



Facultad de Ciencias Exactas y
Naturales y Agrimensura
Universidad Nacional del Nordeste



“Estudio cinético y de transporte de herbicidas en agua y suelo utilizados en los cultivos de arroz”



Tesis doctoral
Andrea Natalia Pila
2018

Imagen de la portada del sitio web: <https://www.agromaticas.es/herbicidas-usados-la-agricultura/>



Facultad de Ciencias Exactas y
Naturales y Agrimensura
Universidad Nacional del Nordeste



“Estudio cinético y de transporte de herbicidas en agua y suelo utilizados en los cultivos de arroz”

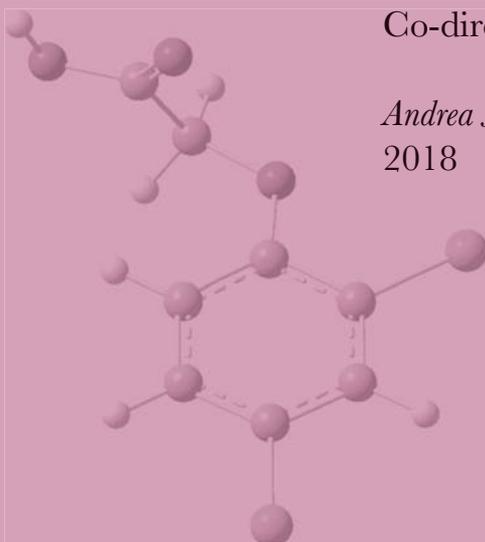
Tesis para optar el Título de Doctor de la
UNNE en Química

Directora: Dra. Nelly L. Jorge

Co-director: Dr. Humberto C. Dalurzo

Andrea Natalia Pila

2018



*A mi papá, cuyo recuerdo de generosidad, amor
y entrega estarán en mí por siempre.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi mayor agradecimiento a los doctores Nelly Jorge y Humberto Dalurzo bajo cuya dirección se ha llevado a cabo este trabajo, por su constante apoyo y asesoramiento a lo largo de estos años. Gracias Nelly por brindarme la oportunidad de trabajar en tu grupo de investigación y por estar siempre disponible. Gracias Humberto por guiarme en el mundo de la investigación y estar dispuesto a ayudar en todo lo necesario. Este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo constante de ustedes.

A la Secretaría General de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional del Nordeste por la beca de investigación que permitió financiar ésta tesis.

Mi más sincero agradecimiento a todos mis compañeros de Laboratorio de Investigación en Tecnología Ambiental, LabInTAm, con los que he tenido el placer de coincidir a lo largo de estos años que de una u otra forma han hecho de estos años una experiencia hermosa.

A la cátedra de Química Analítica Instrumental, especialmente al Dr. Mario Delfino (H) y la Dra. Celina Monzón, por su generosidad y amabilidad a lo largo de estos años.

A mi familia y amigos. A mi madre y hermanos que lo son todo para mí, gracias por su amor y apoyo constante. A mis amigos por sus palabras de aliento en el momento justo. A mi compañero, amigo y pareja en la vida, Alejandro, gracias por tu amor infinito.

RESUMEN

En la actualidad, la población mundial supera los 6.000 millones de personas, con una ingesta diaria aproximada de 2.700 kcal en promedio. Esta situación hace que el acceso a los alimentos cobre una gran importancia y, por ello, la agricultura se convierte en el eje central de la economía mundial. En este contexto, el uso de fitosanitarios presenta grandes ventajas atendiendo a las necesidades tanto de la sociedad como de productores de mantener los cultivos libre de plagas. Sin embargo, el uso de estos compuestos no está exento de problemas, ya que sus residuos, además de ser potencialmente tóxicos para el ser humano, pueden constituir en ciertos casos una importante fuente de contaminación en las zonas donde se emplean durante tiempos más o menos largos.

Cuando se aplica un plaguicida al cultivo se produce directamente un depósito en la planta e indirectamente otro depósito en el suelo. Los residuos de plaguicida así acumulados son susceptibles de sufrir diferentes procesos (adsorción, degradación, volatilización, lixiviación, etc.) que determinarán su destino en el medio ambiente. La gran cantidad de residuos de productos fitosanitarios encontrados en las diferentes matrices medioambientales, como consecuencia de estos procesos, hace necesario el desarrollo de métodos analíticos capaces de determinar estos residuos de una manera fiable, con procedimientos de extracción efectivos y rápidos que requieran volúmenes mínimos de disolventes tóxicos. Mediante estos sistemas de análisis se podrá, además, realizar el estudio de los diferentes procesos que van a determinar el comportamiento ambiental de los plaguicidas después de su aplicación.

Si bien en la República Argentina el territorio destinado a la siembra de arroz representa menos del 1% del total sembrado de cereales y oleaginosas, la Provincia de Corrientes destina, debido a sus características tanto edáficas como climáticas, casi el 46% de su territorio, convirtiéndola en la principal proveedora de arroz del país. La estructura productiva correntina tiene un fuerte basamento en las actividades agrícolas, esta producción llevada a niveles industriales para poder responder a la demanda actual de alimentos no sería posible sin el uso de plaguicidas, pesticidas o productos fitosanitarios.

Dentro de la amplia variedad de plaguicidas utilizados con diversos fines, se han seleccionado como objeto de estudio en este trabajo compuestos con acción herbicida debido a que representa aproximadamente el 75% de los plaguicidas utilizados en Argentina, superando ampliamente a los fungicidas, insecticidas y otros. Se ha profundizado en el estudio de dos herbicidas de la familia de los fenoxiácidos, el ácido 2,4-diclorofeniácético (2,4-D) y el ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA). Ambos herbicidas son hormonales. Actúan simulando hormonas del crecimiento, se translocan con facilidad, y actúan de forma sistémica en las plantas alterando el desarrollo y crecimiento de las mismas. Estos herbicidas son ampliamente utilizados en el control de malezas de hoja ancha y dicotiledóneas principalmente en el cultivo de arroz.

Los objetivos de este trabajo son, por lo tanto, la implementación de una metodología analítica que permita la determinación de los herbicidas 2,4-D y MCPA en matrices de suelo y agua de campos de arroz de los Departamentos de Itatí y Mercedes, así como evaluar e identificar los factores que afectan el destino ambiental de ambos herbicidas en ambos suelos.

Mediante la implementación de la metodología propuesta fue posible confirmar la identidad de los herbicidas a nivel de trazas utilizando la extracción en fase sólida (SPE) como método de pre concentración de la muestra y posterior cuantificación por HPLC-UV. Este método ha permitido obtener unas recuperaciones medias entre el 90 y el 99,7% y un límite de detección de 0,03 mg L⁻¹ para el 2,4-D y 0,02 mg L⁻¹ para el MCPA.

Por otra parte, para poder evaluar e identificar los factores que afectan el destino ambiental de los herbicidas, fue necesario dividir el estudio en los tres grandes procesos que lo gobiernan, adsorción-desorción, lixiviación y degradación.

Para la elaboración de esta Tesis se han estudiado los siguientes aspectos del proceso de adsorción-desorción: - Estudio del efecto de la temperatura. Se estudió la cinética de adsorción de los herbicidas a diferentes temperaturas para conocer el tiempo de equilibrio necesario para llevar a cabo los procesos de adsorción. Además este ensayo nos permitió no solo determinar que la adsorción sigue una cinética de segundo orden, lo que nos estaría indicando que el mecanismo controlante de la velocidad de adsorción es la reacción de adsorción del herbicida en el adsorbente y no la transferencia de masa, también se pudo determinar que la adsorción en ambos suelos de ambos herbicidas fue exotérmica y

por esta razón se ve desfavorecida por el aumento de la temperatura. – Estudio del proceso de adsorción-desorción. Se logró determinar que ambos herbicidas se adsorben a ambos suelos siguiendo el modelo de Freundlich. Con respecto a la reversibilidad del proceso se compró que el 2,4-D es reversible en ambos suelos y el MCPA en cambio, es irreversible. Estos resultados podrían indicar que el comportamiento depende de la estructura y no de las propiedades del suelo.

Además, se estudió el proceso de lixiviación de los herbicidas utilizando columnas de suelo de armado manual y se obtuvieron porcentajes de recuperación 40% en Itatí y 29% en Mercedes para el 2,4-D y 47% y 62% para el MCPA, respectivamente. Estos resultados están en concordancia con los resultados teóricos obtenidos a partir del cálculo del índice de GUS. Éstos resultados sugieren un potencial de lixiviación moderado en ambos suelos con contenido de arcilla y materia orgánica medio, pH cercanos a la neutralidad y condiciones de saturación.

Por último, del estudio del proceso de degradación se obtuvieron los tiempos de vida media de ambos herbicidas en los suelos de Itatí y Mercedes, además la influencia de la temperatura y la humedad en la degradación. Del análisis de estos resultados se pudo comprobar que a mayor temperatura y humedad disminuye el tiempo de vida media. Teniendo en cuenta que en ningún caso los tiempos de vida media obtenidos superan los 5,58 días para el 2,4-D y 16,98 días para el MCPA, podemos concluir que predomina como fenómeno de destino ambiental el proceso de degradación, reduciéndose la posibilidad de contaminación de las aguas subterráneas.

Acrónimos, abreviaturas y símbolos usados en este documento

%: porcentaje
CV: coeficiente de variación
 \bar{X} : promedio estadístico
-: menos
<: menor
>: mayor
 μ : micro
2,4,5-T: ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético
2,4-D: ácido 2,4-diclorofeniacético
2,4-DB: ácido 2,4-diclorofenoxibutírico
ACN: acetonitrilo
ANOVA: análisis de la varianza
c: centi
CaCl₂: cloruro de calcio
cal: calorías
C_e: concentración de soluto en equilibrio con el suelo
C_s: cantidad adsorbida por unidad de masa del sólido
cte: constante
DNA: ácido desoxirribonucleico
Ea: energía de activación
eq: equivalente
etc: etcétera
FAO: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
g: gramo/s
GUS: índice de GUS
H: hidrógeno
h: hora/s
H₂O: agua
H₂O₂: peróxido de hidrógeno
H₃PO₄: ácido fosforico
ha: hectareas
HPLC: Cromatografía Líquida de alta eficacia
HS-SPME: microextracción en fase sólida del espacio de cabeza
I: Itatí
K: constante de reparto
K: kilo
k₁: constante de velocidad de pseudo primer orden
K_d: coeficiente de distribución
K_{oc}: coeficiente de partición sobre carbono orgánico
K_{ow}: constante de reparto octanol-agua
L: litro/s
LC: cromatografía líquida
LC₅₀: concentración letal media
LD₅₀: dosis letal media
LI: Índice de Lixiviación
ln: logaritmo natural o neperiano
LOD: límite de detección

log: logaritmo
LOQ: límite de cuantificación
LP: Potencial de lixiviación
M: Mercedes
m: mili
MCPA: ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético
MCPB: ácido 2-metil-4-clorofenoxibutírico
ME: modelo cinético de Elovich
MeOH: metanol
MERCOSUR: Mercado Común del Sur
Mill: millones
min: minuto/s
MIP: método de difusión intrapartícula
MO: materia orgánica
n: nano
N: Normal
n: número de muestras
NaOH: hidróxido de sodio
°C: grados Celsius
ODS: octadecilsilano
Pa: Pascal
PA: poliacrilato
PBI: Producto Bruto Interno
PDMS: polidimetilsiloxano
pH: -log de concentración de hidrogeno
pKa: -log de la constante de ionización ácida
ppm: parte por millón
PPOR: modelo cinético de pseudo primer orden
PSOR: modelo de pseudo segundo orden
Pv: presión de vapor
PVC: policloruro de vinilo
q_e: capacidad de adsorción en el equilibrio
q_t: capacidad de adsorción en un cierto tiempo t
R: constante universal de los gases
R_F: factor de retardo
rpm: revoluciones por minuto
RSD: desviación estándar relativa
s/n: relación señal-ruído
S: desviación estándar
SPE: extracción en fase solida
T: temperatura absoluta
t: tiempo
t_{1/2}: tiempo de vida medio
Tons/Tn: toneladas
UV: ultravioleta
vs.: versus
α: velocidad inicial de adsorción
β: constante de desorción
ΔG°: energía libre de adsorción

