce = 260,30 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\% \text{ de Atrazina} = \frac{260,30 \times 100}{1000}$$

$$\% \text{ de Atrazina} = 26,03$$

$$Ce \text{ (mg)} = \frac{260,03 \text{ mg L}^{-1} \times 10}{1000}$$

$$Ce = 2,60 \text{ mg}$$

$$Ce \text{ (mg Kg}^{-1}\text{)} = \left(\frac{2,60 \text{ mg}}{5,015 \text{ g}} \right) \times 1000$$

- 5,015 equivale a la masa de suelo en g utilizada

$$C_e = 518,44 \text{ mg Kg}^{-1}$$

$$\text{Ln}(C_e) = 6,25$$

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

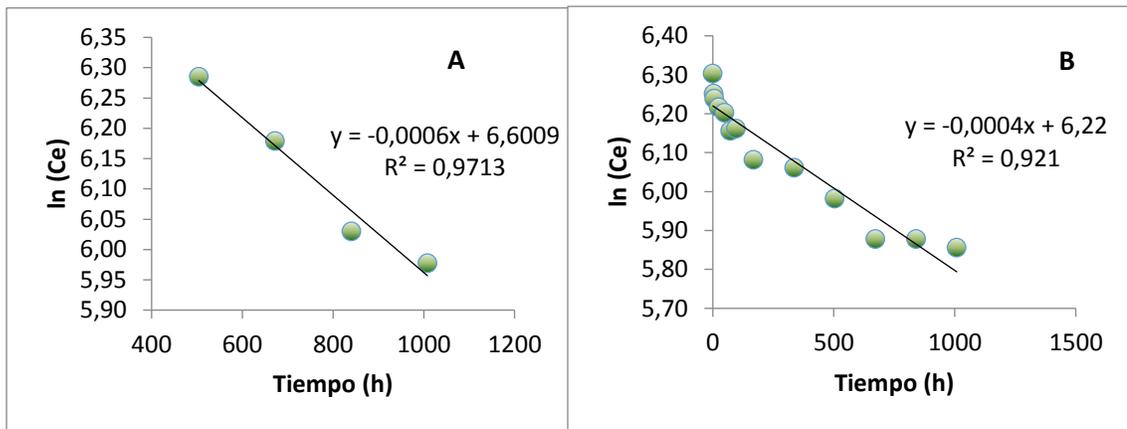


Figura 9. Tiempo (h) vs. Ln (Ce) para Atrazina en A) suelo Alhué y B) suelo Chicauma.

Ejemplo del cálculo del tiempo de vida media de Atrazina en suelo Alhué:

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln } 2}{0,0006}$$

$$t_{1/2} = 1155,2 \text{ h} \rightarrow 48,14 \text{ días}$$

Ejemplo de cálculo del índice de GUS de Atrazina en suelo Alhué:

$$GUS = (4 - (\text{Log}(Koc)) \times \text{Log}(t_{1/2}))$$

$$GUS = (4 - 1,51) \times 1,68$$

$$GUS = 4,18$$

BOA

Tabla 25. Valores de % de Atrazina y Ln (Ce) en suelo Alhué y Chicauma para BOA.

Tiempo (h)	Suelo Alhué		Suelo Chicauma	
	% de atrazina	Ln (Ce)	% de atrazina	Ln (Ce)
0	17,54	5,86	18,41	5,90
3	17,73	5,87	18,86	5,93
6	17,51	5,85	18,73	5,92
24	17,53	5,86	17,89	5,88
48	17,76	5,87	17,64	5,86
72	17,14	5,83	17,81	5,87
96	15,13	5,71	16,47	5,79
168	14,46	5,66	13,40	5,58
336	9,44	5,24	11,70	5,45
504	7,13	4,95	10,17	5,31
672	3,11	4,13	6,04	4,79
840	0,34	1,92	2,90	4,05
1008	-----	-----	0,17	2,37

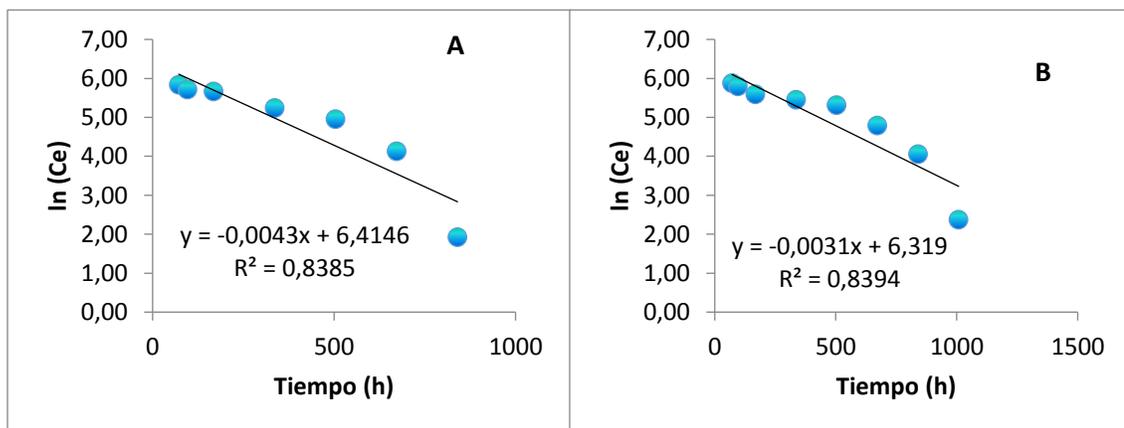


Figura 10. Tiempo (h) vs. Ln (Ce) para BOA en A) suelo Alhué y B) suelo Chicauma.

ANEXO 13

Lixiviación

a) Líquido lixiviado

Tabla 26. Datos experimentales obtenidos de % de Atrazina en líquido lixiviado en suelo Alhué y Chicauma.

N° de aforo	% de atrazina	
	Suelo Alhué	Suelo Chicauma
1	0,1	0
2	27,6	25,27
3	83,8	75,3
4	90,6	90,0

Tabla 27. Datos experimentales obtenidos de % de BOA en líquido lixiviado en suelo Alhué y Chicauma.

N° de aforo	% de BOA	
	Suelo Alhué	Suelo Chicauma
1	2,31	0
2	16,6	7,8
3	46,0	25,7
4	62,1	58,0

b) Concentración de compuestos en columnas de lixiviación.

Tabla 28. Porcentaje de concentración de Atrazina v/s profundidad (cm) en columnas de lixiviación en suelo Alhué y Chicauma.

Corte (cm)	% de Atrazina	
	Suelo Alhué	Suelo Chicauma
0 – 4	17,0	8,1
4 – 8	19,9	6,9
8 – 12	16,1	7,5
12 – 16	16,3	7,4
16 – 20	14,5	7,4
20 – 24	21,0	6,3
24 – 28	20,5	9,7
28 – 32	19,3	7,3
32 – 36	15,2	9,4
36 – 40	17,1	9,2

Tabla 29. Porcentaje de concentración de BOA v/s profundidad (cm) en columnas de lixiviación en suelo Alhué y Chicauma.

Corte (cm)	% de BOA	
	Suelo Alhué	Suelo Chicauma
0 – 4	23,9	21,7
4 – 8	21,7	16,1
8 – 12	20,2	14,9
12 – 16	14,6	14,3
16 – 20	18,9	14,0
20 – 24	14,3	11,1
24 – 28	24,4	9,2
28 – 32	21,1	13,4
32 – 36	22,9	15,6
36 – 40	21,0	20,4