ΔH° : entalpia
 ΔS° : entropía

ÍNDICE

RESUMEN.....	IV
ACRÓNIMOS.....	VII
ÍNDICE.....	X
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1. La agricultura: su crecimiento y el impacto en el medio ambiente	2
1.1 Producción de arroz	2
1.2. Producción de arroz en Argentina	3
1.3. Plaguicidas	5
1.3.1. Generalidades.....	5
1.3.2. Características Toxicológicas Generales.....	8
1.3.3. Destino ambiental de los pesticidas en el suelo.....	10
1.3.3.1. Procesos de Transferencia	12
1.3.3.1.1. Adsorción.....	12
1.3.3.1.2. Lixiviación	13
1.4. Justificación del trabajo	17
1.5. Objetivos	19
1.5.1. Objetivos Generales	19
1.5.2. Objetivos específicos	19
1.6. Bibliografía.....	20
2. 1. Materiales y reactivos.....	24
2. 2. Instrumental	24
2. 2.1. Equipos de cromatografía.....	24
2. 3. Equipos.....	24
2. 4. Preparación de las soluciones stock.....	25

2. 6. Selección del solvente de extracción	26
2. 7. Métodos cromatográficos para análisis de herbicidas	27
2. 8. Muestras de suelo	27
2. 8.1 Descripción de las áreas y frecuencias de muestreo de suelo	27
2. 8.2 Análisis de las muestras de suelo	28
2. 9. Muestras de agua.....	29
2. 9.1 Descripción de las áreas y frecuencias de muestreo de agua.....	29
2. 9.2. Análisis de las muestras de agua	30
2. Metodología	24
2.10. Validación de métodos de análisis de pesticidas en agua y suelo	30
2.10.1. Identificación y confirmación	30
2.10.2. Efecto matriz	30
2.10.3. Linealidad	30
2.10.4. Repetitividad y Reproducibilidad	31
2.10.5. Recuperación	31
2.10.6. Límite de detección y límite de cuantificación	31
2.11. Resultados y Discusión	33
2.11.1. Validación del método en Agua	33
2.11.1.1. Identificación y confirmación	33
2.11.1.2. Efecto matriz	34
2.11.1.2. Linealidad	34
2.11.1.3. Repetibilidad	35
2.11.1.4. Recuperación.....	36
2.11.1.5. Límite de detección y cuantificación	37
2.11.2. Validación del método en suelo.....	37

2.11.2.1. Efecto matriz	38
2.11.2.2. Linealidad	38
2.11.2.3. Repetibilidad	39
2.11.2.4. Recuperación.....	40
2.11.2.5. Límite de detección y cuantificación	41
2.11.3. Análisis cuantitativo de los resultados en aguas superficiales.	41
2.11.4. Determinación de residuos de pesticidas en muestras de suelo recogidas en el periodo de pre-siembra.	41
2.12. Conclusiones	42
2.13. Bibliografía	43
2.5. Extracción en Fase Sólida.....	25
3. Adsorción e interacciones en el suelo.....	45
3.1. Mecanismos de adsorción.....	45
3.2. Medida de la adsorción.....	46
3.3. Modelos cinéticos de adsorción.....	50
3.3.1. Modelo de pseudo primer orden.	51
3.4. Modelos de adsorción-desorción.	53
3.4.1. Modelo de Langmuir	54
3.4.2. Modelo de Freundlich	55
3.4.3. Modelo de Temkin	55
3.5. Materiales y Métodos	57
3.5.1. Muestras desuelo	57
3.5.2. Caracterización de los suelos	57
3.5.3. Preparación de las soluciones.....	58
3.5.4. Cinética de adsorción	58

3.5.5. Ensayos de adsorción.....	58
3.5.6. Ensayos de desorción.....	59
3.6. Resultados y Discusión.....	60
3.6.1. Propiedades fisicoquímicas del suelo	60
3.6.2.1. Cinética de adsorción.....	63
3.6.2.2. Proceso de adsorción-desorción del 2,4-D	70
3.6.3.1. Cinética de adsorción.....	74
3.6.3.2. Proceso de adsorción-desorción del MCPA.....	80
3.7. Conclusiones.....	85
3.8. Bibliografía.....	86
4.1. Lixiviación de los Herbicidas	93
4.1.1. Principales factores que afectan a la lixiviación	93
4.1.2. Adsorción por los coloides del suelo	93
4.1.3. Características fisicoquímicas del contaminante	95
4.1.4. Características del suelo	95
4.1.5. Intensidad y frecuencia del agua de lluvia o riego.....	96
4.1.6. Estudios de lixiviación	96
4.1.7. Columnas de suelo	97
4.2. Metodología experimental.....	98
4.2.1. Armado de las columnas de lixiviación.....	98
4.3. Resultados y discusión.....	100
4.3.1. Curvas de elución	100
4.3.2. Índices para determinar el poder de lixiviación de los herbicidas	102
4.3.2.1. Índice que solo depende de características del herbicida	102
4.3.2.1.1. Índice de GUS	102

4.3.2.1.2 Índice de Lixiviación y Potencial de lixiviación.....	103
4.3.2.2. Índice que dependen de características del herbicida y del suelo	104
4.3.2.2.1. Factor de retardo	104
4.4. Conclusiones.....	106
4.5. Bibliografía.....	107
5. Degradación	112
5. DEGRADACIÓN	111
5.1. Cinética de degradación. Ecuación de velocidad	113
5.2. Efecto de la temperatura	114
5.3. Efecto de la humedad	115
5.3. Metodología	116
5.4. Resultado y discusión	118
5.4.2. Efecto temperatura.....	124
5.4.3. Efecto de la humedad.....	126
5.5. Conclusiones.....	129
5.6. Bibliografía.....	130
6. CONCLUSIONES.....	132
6. Conclusiones Generales	133
7. ANEXOS	135

Introducción



1. La agricultura: su crecimiento y el impacto en el medio ambiente

En la actualidad, la población del mundo supera los 6000 millones de personas, con una ingesta diaria aproximada de 2700 kcal en promedio (FAO, 2000). Esta situación hace que el acceso a los alimentos cobre una gran importancia, como un problema adicional al de disponibilidad de agua potable y, por ello, la agricultura se convierte en el eje central de la economía mundial. La necesidad de producir alimentos ha repercutido en las prácticas agrícolas de todo el mundo, reduciendo en algunos casos la población que trabaja directamente en esta actividad por la mecanización de la agricultura. Esta presión ha generado en muchos países la expansión hacia tierras marginales, asociada a la agricultura de subsistencia. En otros la necesidad de alimentos ha llevado a la expansión del riego, a una utilización cada vez mayor de fertilizantes y agroquímicos con el fin de lograr y mantener rendimientos superiores (Ongley, 1997), aún a pesar de las consecuencias negativas tanto ambientales como en la salud humana, derivadas del uso no racional de sustancias químicas en la agricultura.

En los últimos años, la tasa de crecimiento de la producción agrícola y ganadera mundial fue superior al promedio de los cuatro decenios anteriores. El crecimiento más alto de la producción agrícola mundial en el 2003 y 2004 es el resultado de un rápido aumento de la producción en los países en desarrollo y desarrollados, respectivamente (FAO, 2005), producción que lleva implícita una mayor utilización de los recursos hídricos (Bustos López, 2012).

La intensificación de la agricultura, motivada por la necesidad de proveer productos agrícolas a una población en continuo crecimiento, trae como consecuencia la proliferación de plagas y enfermedades. La alta presión de los diferentes problemas fitosanitarios y el manejo inadecuado, conducen a que éstos provoquen un impacto negativo no sólo en las cosechas, sino en el suelo, el agua y en la calidad del agroecosistema. (Rosquete, 2011).

1.1. Producción de arroz

El arroz *Oryza sativa* (L.) es el principal alimento de una tercera parte de la población mundial, y ocupa el segundo lugar en la producción a nivel global después del maíz, por lo que el cultivo de este cereal tiene una enorme importancia económica (Figura 1).

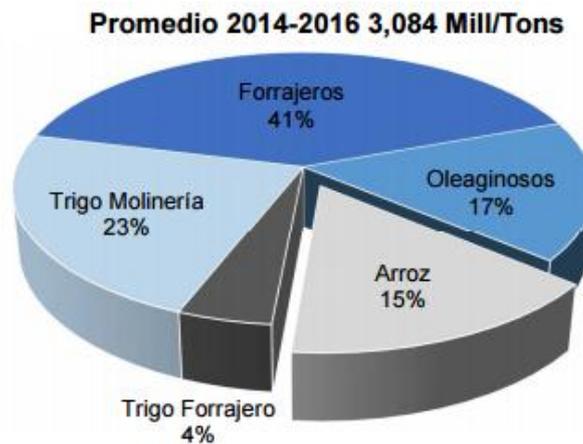


Figura 1. Participación del arroz en el consumo mundial de granos (Fuente: USDA, 2016).

A nivel mundial China, con un 31% de la producción mundial, es el productor líder, dejando muy lejos a su principal competidor y vecino, India (21%). A pesar de destacar la importancia de estos países, han crecido en la misma proporción los medianos y pequeños productores de Brasil y Argentina, lo cual indica que la producción en general ha crecido por igual. En materia de exportaciones, no se destacan China ni India, ya que destinan casi el total de su producción al consumo interno, pero se encuentran en los primeros puestos países de Asia, como Tailandia con un 26% y Vietnam con un 15% de las exportaciones totales del mundo. Pasando al campo de las importaciones, en primer lugar se encuentra Indonesia (14%), en segundo lugar Bangladesh (4%), y en tercer lugar Brasil (3%) siendo el mayor productor en el MERCOSUR, y a su vez es el principal receptor de las exportaciones argentinas (Bustos López, 2012).

1.2. Producción de arroz en Argentina

La producción en Argentina alcanzó, en el año 2015, 1,5 millones de toneladas (Tn), solo el 0,28% a nivel mundial, valor escaso si se considera que el rendimiento promedio en el mundo es de 4500 kg ha⁻¹, mientras que en Argentina es de 7000 Kg ha⁻¹. Esta diferencia demuestra el potencial del sector y que la problemática no es el rendimiento, sino la falta de expansión de la producción primaria.

En todo el país se han sembrado 228.000 ha de arroz lo que representa menos del 1% del total sembrado de cereales y oleaginosas. El área sembrada por la

Provincia de Corrientes a su vez representó casi el 46% del total (Figura 2). La industria del arroz en Corrientes está enfocada, por lo menos hasta este momento, a la producción primaria y sin desarrollo en el campo de la industrialización de la cosecha. Esto no difiere mucho de la realidad del país, en donde los productos industrializados a base de arroz prácticamente no existen.

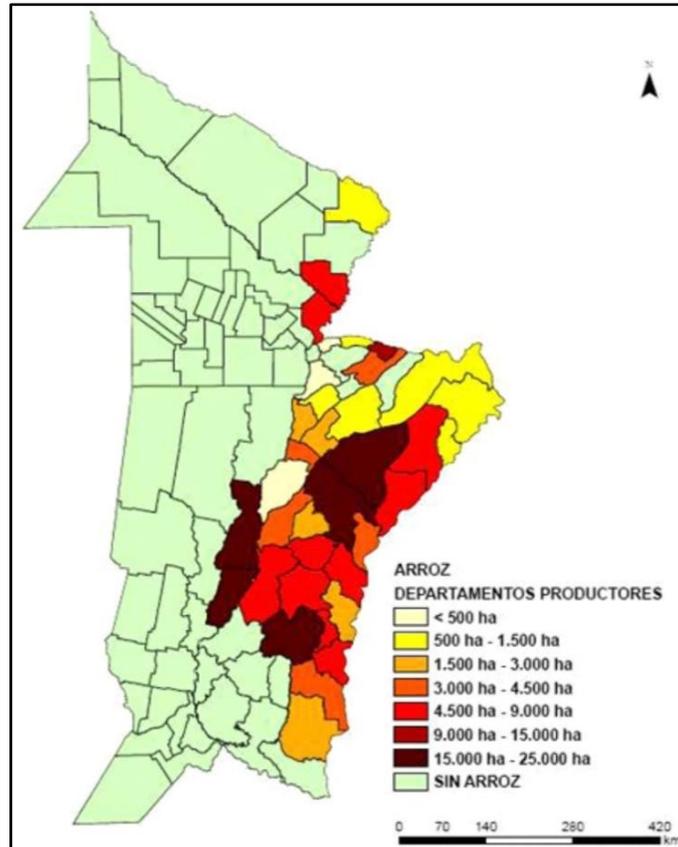


Figura 2. Área sembrada con cultivo de arroz. Rendimiento por ha (Fuente ACPA 2013).

El desarrollo del cultivo del arroz fue ganando protagonismo en la Provincia de Corrientes durante los últimos años por su facilidad natural para ser cultivado, a través del sistema de riego por represas, lo cual baja notablemente los costos de producción primaria. La provincia cuenta con pocos molinos grandes, y gran cantidad de molinos pequeños de baja tecnología. La eficacia en el uso de los mismos es un aspecto central para el desarrollo del sector. En Corrientes el 63% de los costos son destinados al riego si el sistema utilizado es riego por represas. Utilizando bombeo desde ríos, el porcentaje es aún mayor 77% y el rendimiento por hectárea es menor (Müller, 2008).

La Provincia de Corrientes se inserta en la economía nacional como productora de bienes de origen primario, con escaso grado de industrialización y

destinados, fundamentalmente, al mercado interno. La participación provincial en la generación del Producto Bruto Interno (PBI) es del 1,3% en promedio entre los años 1993-2006, aportando el sector primario el 2,3% del PBI Agrícola del país (ACPA, 2013).

La estructura productiva correntina tiene un fuerte basamento en las actividades agrícolas, esta producción llevada a niveles industriales para poder responder a la demanda actual de alimentos no sería posible sin el uso de plaguicidas o productos fitosanitarios.

1.3. Plaguicidas

1.3.1. Generalidades

Según la FAO los plaguicidas son sustancias químicas destinadas a matar, repeler, atraer, regular o interrumpir el crecimiento de plagas en su sentido más amplio. Ayudan a combatir los daños causados por las plagas y las epidemias, como el tifus o la malaria, transmitidas por insectos u otros parásitos humanos, que afectan a una elevada proporción de la población.

Los plaguicidas químicos sintéticos, son el resultado de un proceso industrial de síntesis química, y se han convertido en la forma dominante del combate a las plagas después de la segunda guerra mundial, gracias al desarrollo de la Industria química y al tipo de agricultura dependiente de estos insumos.

Un factor decisivo de la Revolución Verde ha sido el desarrollo y aplicación de plaguicidas para combatir una gran variedad de plagas insectívoras y herbáceas que, de lo contrario, disminuirían el volumen y calidad de la producción alimentaria. El uso de plaguicidas coincide con la "era química", que ha transformado la sociedad desde el decenio de 1950. En lugares donde se practica el monocultivo intensivo, los plaguicidas constituyen el método habitual de lucha contra las plagas. Por desgracia, los beneficios aportados por la química han ido acompañados de una serie de perjuicios, algunos de ellos tan graves que ahora representan una amenaza para la supervivencia a largo plazo de importantes ecosistemas, como consecuencia de la perturbación de las relaciones depredador-presa y la pérdida de biodiversidad.

Dentro de los plaguicidas se encuentran los herbicidas, cuyo uso ha llegado a ser una práctica común para el control de especies de plantas indeseables en gran

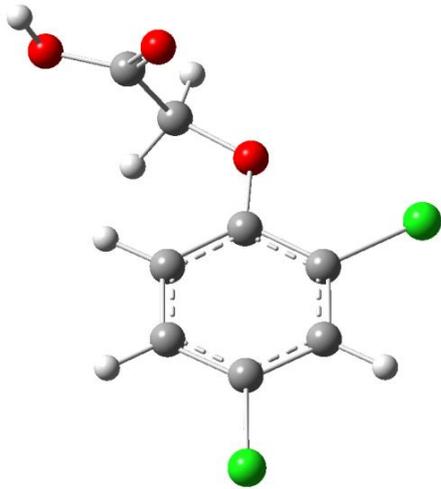
variedad de situaciones, desde áreas agrícolas, plantaciones forestales, sistemas acuáticos hasta áreas no agrícolas, que incluyen la limpieza de carreteras, etc. Este incremento en el uso de herbicidas para el control de malezas exige un mejor conocimiento de su comportamiento y efectos sobre el ambiente (Bustos López, 2012).

Los herbicidas pueden aplicarse como tratamiento al suelo (pre-emergencia) o al follaje (post-emergencia). Los herbicidas pre-emergentes o de presiembrá son aplicados en el suelo y actúan principalmente sobre las semillas de las malezas en proceso de germinación. Herbicidas post-emergentes son tomados principalmente por las hojas, y se aplican cuando las plantas ya han emergido. Los herbicidas post-emergentes pueden ser “de contacto”, que significa con movimiento solamente a cortas distancias del sitio de absorción, y los “sistémicos”, con movimiento en las plantas a cortas y largas distancias.

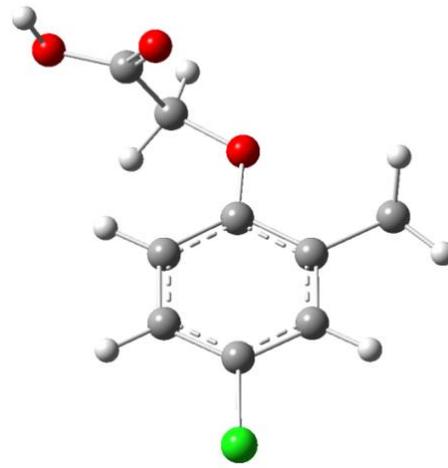
La fitotoxicidad de los herbicidas de “contacto” puede ser muy dramática porque las plantas afectadas mueren rápidamente después del tratamiento. En contraste, los herbicidas sistémicos son generalmente de acción más lenta, pero tienen la capacidad de movilizarse (traslocarse) a cortas y a largas distancias; para el movimiento a largas distancias utilizan el sistema vascular de las plantas (xilema y floema) y pueden distribuirse en todos los tejidos de las plantas. Los herbicidas de tipo sistémico son más eficaces para el control de malezas difíciles, como las perennes. Por otra parte, se dice que un herbicida es selectivo, cuando no causa fitotoxicidad a las plantas cultivadas, pero sí a las malezas (Franz *et al*, 1997).

La familia de las fenoxiacidos son herbicidas sintéticos que provienen del ácido fenoxiacético. Los herbicidas, como el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y el ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T), fueron producidos a gran escala para el control de malezas y matorrales, y como defoliantes militares. Esta última aplicación fue de particular preocupación debido a la presencia del contaminante 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (dioxina) como subproducto industrial de su producción (Manahan, 2007).

El 2,4-D posee la estructura química básica de la familia de herbicidas fenoxiacidos, que incluyen: ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T), ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCPA), ácido 2,4-diclorofenoxibutírico (2,4-DB) y ácido 2-metil-4-clorofenoxibutírico (MCPB), entre otros.



Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
(2,4-D)



Ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético
(MCPA)

Los herbicidas fenoxiácidos son muy utilizados en el control selectivo y tratamiento de post-emergencia de especies dicotiledóneas, en cultivos de especies gramíneas como maíz, arroz, trigo, avena, cebada, centeno y caña de azúcar, que resisten su acción tóxica. También se emplean en cultivos leñosos, para controlar especies arbustivas y perennes, y en terrenos no cultivados.

Los productos comerciales se presentan como ésteres o sales, siendo los primeros ligeramente solubles en agua, y las sales completamente solubles en agua (Craft, 1961).

Los herbicidas fenoxiácidos actúan por contacto y translocación. Al ser sistémicos, una vez que el producto ha sido absorbido por la planta ejercen su acción.

Su estructura química constituye una modificación de las hormonas naturales de las plantas denominadas auxinas, las cuales actúan como reguladoras del crecimiento. Por eso, se consideran herbicidas hormonales, y su modo de acción está basado en un crecimiento incontrolado de los tejidos meristemáticos y en una restricción de la síntesis del DNA y de las proteínas, alterando los procesos metabólicos básicos de las células de las plantas y de los tejidos (Crafts, 1961).

La absorción del herbicida puede ocurrir por las hojas o por las raíces. A las pocas horas del tratamiento, producen una distorsión del crecimiento de toda la planta a partir de su absorción local. Se detiene el crecimiento de los brotes y raíces, así como la apertura de las flores, se curvan los tallos y las hojas, se deforman las

raíces por proliferación de tejidos y de raíces laterales y finalmente se desintegran (Villanueva, *et al*, 1988).

1.3.2. Características Toxicológicas Generales

La toxicidad de los fenoxiácidos es moderada en animales superiores y la misma se relaciona con la presencia de átomos de cloro en su estructura, que puede producir efectos teratogénicos y mutagénicos tanto mayores cuanto mayor es el número de átomos de cloro en su estructura (Lucas-Delfa *et al*, 2000). Tanto los fenoxiácidos como sus productos de degradación clorados han mostrado embriotoxicidad en animales y organismos acuáticos. En el año 1987, sobre la base de una serie de estudios realizados con personas expuestas ocupacionalmente, la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC) los clasificó como “posibles carcinogénicos humanos” (IARC’s grupo 2B) (Cox, 2004).

Estos herbicidas se absorben de forma rápida a través del tracto gastrointestinal y si bien se distribuyen por todo el organismo, no se acumulan en los tejidos humanos ni se almacenan en la grasa de manera específica (Seiler, 1978), sin embargo se bioacumula en el hígado. En dosis entre 5 y 150 mg kg⁻¹ día⁻¹, se han observado alteraciones citoplasmáticas de los tubos renales (Balagué *et al*, 2002). Debido a que su eliminación ocurre casi totalmente a través de la orina, el análisis de esta puede dar un índice de exposición en el medio ambiente (Aprea *et al*, 2002). También se excreta a través del semen, por lo cual pueden afectar a la calidad y producción de esperma mediante desequilibrios hormonales y daños genéticos celulares, afectando en forma adversa a la función reproductiva y produciendo riesgos de anomalía y muerte fetal, al transmitirse a través del fluido seminal a la mujer y al embrión (Arbuckle *et al*, 1999).

Son a la vez irritables para la piel, mucosas y aparato respiratorio y producen efectos clínicos considerables. (Bonet, 1998).

Las intoxicaciones de pesticidas pueden ser de dos tipos; intoxicaciones agudas, que son aquellas originadas por altas dosis en un período de tiempo corto, e intoxicaciones crónicas, que son producidas por la repetida aplicación de mínimas dosis que el organismo no metaboliza ni elimina y que por tanto se van acumulando. El parámetro que indica la toxicidad aguda es la dosis letal media (LD₅₀), que expresa la cantidad de herbicida en mg kg⁻¹ de masa corporal del sujeto, capaz de provocar la muerte del 50% de la población estudiada de animales de

laboratorio (Hassall, 1990). En la Tabla 1 se resumen las propiedades toxicológicas del 2,4 D y del MCPA. (Tomlin, 2000, Bonnet, 1998, DHHS, 1978). De manera general el 2,4-D y el MCPA se consideran herbicidas con toxicidad media a alta y extremadamente alta en la formulación con sales de amonio (Tomlin, 2000). Posee bajos valores de toxicidad aguda en ratas o aves. El 2,4-D y el MCPA son tóxicos para las abejas, tanto por ingestión del agua contaminada que se fija en las plantas, cuanto por ingestión del néctar de las flores en las plantas tratadas (Way, 1969). Es probable, según Antoine (1966) que el 2,4-D, translocado al néctar de las flores, torne a éstas tóxicas para las abejas. La aplicación de los herbicidas hormonales produce riesgos generalmente pequeños para peces y otros animales acuáticos (Way, 1969).

Después de la aplicación de 2,4-D y de MCPA, las plantas tóxicas pueden ser más apetecibles para el ganado. Al ser aplicados en las plantas puede producir un aumento en la formación de nitratos y acarrear efectos tóxicos o la muerte de animales que pasturen en las áreas tratadas con ellos. Los nitratos se transforman en nitritos y transforman la hemoglobina en metahemoglobina. La presencia de esta última y al ser estable, impide el normal transporte de oxígeno a los tejidos, pudiendo causar la muerte del animal. Por ello desaconsejan el empleo extensivo de esos herbicidas en campos de pastoreo; sin antes determinar exhaustivamente, cuál es el aumento del contenido de nitratos en las pasturas y forraje y cuál es el riesgo de efectos tóxicos en el ganado.

Tabla 1. Toxicidad del 2,4-D y del MCPA en varios organismos

2,4-D			
Ensayo	Organismo	Test	Concentración
Toxicidad aguda	Ratas	LC ₅₀ (Inhalación 4h)	764 mg kg ⁻¹
	Ratas	LD ₅₀ (oral)	639 mg kg ⁻¹
	Conejo	LD ₅₀ (piel)	>2000 mg kg ⁻¹
	Codorniz	LD ₅₀	500 mg kg ⁻¹
	Pato	LD ₅₀	500 mg kg ⁻¹
Toxicidad crónica	Codorniz	LC ₅₀ (8-d)	>5620 mg kg ⁻¹
	Pato	LC ₅₀ (8-d)	>5620 mg kg ⁻¹
	Trucha	LC ₅₀ (96-h)	377 mg L ⁻¹
	Abeja	LC ₅₀ (96-h)	1 µg abeja ⁻¹
MCPA			
Ensayos	Organismos	Test	Concentración
Toxicidad aguda	Ratas	LD ₅₀ (oral)	700 mg kg ⁻¹
	Ratón	LD ₅₀ (oral)	550 mg kg ⁻¹
	Ratas	LD ₅₀ (dérmica)	>4000 mg kg ⁻¹
	Conejo	LD ₅₀ (dérmica)	>4000 mg kg ⁻¹
Toxicidad crónica	Ratas	LD ₅₀ (dérmica)	>4000 mg kg ⁻¹
	Ratas	LC ₅₀ (Inhalación 4h)	>6,4 mg L aire ⁻¹

1.3.3. Destino ambiental de los pesticidas en el suelo

El destino de un plaguicida en el ambiente edáfico está gobernado por los procesos de retención, de transporte y de degradación, como por su interacción (Cheng, 1990). Estos procesos suelen ser los responsables de la disminución de la cantidad original aplicada de plaguicida. Que un proceso predomine sobre otro va a depender de las propiedades físico-químicas de los plaguicidas y de las características del suelo.

Una vez que ingresa al suelo, el plaguicida se reparte en las fases sólida, líquida y gaseosa (Figura 3). En la fase líquida está disponible para ser transformado o degradado química, física o microbiológicamente a otros

compuestos; o transportado por el agua hacia horizontes más profundos y finalmente llegar al agua subterránea. En la fase sólida es retenido con diferente fuerza en lugares de enlace de los coloides orgánicos, materia orgánica, e inorgánicos como arcillas, óxidos y sesquióxidos de hierro y aluminio. Éstos últimos son más frecuentes en suelos muy intemperizados y poco frecuentes en Vertisoles y Molisoles de Corrientes. En ésta situación, los plaguicidas pueden migrar transportados por el agua, en un proceso conocido como erosión hídrica, o transportados por el aire, proceso conocido como erosión eólica. En la fase gaseosa es incorporado a la atmósfera cuando se volatiliza desde el suelo o desde el agua que se encuentra en el suelo.

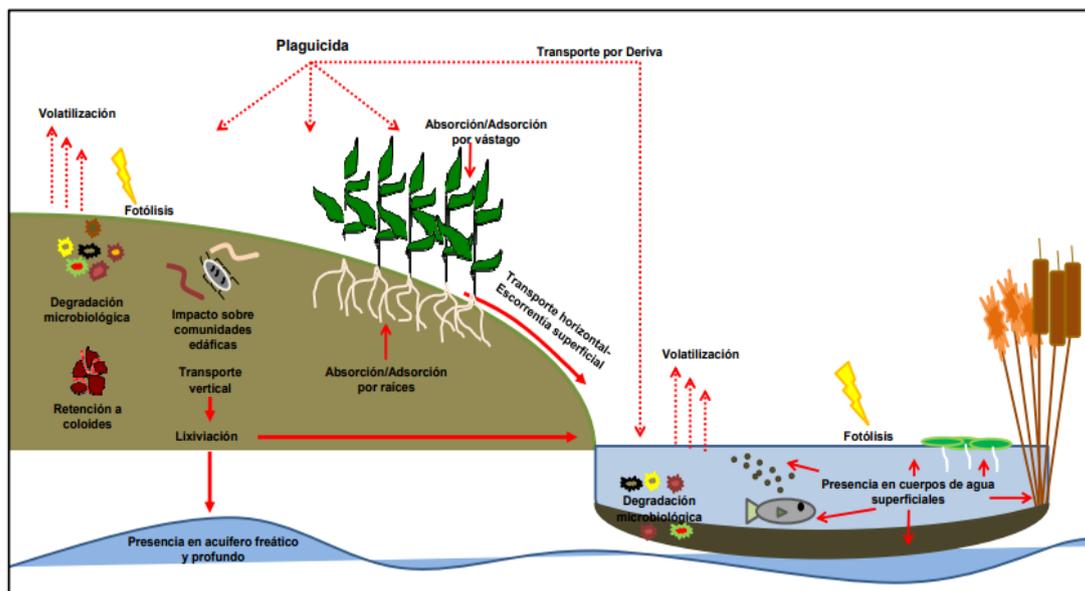


Figura 3: Esquema que representa los destinos de un plaguicida en el ambiente (Fuente: Aparicio, 2015).

Los procesos que afectan a los plaguicidas en el suelo se clasifican en dos grandes grupos: procesos de transferencia y procesos de transformación, los cuales se visualizan en la Tabla 2.

Tabla 2. Procesos de dinámica de plaguicidas

Procesos de transferencia	Procesos transformación
Adsorción-desorción	Degradación biótica
Lixiviación	Biodegradación
Escorrentía	Degradación abiótica
Volatilización	Degradación química
Adsorción por organismos vivos	Degradación fotoquímica

1.3.3.1. Procesos de Transferencia

Los procesos de transferencias son aquellos por los que el plaguicida no sufre ninguna transformación química.

1.3.3.1.1. Adsorción

De todos los mecanismos implicados en la evolución de plaguicidas en el suelo mencionados en el apartado anterior, la adsorción-desorción es el más importante por influir directa o indirectamente en la magnitud y efecto de los otros. Es fácil comprender que la adsorción influye en el lavado, en la volatilización e incluso en la biodegradación por microorganismos ya que éstos no pueden degradar el plaguicida si éste es inaccesible. Se ha demostrado que los sustratos que no son accesibles a los microorganismos no son atacados o lo son más lentamente (Sánchez Martín- Sánchez Camazano, 1984).

El proceso de adsorción de plaguicidas por el suelo se refiere, como ya hemos indicado, a la interacción entre estos compuestos y las partículas del suelo por lo que estará íntimamente relacionado con la superficie específica y con las propiedades físico-químicas de estas partículas y en consecuencia con el tamaño de las mismas. De ahí que la fracción coloidal será la más activa en este proceso, o sea, la que tendrá mayor facilidad para retener moléculas de plaguicidas.

La fracción coloidal del suelo está constituida por una parte orgánica y una parte inorgánica. Las interacciones entre las moléculas de plaguicidas y las fracciones coloidales del suelo están influidas considerablemente por la humedad, temperatura, pH, y contenido de minerales y materia orgánica del suelo. A su vez también están relacionadas con las características de los compuestos orgánicos, en

cuanto a su solubilidad en el agua, polaridad, tamaño molecular y características químicas.

De acuerdo con esto, el margen de adsorción de un plaguicida por el suelo puede extenderse desde poco o nada hasta una inactivación total, dependiendo estas diferencias de la naturaleza de la fracción coloidal y de la estructura química del compuesto. Así, estudios experimentales han demostrado que de los plaguicidas de uso más frecuente (clorados, fosforados, carbamatos), son los fosforados los más fuertemente inactivados en el suelo, tanto en suelos minerales como en suelos orgánicos, debido a que son los más fuertemente adsorbidos por el suelo.

1.3.3.1.2. Lixiviación

El movimiento de los herbicidas en el suelo depende de las características del suelo y de los compuestos que lo constituyen. En cuanto a las características del suelo influye principalmente la textura (contenido en arena, limo y arcilla) y la materia orgánica. Los suelos de textura arenosa o franca generalmente permiten que el agua se desplace rápidamente a través de ellos, produciéndose la lixiviación de los herbicidas. Sin embargo los suelos cuya textura es fina presentan una disminución de la velocidad del flujo de agua. La materia orgánica retiene el herbicida, por lo cual no se encuentra disponible para ser lixiviado.

Las características de los compuestos que afectan a la lixiviación son la vida media, la adsorción en suelo y la solubilidad en agua.

Para la evaluación del transporte ambiental de un contaminante se utilizan modelos matemáticos complejos, que dan información detallada de lo que le va a pasar al compuesto una vez liberado al medio ambiente, pero que en muchas ocasiones son difíciles de calcular o no se cuenta con datos suficientes.

Existe la posibilidad de utilizar los denominados índices o indicadores de transporte ambiental que, si bien simplifican mucho la realidad, pueden ser útiles para exámenes aproximativos.

Para el caso de los pesticidas y su relación con las aguas subterráneas, se utilizan una serie de índices para determinar su potencial de lixiviación a través del suelo y, por consiguiente, el potencial de contaminación de los acuíferos. Algunos de estos índices se describen a continuación:

1- Índice de GUS

Para evaluar el riesgo de lixiviación de los herbicidas Gustafson (1989) combina el coeficiente de reparto carbono orgánico-agua y la vida media mediante el índice GUS. Para ello representó el logaritmo de la vida media frente al logaritmo del coeficiente de reparto carbono orgánico-agua para grupos de plaguicidas que se consideran lixiviales y no lixiviables. Observó que los dos grupos de compuesto podían ser separados por una función hiperbólica definida por los valores de la siguiente ecuación:

$$GUS = \log t_{1/2} \cdot (4 - \log K_{oc})$$

donde:

t_{1/2}: tiempo de vida medio (días).

K_{oc}: el coeficiente de reparto del plaguicida respecto al contenido en carbono orgánico.

Empíricamente se han clasificado a los pesticidas en base al índice GUS en tres grupos: los lixiviables o que presentan un riesgo elevado, definidos por valores de GUS mayores a 2,8; los no lixiviables o de bajo riesgo, con valores del índice inferiores a 1,8; y, un grupo de transición o de riesgo potencial intermedio, caracterizado por valores entre 1,8 y 2,8.

2. Potencial de lixiviación

Laskowski et al. (1982) desarrollaron un modelo con dos índices: El primero estima el potencial de percolado de un plaguicida (LP) para migrar a través de la zona no saturada hacia el primer acuífero (más precisamente hacia la capa freática). Este índice se calcula con la siguiente fórmula: $LP = S / (P_v \cdot K_{oc})$

$$LP = \frac{S}{(P_v \cdot K_{oc})}$$

t_{1/2}: vida media (días).

P_v: presión de vapor (Pa).

El segundo índice (LI: Índice de Percolado / Lixiviación) extiende el potencial de migración hasta el momento de su degradación. Se calcula de la siguiente forma:

$$LI = \frac{S \cdot t_{1/2}}{(P_v \cdot K_{oc})}$$

donde:

S: solubilidad en agua (mg L^{-1}).

$t_{1/2}$: vida media (días).

P_v: presión de vapor (Pa).

K_{oc}: el coeficiente de reparto del plaguicida respecto al contenido en carbono orgánico.

Ambos índices permiten ordenar los plaguicidas conforme a su potencial de percolado hacia el acuífero. El rango de variación de estos índices de tamizado es $0 \leq LP$ ó $LI \leq \infty$. Como se puede apreciar ambos índices sólo consideran características físico-químicas del plaguicida.

3. Índices de percolado basados en propiedades del sitio y del plaguicida

Dos índices de tamizado adicionales contemplan propiedades tanto del sitio como de los plaguicidas aplicados. Ellos son los Factores de Atenuación (AF) de Rao y colaboradores (1985) y Factor de Retardo (RF) de Jury y colaboradores (1987). Las respectivas ecuaciones de cálculo son:

$$AF = \exp - \left\{ [0,693 \cdot d \cdot RF \cdot \theta_{FC}] / [q \cdot t_{1/2}] \right\}$$

Factor de retardo RF:

$$RF = 1 + (\rho_b \cdot f_{OC} \cdot K_{OC} / \theta_{FC})$$

donde:

d: profundidad del acuífero (m)

θ_{FC} : contenido de humedad a capacidad de campo

q: tasa anual de recarga del acuífero (m año^{-1})

1.3.3.2. Procesos transformación

1.3.3.2.1. Degradación

Un concepto relacionado con la degradación, es el de persistencia. Se define como el período durante el cual un plaguicida conserva sus propiedades físicas, químicas y funcionales después de su aplicación. Es de gran importancia debido a que, junto con la movilidad, determina en gran parte el comportamiento ambiental de una sustancia. Los plaguicidas de mayor persistencia son considerados de mayor potencial de contaminación (Barriuso, 2000; Gustafson, 1989). La persistencia está principalmente determinada por la degradación de origen biológico, e íntimamente relacionada con la tasa o cinética de degradación. La persistencia de un plaguicida se expresa a través de la vida media ($t_{1/2}$), la cual representa el tiempo requerido para que el 50% del plaguicida original aplicado se

descomponga en otros productos (Comfort et al., 1994). El $t_{1/2}$ se mide usualmente en laboratorio, bajo condiciones controladas de temperatura, humedad y oscuridad.

En condiciones de campo, la temperatura del suelo, el contenido de humedad, el contenido de materia orgánica y el pH cambian constantemente, lo cual influye en gran medida, en la tasa de degradación. Por lo tanto, y al igual que la mayoría de los índices de comportamiento ambiental, los valores de vida media deberían considerarse como orientativos.

1.4. Justificación del trabajo

El estudio de la contaminación producida por los productos fitosanitarios ha adquirido una gran importancia debido a un mayor conocimiento de los efectos negativos que pueden producir estos productos sobre el medio ambiente y a una instrumentación analítica más precisa que ha permitido detectarlos con fiabilidad.

Los pesticidas son productos de toxicidad variable que pueden contaminar el agua, el aire, el suelo y los alimentos, originando un riesgo potencial para los seres vivos incluso a concentraciones muy bajas.

Por otro lado, el estudio del comportamiento de un herbicida desde que se realiza su aplicación en el suelo, permite analizar las pérdidas por volatilización que producen la contaminación atmosférica, las pérdidas por escorrentía y lixiviación que conllevan a la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas y, por último la persistencia y adsorción en el suelo que llevan consigo la contaminación del suelo, y la fitotoxicidad hacia determinados cultivos posteriores.

En la introducción se ha puesto de manifiesto que, en la actualidad, los herbicidas fenoxiácidos son compuestos orgánicos de gran interés analítico, ya que se utilizan nuevamente con gran auge como pesticidas de uso agrícola en una amplia variedad de cultivos y en nuestra provincia especialmente en el cultivo de arroz. Si bien se ha comprobado que a bajas concentraciones, resultan tóxicos para el hombre y los organismos vivos, por lo cual se consideran contaminantes, la legislación debiera ser más exigente en cuanto a las cantidades máximas admisibles en muestras medioambientales y alimentos. Su toxicidad y acción herbicida, depende de su forma química, es decir si está en su forma ácida o éster fundamentalmente.

Aunque existen numerosos estudios sobre el destino ambiental de estos herbicidas en otras regiones del país y del mundo (Newton *et al.*, 1984; Roy & Kona, 1989; Petit *et al.*, 1995; Veiga *et al.*, 2001; Sørensen *et al.*, 2006; Battaglin *et al.*, 2009, entre otros) con la presente tesis se pudo conocer el destino de estos herbicidas en la provincia de Corrientes donde la producción de arroz es alta y no hay datos al respecto.

En esta tesis se estudió la dinámica de distribución ambiental del 2,4-D y MCPA y su comportamiento en los compartimentos ambientales que están expuestos (aguas, suelos), en zonas pertenecientes a los departamentos de Itatí y

Mercedes, cuya agricultura es predominantemente arrocerá y con características tanto edáficas como climáticas propias, para evitar posibles contaminaciones de suelos y aguas en el agroecosistema arrocerá, necesarios para mantener la sostenibilidad de los sistemas y poder contar con información básica para la toma de decisiones en la producción arrocerá, permitiendo difundir recomendaciones a los productores de dicho sector. Otro objetivo de esta tesis es obtener material para la remediación de espacios contaminados con estos herbicidas.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivos generales

El objetivo general de esta tesis doctoral es estudiar la dinámica de distribución ambiental de los herbicidas 2,4-D y MCPA en dos suelos con diferentes características, de uso agrícola predominantemente arrocerero de la provincia de Corrientes y relacionar la dinámica con las propiedades fisicoquímicas de los herbicidas y las propiedades de los suelos estudiados.

1.5.2. Objetivos específicos

- Implementar y validar la metodología analítica para la determinación de los herbicidas 2,4-D y MCPA en matrices de suelo y agua de campos de arroz de los departamentos de Itatí y Mercedes.
- Evaluar e identificar los factores que afectan la adsorción y desorción de ambos herbicidas en ambos suelos.
- Evaluar e identificar los factores que afectan a la lixiviación y degradación de ambos herbicidas en los suelos de Itatí y Mercedes.
- Evaluar e identificar los factores que afectan a la degradación de ambos herbicidas en los suelos de Itatí y Mercedes.

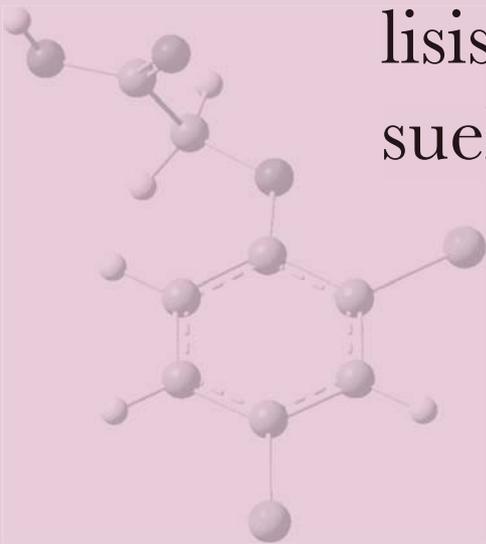
1.6. Bibliografía

- Antoine, O. (1969) - Parasitica (Gembloux), 22: 107 apud Way,
- Apra, C., Colosio, C., Mammone, T., Minoia, C., & Maroni, M. (2002). Biological monitoring of pesticide exposure: a review of analytical methods. *Journal of Chromatography B*, 769(2), 191-219.
- Arbuckle, T. E., Schrader, S. M., Cole, D., Hall, J. C., Bancej, C. M., Turner, L. A., & Claman, P. (1999). 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid residues in semen of Ontario farmers. *Reproductive Toxicology*, 13(6), 421-429.
- Balagué, C. E, De Ruiz, C. S., Rey, R., De Duffard, A. M. E., & Nader-Macías, M. E. (2002). Effect of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid on uropathogenic *Escherichia coli* virulence factors. *Toxicology*, 177(2-3), 143-155.
- Barriuso, E. (2000). Contaminaciones con pesticidas utilizados en agricultura: el comportamiento de los pesticidas en el suelo como base para la interpretación y la previsión de los riesgos de contaminación. In *Workshop Internacional sobre Contaminación de suelos y aguas por agroquímicos. XVII Congreso Argentino Ciencia del Suelo, Mar del Plata* (Vol. 4, No. 00, pp. 11-14).
- Battaglin, W.A., Rice, K., Focazio, M., Salmons, S., & Barry, R. (2009). The occurrence of glyphosate, atrazine, and other pesticides in vernal pools and adjacent streams in Washington, DC, Maryland, Iowa, and Wyoming, *Environmental Monitoring and Assessment*, 155(1), 281-307.
- Bonet R. C. (1998), Manual Toxicológico de Productos Fitosanitarios para uso Sanitario, Instituto Nacional de Toxicología, Madrid
- Bustos López, M. C. (2012). Destino ambiental del glifosato en una zona arrocera del Tolima, Colombia. Tesis doctoral, Universidad Nacional de Colombia.
- Cheng, H. H. (1990). *Pesticides in the soil environment; Processes, impacts, and modeling* (Nº. 04; TD879. P37, C4.)
- Comfort L.K. (1994). Self-organization in complex Systems. *Journal of Public Administration Research and Theory* 4:393-410.
- Cox, Caroline. (2006). Metam sodium. *J. Pestic. Reform*, 26, 12-16.
- Crafts, A. S. (1961). Absorption and migration of synthetic auxins and homologous compounds. *Encyclopedia of plant physiology*, 14, 1044-1054.

-
- FAO. (2005). El estado de la agricultura y la alimentación, Conferencia 33° período de sesiones. Roma.
- Franz, J. E., Mao, M. K., & Sikorski, J. A. (1997). Glyphosate A Unique Global Herbicide Washington, DC: American Chemical Society.
- Gustafson, D. I. (1989). Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental toxicology and chemistry*, 8(4), 339-357.
- Hassall, K. A. (1990). *Biochemistry and uses of pesticides*. Macmillan Press Ltd.
- Jury, W.; et.al. (1987). Evaluation of Pesticide Groundwater Pollution from Standard Indices of Soil-Chemical Adsorption and Biodegradation. *Journal of Environmental Quality*, 16(4), 422-428.
- Laskowski, D. A., LEE, G., JONES, R., DOMINQUEZ, G., GORING, C., MCCALL, P. & ROSENBLATT, D. (1982). *ENVIRONMENTAL RISK ANALYSIS FOR CHEMICALS*.
- Lucas-Delfa, M. A., Perez-Arribas, L. V., Navarro-Villoslada, F., Leon-Gonzalez, M. E., & Polo-Diez, L. M. (2000). Determination of chlorophenoxy acid and dicamba herbicide residues by capillary reversed-phase liquid chromatography.
- Manahan, S. E. (2007). Introducción a la química ambiental. 3a. ed. Reverté, España, 303-335.
- Müller, H. (2008). Situación y perspectiva del Arroz en la Argentina. Fundación Proarroz.
- Newton, I. (1984). Uses and effects on bird populations of organochlorine pesticides.
- Ongley, E. D. (1997) Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos & FAO (Vol. Ed.). Riego y Drenaje (pp. 55). Canadá.
- Petit, V., Cabridenc, R., Swannell, R. P. J., & Sokhi, R. S. (1995). Review of strategies for modelling the environmental fate of pesticides discharged into riverine systems. *Environment International*, 21(2), 167-176.
- Rao, P. S. C., Hornsby, A. G., & Jesup, R. E. (1985). Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. In *Proceedings Soil and Crop Science Society of Florida*.
- Rosquete P, Cristina. (2011). Evaluación de impacto de la supresión de endosulfán en el agroecosistema Güira de Melena, Artemisa, Cuba. Tesis de Master en

-
- Agroecología y Agricultura Sostenible. Universidad Agraria de la Habana, La Habana, Cuba.
- Roy, D. N., & Kona, S. K. (1989). Development of an analytical method for the determination of glyphosate and (aminomethyl) phosphonic acid residues in soils by nitrogen-selective gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, 37(2), 441–443.
- Sánchez Martín, M. J., Sánchez Camazano, M. (1984). Los plaguicidas. Adsorción y evolución en el suelo.
- Schuette, J. (1998). Environmental fate of glyphosate. *Environmental Monitoring & Pest Management*, 1(1), 1-13.
- Seiler, J. P. (1978). The genetic toxicology of phenoxy acids other than 2, 4, 5-T. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 55(3-4), 197-226.
- Sørensen, S. R., Schultz, A., Jacobsen, O. S., & Aamand, J. (2006). Sorption, desorption and mineralisation of the herbicides glyphosate and MCPA in samples from two Danish soil and subsurface profiles. *Environmental Pollution*, 141(1), 184-194.
- Tomlin C. D. S. (2000). *The Pesticide Manual*. Twelfth Edition, Farnham: Editor. BCPC.
- Veiga, F., Zapata, J. M., Fernandez Marcos, M. L., & Alvarez, E. (2001). Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forest soil in Galicia, north-west Spain. *The Science of the Total Environment*, 271(1-3), 135-144.
- Villeneuve, J. P., Lafrance, P., Banton, O., Frechette, P., & Robert, C. (1988). A sensitivity analysis of adsorption and degradation parameters in the modeling of pesticide transport in soils. *Journal of contaminant hydrology*, 3(1), 77-96.
- Way, J. M. (1969). Toxicity and hazards to man, domestic animals, and wildlife from some commonly used auxin herbicides. In *Residue Reviews/Rückstands-Berichte* (pp. 37-62). Springer, New York, NY.

Metodología para la puesta a punto del análisis de los herbicidas en suelo y agua



2. Metodología

2.1. Materiales y reactivos

- Estándares: Los estándares de plaguicidas empleados fueron obtenidos de Sigma Aldrich, con 99,8% al 100% de pureza. Se analizaron 2 plaguicidas de la familia de los fenoxiácidos: Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y el Ácido 2-metil, 4-clorofenoxiacético (MCPA).

- Solventes: Todos los solventes utilizados fueron de grado HPLC, marca Merck o J.T. Baker. Se utilizó agua ultra pura obtenida de un sistema de purificación Milli Q marca Millipore

2.2. Instrumental

2.2.1. Equipos de cromatografía

- HPLC modelo Agilent 1120 compact LC Technologies (Figura 1), equipado con:
 - Inyector manual.
 - Sistema de bombeo isocrático.
 - Columna cromatográfica C-18 (Agilent Zorbax Eclipse ODS) de 140 × 4 mm d.i. y 5 µm de tamaño de partícula.
 - Detector de UV-Visible.

2.3. Equipos

- Molinos
 - Molino modelo F100, SAMAP (Andolsheim, Francia).
 - Molino polymix, Kinematica AG, (Bohemia, NY, USA).
- Agitadores
 - Vortex modelo SA8, Stuart (Staffordshire, UK).
 - Plancha agitadora CB162, Stuart (Staffordshire, UK).
 - Shaker SSL1, Stuart (Staffordshire, UK).
 - Baño de ultrasonido: Transsonic 460, Elma (Singen, Alemania).
 - Extractor axial automático AGYTAX® Cirta Lab. S.L. (Madrid, España).

2.4. Preparación de las soluciones stock

Las soluciones stock de los pesticidas se prepararon mediante la pesada de una masa de 10 mg de forma exacta que fueron disueltos en 10 mL de metanol (MeOH), resultando en una solución de concentración 1000 mg L⁻¹ para cada uno de los pesticidas estudiados. Estas soluciones fueron almacenadas a una temperatura de -20 °C.

A partir de estas soluciones se prepararon las soluciones de trabajo de 100 mg L⁻¹ en MeOH, las cuales también fueron almacenadas a -20°C. De estas soluciones se prepararon diluciones para obtener soluciones mix, en un rango de concentraciones desde 0,5 mg L⁻¹ hasta 40,0 mg L⁻¹, en todos los casos se llevó a volumen final con solución de CaCl₂ 0,01M, éste disminuye el error por efecto de suspensión debido a que el ión Ca²⁺ ayuda a flocular los coloides del suelo. Estas soluciones fueron utilizadas tanto para la fortificación de las diferentes matrices con el fin de realizar los estudios de recuperación como para la preparación de las correspondientes curvas de calibración.

2.5. Extracción en Fase Sólida

La utilización de técnicas de extracción en fase sólida (SPE) ha resultado especialmente ventajosa en la determinación de herbicidas fenoxiácidos en muestras de agua con cantidades relativamente grandes de material húmico o carbono orgánico disuelto (de Leon Gonzales & Arribas, 2005). Las sustancias húmicas poseen sustituyentes ácidos y fenólicos que dificultan su separación de los herbicidas y que frecuentemente hacen que sean coextraídas y coeluídas, originando picos anchos en los cromatogramas que solapan con los de los analitos de interés. Sin embargo, la SPE permite la eliminación de estas sustancias y la obtención de extractos limpios libres de interferencias de matriz, que mejoran la selectividad y permiten su determinación a niveles traza (Thurman, 1998). Además, la SPE ha resultado más adecuada que otros métodos de extracción como la extracción líquido-líquido, para eliminar y determinar sus metabolitos y productos de degradación, algunos de los cuales son fitotóxicos y más persistentes que los propios fenoxiácidos, por lo que su determinación en agua y suelo permite obtener información sobre la contaminación medioambiental y los problemas de fitotoxicidad (Ramos & del Cristo, 2013).

Se observó que los adsorbentes de fase inversa como la sílice C-18 eran apropiados para compuestos de polaridades extremas y en general, para aquellos caracterizados por coeficientes de reparto octanol/agua mayores que dos (de Leon Gonzales & Arribas, 2005). El adsorbente de sílice C-18, es todavía en la actualidad un excelente adsorbente para la familia de herbicidas derivados del ácido clorofenoxiacético, aunque su capacidad de retención es muy baja sin acidificación previa de la muestra (normalmente para una recuperación efectiva el pH se debe encontrar dos unidades por debajo del valor de pKa pero no inferior a pH 2).

Para realizar la extracción se utilizaron cartuchos C-18 Agilent de 3 mL. En una primera etapa se activan los cartuchos con 2 mL de MeOH, llevando posteriormente a sequedad. A continuación se pasaron 2 mL de agua acidulada a pH 2 con ácido ortofosfórico (H_3PO_4). Seguidamente se pasaron 30 mL de la muestra, nuevamente 2 mL de agua a pH 2. Finalmente los analitos se eluyeron utilizando 1 mL del solvente de extracción y se midió por cromatografía líquida de alta presión (HPLC).

2.6. Selección del solvente de extracción

Para la extracción por SPE y posterior identificación y cuantificación por HPLC del 2,4-D y MCPA, se probaron varios extractantes, obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 1.

Los ensayos se realizaron en cartuchos de Extracción en fase solida de C-18, los cuales presentan las mismas características que la columna utilizada en cromatografía líquida.

Tabla 1. Porcentaje de extracción de acuerdo al solvente usado.

Extractantes	Recuperación		
	%	Desviación	RSD
MeOH:H ₂ O 70:30	68,62	7,94	11,6
MeOH:ACN:H ₂ O 35:35:30	69,70	10,45	13,7
(MeOH:ACN 50:50): (H ₂ O:H ₃ PO ₄ 0,01%) 65:35	93,59	2,65	3,2

Estos resultados se utilizaron para seleccionar el solvente de extracción en la técnica de preparación de la muestra (SPE) y en la selección de la fase móvil empleada en cromatografía (HPLC).

2.7. Métodos cromatográficos para análisis de herbicidas

La determinación de residuos de pesticidas se realizó mediante un cromatógrafo líquido Agilent 1120 compact LC. Los analitos de interés fueron separados en una columna analítica ODS, eclipse Plus de 14 x 4 x 5 μm .

Se utilizó como fase móvil el eluyente previamente seleccionado (Tabla 1). Se trabajó con gradiente isocrático. El flujo utilizado fue 1,2 mL min^{-1} . El volumen de inyección fue de 20 μL . Los análisis fueron realizados a temperatura ambiente.

2.8. Muestras de suelo

2.8.1. Descripción de las áreas y frecuencias de muestreo de suelo

El muestreo de suelo se realizó previo a la aplicación de agroquímicos y en el momento de la cosecha. Las muestras de suelo fueron extraídas a las siguientes profundidades: 0-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm, 60-80 cm, y 80-100 cm. El muestreo se realizó en dos arroceras ubicadas, una en los albardones de la cuenca del río Paraná, en un Argiudol vértico perteneciente a la Serie de Puerto Corazón en el departamento de Itatí (I) y en un Epiacualf vértico en una lomada de la arrocera de la Estancia Aguacerito perteneciente a la cuenca del río Uruguay del departamento de Mercedes (M). Ambos, ubicados en la provincia de Corrientes (Figura 1).

Las muestras de suelo fueron secadas al aire y tamizadas a través de una malla de 2 mm de diámetro, conservadas en frascos plásticos hasta el desarrollo de las experiencias.

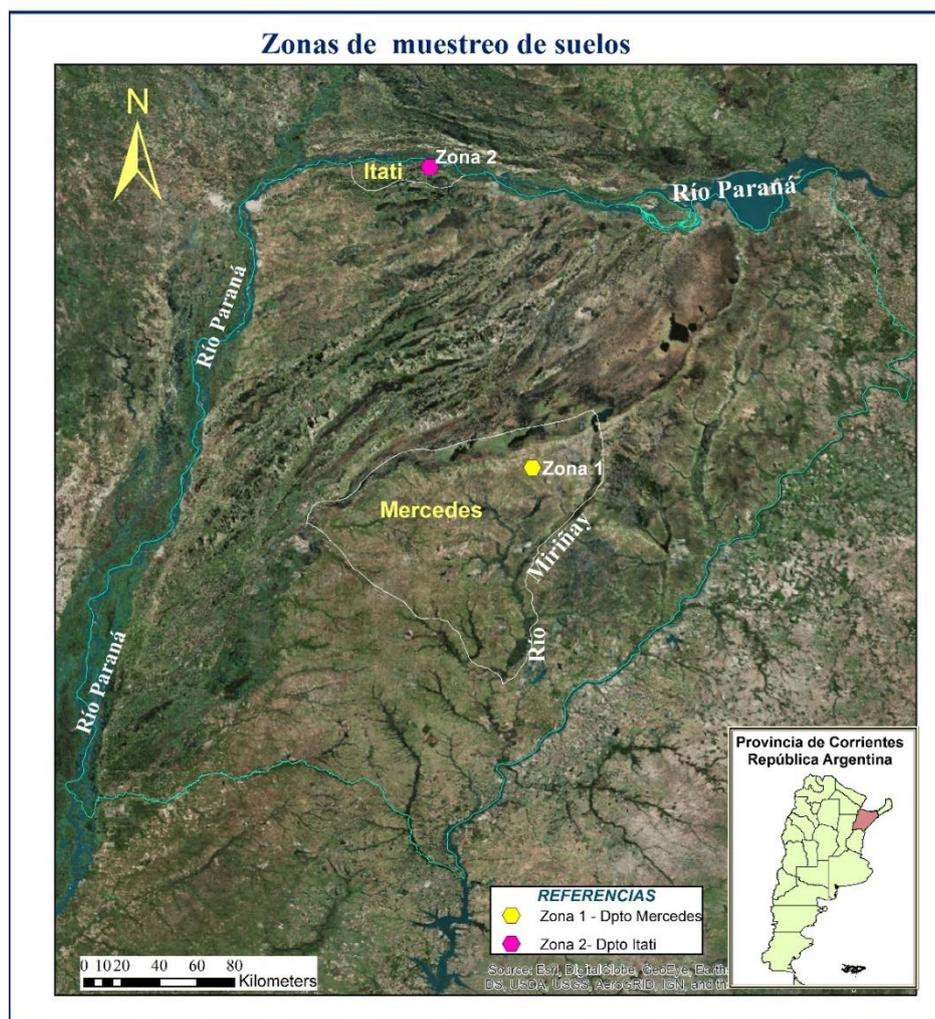


Figura 1. Mapa de las zonas de muestreo de suelos correspondientes a los departamentos de Itatí y Mercedes.

2.8.2. Análisis de las muestras de suelo

Para determinar presencia de herbicidas en los suelos estudiados se realizó una extracción utilizando el método de desorción. Para ello, se tomó una muestra de 1 g de suelo en un erlenmeyer de 125 mL y se añadieron 40 mL de una solución de CaCl_2 0,01M. La mezcla se agitó a temperatura constante durante 24 h. Posteriormente, se centrifugó durante 10 minutos y se tomó el sobrenadante para realizar la extracción de los herbicidas por SPE y el extractivo se analizó por HPLC. Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

2.9. Muestras de agua

2.9.1. Descripción de las áreas y frecuencias de muestreo de agua

Se recolectaron muestras de dos cuencas la del Rio Paraná y del Rio Miriñay. Las mismas se tomaron siguiendo la corriente de los ríos y según las ramificaciones que tengan. De acuerdo a esto se han recogido muestras en 5 puntos identificados con P1 a P5 sobre la margen del Rio Paraná y 5 puntos identificados como M1 a M5 sobre la margen del Rio Miriñay (Figura 2).

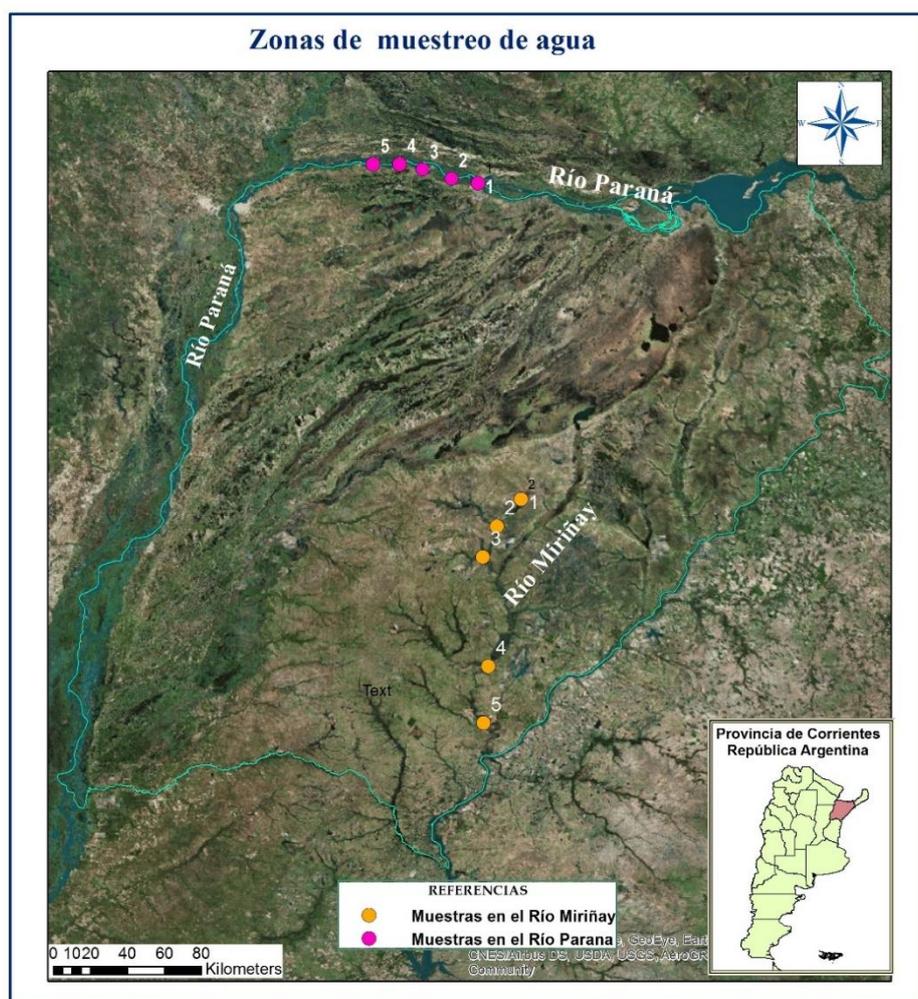


Figura 2. Mapa de las zonas de muestreo correspondientes a los Rios Miriñay y Paraná.

La frecuencia del muestreo fue de carácter mensual para el Río Paraná a excepción del período comprendido entre diciembre y marzo de 2012-2013, meses durante los cuales el muestreo se hizo cada 15 días. En cuanto al Río Miriñay, el muestreo fue trimestral a excepción de los meses de diciembre a marzo de 2012-2013, en los que se tomó una muestra cada mes. Las muestras se almacenaron en

botellas de vidrio ámbar, guardadas inmediatamente en frío durante el muestreo y en heladera a 4°C en los días posteriores. El análisis se realizó en las 48 horas posteriores al muestreo debido a la degradación que pueden sufrir los compuestos, por lo que la extracción de los analitos se efectuó el mismo día de la recepción de las muestras o al día siguiente.

Las muestras recolectadas en los puntos marcados en el mapa, se almacenan en frascos de plástico oscuro de 1 L y se llevan al laboratorio refrigerado y se colocan en freezer hasta su análisis.

2.9.2. Análisis de las muestras de agua

El análisis de muestras de agua se llevó a cabo pasando 30 mL de la muestra de agua a analizar en un cartucho de C-18 de SPE, posteriormente se eluyó con 1 mL de fase móvil y se cuantificó por HPLC.

2.10. Validación de métodos de análisis de pesticidas en agua y suelo

2.10.1. Identificación y confirmación

Para los análisis realizados mediante LC-UV, la confirmación de los herbicidas de interés se realizó mediante el tiempo de retención relativo de cada uno de los analitos, a partir de la comparación del cromatograma de la muestra con el de una solución de estándares de los herbicidas de concentración conocida.

2.10.2. Efecto matriz

Comparación cuantitativa: Para los métodos desarrollados mediante LC se evaluó la supresión o aumento de la señal a partir de la comparación de la pendiente de la curva de calibración de cada estándar en solvente y en matriz (Ahumada-Guerrero, 2010).

2.10.3. Linealidad

La linealidad de cada uno de los compuestos de interés se estudió a partir de la preparación de curvas de calibración en solvente y en blanco matriz (en diferentes rangos de concentración según la matriz en estudio) a partir de soluciones de estándares de los pesticidas de interés.

La preparación de la curva en blanco matriz (matrix matched) consiste en la extracción de la muestra blanco utilizando el mismo método de análisis que las muestras reales. El extracto obtenido es luego retomado en una solución de los pesticidas de interés a una concentración conocida. Se realiza este procedimiento para cada uno de los puntos de la curva de calibración (Kleinbaum, 1989; Hadi, 2006).

A partir de los datos de áreas obtenidos y con la ayuda del programa GRAPHER (versión 1.05) se graficó el área vs concentración, para cada uno de los analitos obteniéndose comportamientos lineales, del tipo ($y = ax + b$) y se calculó el coeficiente de regresión (R^2).

2.10.4. Repetitividad

La repetitividad del método se evaluó mediante la fortificación de 5 réplicas para cada uno de los niveles seleccionados. A partir de las áreas obtenidas se calculó el %RSD.

La repetitividad del instrumento se determinó a partir de la inyección por quintuplicado de una solución de la curva de calibración en matriz de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para los análisis realizados mediante LC-UV. A partir de las áreas obtenidas se calculó la RSD del instrumento.

2.10.5. Recuperación

Una vez identificados los compuestos de interés la veracidad del método se evaluó a partir de la fortificación de 5 réplicas de una determinada masa de muestra “blanco” en diferentes niveles de concentración conocidos.

Posteriormente, y atendiendo a la complejidad de la matriz, dichas réplicas se analizaron utilizando el método de extracción/clean-up (SPE) y posterior determinación por HPLC. El valor de recuperación se calculó como la relación entre la concentración experimental y la teórica y expresado en porcentaje.

2.10.6. Límite de detección y límite de cuantificación

El límite de detección (LOD) se estimó a partir de la inyección de una solución de la curva de calibración en matriz a diferentes concentraciones según el tipo de muestra.

Calculándose mediante regresión, la mínima concentración para la cual se observa una relación señal-ruido (s/n) mayor o igual que 3. Este valor fue luego verificado experimentalmente (Vial & Jardy, 1999; Taverniers *et al.*, 2004).

El límite de cuantificación (LOQ) se determinó a partir de la inyección de una solución de la curva de calibración en matriz a diferentes concentraciones según el tipo de muestra. Calculándose mediante regresión, la mínima concentración para la cual se observa una s/n mayor o igual que 10. Este valor fue luego verificado experimentalmente.

2.11. Resultados y Discusión

2.11.1. Validación del método en Agua

La validación del método propuesto se ha realizado evaluando parámetros analíticos como efecto matriz, linealidad, repetibilidad, recuperación, límites de detección y cuantificación. Los parámetros se han calculado a partir de muestras de agua superficial recogidas en el río Paraná, fortificadas a dos niveles de concentración ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$ y 2 mg L^{-1}) señalados como “nivel bajo” y “nivel alto” de fortificación respectivamente, teniendo en cuenta los valores de las concentraciones establecidos para los compuestos en estudio.

2.11.1.1. Identificación y confirmación

Los herbicidas fueron identificados por inyección de muestras patrones de los mismos en HPLC. En las condiciones estudiadas el 2,4-D presenta un tiempo de retención de 4,511 y el MCPA de 4,212 min. (Figura 3 y 4)

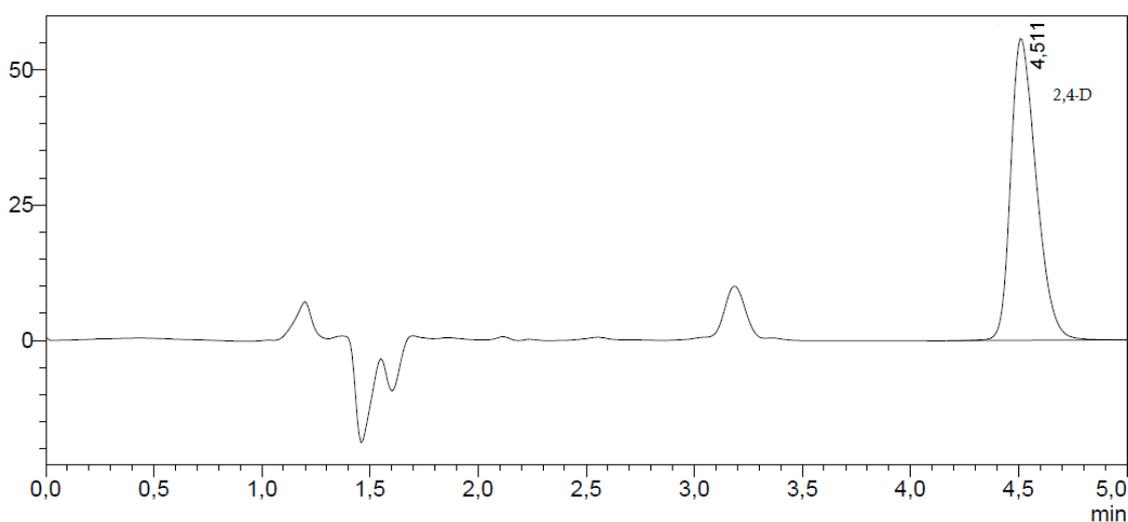


Figura 3. Cromatograma obtenido para 2,4-D.

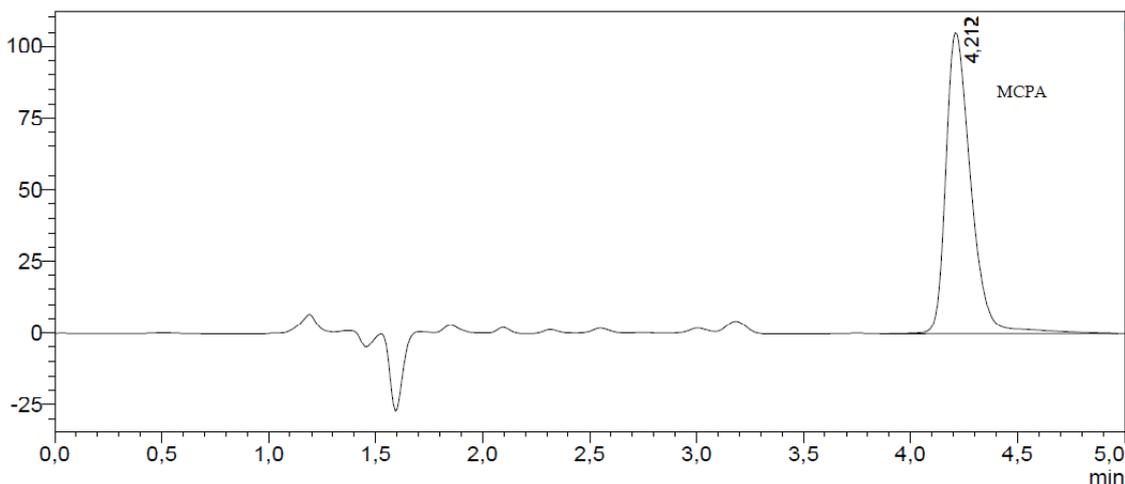


Figura 4. Cromatograma obtenido para MCPA.

2.11.1.2. Efecto matriz

Los resultados de estos ensayos se evaluaron mediante el cálculo del % de efecto matriz (relación áreas matriz-solvente) y se agruparon en la tabla 2.

$$\text{Efecto matriz} = \frac{\text{Area matriz}}{\text{Area solvente}} \rightarrow \% \text{Efecto matriz} = \text{Efecto matriz} \cdot 100$$

Tabla 2. Porcentaje de Efecto Matriz y probabilidades obtenidas mediante el análisis de ANOVA.

Herbicida	Concentracion (mg L ⁻¹)	Promedio % efecto matriz	ANOVA (p)
2,4-D	2	83,5	0,01765
MCPA	2	88,3	0,01020

Estos resultados indican que las diferencias no son significativas por lo cual no presenta efecto matriz y es posible preparar curvas de calibración para estos compuestos en agua destilada y la respuesta cromatográfica sería estadísticamente similares a las obtenidas en blanco matriz.

2.11.1.2. Linealidad

Se ha considerado el estudio de linealidad de la calibración externa en un rango de 0,05 a 2 mg L⁻¹ dependiendo de la sensibilidad requerida para los compuestos estudiados. Se han evaluado 5 rectas de calibrado independientes con 5

niveles de concentración, obteniendo por lo tanto 5 rectas de calibrado para cada compuesto. El análisis de las rectas de calibrado, denotan un ajuste lineal de los datos experimentales y la existencia de homogeneidad en las varianzas, de forma que se puede afirmar que los 2 compuestos evaluados se ajustan al modelo lineal en el rango de concentración estudiado.

La tabla 3 muestra los rangos de concentración evaluados y los parámetros de regresión (pendiente, intercepto y coeficiente de correlación).

Tabla 3. Rango de Concentración y parámetros de regresión obtenidos

Pesticida	Rango de Concentración (mg L ⁻¹)	Resultados de regresión		
		Pendiente	Intercepto	R ²
2,4-D	0,05 – 2	184642 ± 3452	-5019±120	0,9978
MCPA	0,05 – 2	192631± 5453	-16509±245	0,9972

2.11.1.3. Repetibilidad

La precisión de la metodología para cada compuesto se evaluó con estudios de repetibilidad, aplicando la determinación del coeficiente de variación (%CV) a través de la ecuación siguiente

$$\%CV = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$$

donde S es la desviación estándar y \bar{X} es el promedio estadístico.

La Tabla 4 presenta los %CV de cada uno de los compuestos evaluados. Para repetibilidad, se obtuvieron %CV inferiores del 4%, estos valores inferiores en algunas ocasiones, indica que la dispersión es bastante baja y a la vez indica que la metodología es precisa.

Tabla 4. Resultados de la repetibilidad de la metodología.

Concentración (mg L ⁻¹)	S	\bar{X}	%CV
2,4-D			
0,05	16146	1754859	0,92
1,50	493425	15167785	3,25
MCPA			
0,05	659	47384	1,38
1,50	46733	2515638	1,85

2.11.1.4. Recuperación

La estimación de la recuperación del método se realizó a partir de un triplicado (n=3) de dos muestras de agua superficial fortificadas a los niveles de 0,05 y 1,5 mg L⁻¹ respectivamente para cada uno de los compuestos investigados.

Se puede apreciar en la figura 5 que los compuestos estudiados tienen una recuperación superior a 90% para ambos niveles de concentración.

El estudio al nivel bajo de concentración proporciona recuperaciones comprendidas entre 90 – 99,7% para los analitos estudiados, al igual que para el nivel alto de fortificación la recuperación es satisfactoria para extraer los analitos de la matriz.

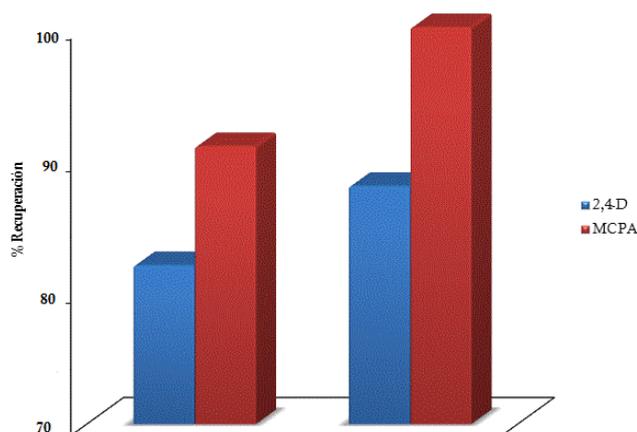


Figura 5. Comparación de las recuperaciones obtenidas con ambos niveles de concentración para ambos herbicidas.

Como conclusión, en lo relativo a los valores de recuperación, resaltar que los compuestos presentan recuperaciones satisfactorias.

Los valores de desviación estándar presentan un valor inferior al 15% para ambos niveles de fortificación.

2.11.1.5. Límite de detección y cuantificación

Se evaluaron los límites de cuantificación y detección a partir de los cromatogramas obtenidos para el nivel de fortificación de 2,0 mg L⁻¹ para el de 2,4-D y MCPA. El cálculo de los límites se realizó utilizando el método de la extrapolación de la relación entre la señal y el ruido (s/n) de los picos cromatográficos. En ningún caso se utilizaron señales con una s/n superior a 200. Para realizar el cálculo, el LOQ se ha establecido para una concentración que proporcionaría una relación señal/ruido de 10, mientras que para el caso del LOD la relación señal/ruido sería de 3.

Los resultados obtenidos para LOQ y LOD para ambos herbicidas se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Valores obtenidos de límites de detección y cuantificación para los herbicidas estudiados.

Herbicida	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)
2,4-D	0,003	2,35
MCPA	0,002	2,50

2.11.2. Validación del método en suelo

La validación del método propuesto se ha realizado evaluando los mismos parámetros que para el análisis en agua. Los parámetros se han calculado a partir de muestras de suelo superficial recogidas en I y M, fortificadas a dos niveles de concentración (0,5 mg L⁻¹ y 2 mg L⁻¹) señalados como “nivel bajo” y “nivel alto” de fortificación respectivamente, teniendo en cuenta los valores de las concentraciones establecidos para los compuestos en estudio.

2.11.2.1. Efecto matriz

Para analizar el efecto matriz se compararon las curvas de calibración realizadas en solvente y en blanco de matriz. Los resultados de estos ensayos se evaluaron mediante el cálculo del porcentaje de efecto matriz (relación áreas matriz-solvente) y se agruparon en la tabla 6.

$$\text{Efecto matriz} = \frac{\text{Area matriz}}{\text{Area solvente}} \rightarrow \% \text{Efecto matriz} = \text{Efecto matriz} \cdot 100$$

Tabla 6. Resultado de porcentaje de efecto matriz (1,0 ppm) y probabilidades obtenidas mediante el análisis de ANOVA.

Herbicida	Promedio% Efecto matriz	ANOVA (p)
2,4-D	80,5 ± 1,0	0,0765
MCPA	77,6 ± 0,8	0,0876

Del análisis de los resultados estadísticos obtenidos (p) se pudo concluir que existen diferencias significativas presentando un efecto matriz, lo cual indica que las respuestas cromatográficas se ven afectadas por el tipo de matriz. Por ello se trabajaron con curvas de calibración de las matrices en estudio.

2.11.2.2. Linealidad

De acuerdo con los resultados de efecto de matriz obtenidos, la linealidad de la metodología fue evaluada, después de concentrar, mediante la preparación de las curvas de calibración de blanco de matriz (Figura 6).

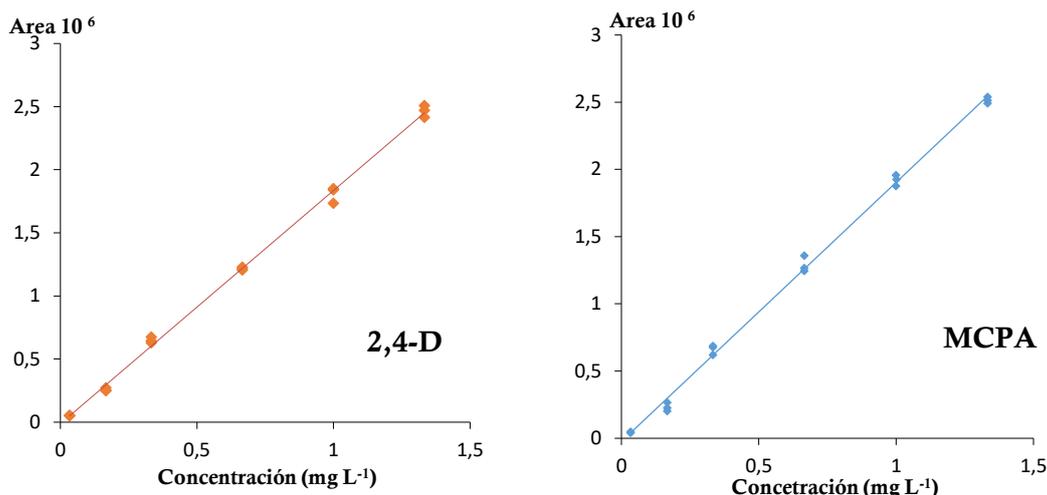


Figura 6. Curva de calibrado en Blanco Matriz en HPLC, para ambos herbicidas, después de concentrar.

La tabla 7 muestra los rangos de concentración evaluados y los parámetros de regresión (pendiente, intercepto y coeficiente de regresión).

Tabla 7. Rango de Concentración y parámetros de regresión obtenidos

Pesticida	Rango de Concentración (mg L ⁻¹)	Resultados de regresión		
		Pendiente	Intercepto	R ²
2,4-D	0,033 – 1,33	61589 ± 622	-12009 ± 340	0,997
MCPA	0,033 – 1,33	64250 ± 356	-23742 ± 520	0,997

Ambos herbicidas presentan comportamiento lineal en el rango de concentraciones estudiados.

2.11.2.3. Repetibilidad

La Tabla 8 presenta los %CV de cada uno de los compuestos evaluados. Para repetibilidad, se obtuvieron %CV inferiores del 6%, estos valores indican que la dispersión es baja y a la metodología es precisa.

Tabla 8. Resultados de la repetibilidad de la metodología.

Concentración (mg L ⁻¹)	S	\bar{X}	%CV
2,4-D			
0,033	16146	1754859	0,92
0,166	106598	5614890	1,89
0,333	532122	9236759	5,76
1,000	493425	15167785	3,25
MCPA			
0,033	659	47384	1,38
0,333	9326	681892	1,36
1,000	20605	686555	3,00
1,333	46733	2515638	1,85

2.11.2.4. Recuperación

Este parámetro de validación se evaluó determinando el porcentaje de recuperación mediante la fortificación de muestras a cuatro diferentes concentraciones, a las que se les aplicó el proceso de extracción, obteniéndose los resultados presentados en la tabla 9.

Tabla 9. Porcentajes de recuperación de los herbicidas para cada concentración.

Concentración (mg L ⁻¹)	Área final	% Recuperación
2,4-D		
0,033	1499854	90,39
0,400	5155252	91,8
0,660	2666170	89,19
1,200	3521033	94,30
MCPA		
0,033	79658	92,61
0,690	632547	93,91
0,920	915874	96,55
1,200	2174795	95,0

Para ambos herbicidas se obtuvieron buenos resultados de % de recuperación, lo cual nos indicaría que la metodología estudiada puede aplicarse para el estudio de los mismos.

2.11.2.5. Límite de detección y cuantificación

El método fue lineal en el rango de concentraciones estudiado. El límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) dieron los valores de 0,001 y 2,0 mg L⁻¹, respectivamente.

2.11.3. Análisis cuantitativo de los resultados en aguas superficiales.

Los análisis de las muestras de agua de los Rios Paraná y Miriñay recolectadas durante el período de muestreo (desde septiembre del 2013 a marzo de 2014) pusieron de manifiesto que los compuestos 2,4-D y MCPA no han sido detectados, en las muestras superficiales.

2.11.4. Determinación de residuos de pesticidas en muestras de suelo recogidas en el periodo de pre-siembra.

El análisis de las muestras recogidas se llevó a cabo, formando una submuestra para cada uno de los horizontes estudiados. Por ello, se obtuvieron tres datos por cada una. La totalidad de las muestras no mostraron ninguna traza de los herbicidas estudiados.

2.12. Conclusiones

El método analítico propuesto para la determinación de residuos de estos herbicidas en muestras de agua y suelo es lo suficientemente reproducibles y sensibles para cuantificar estos compuestos, siendo posible confirmar la identidad de los herbicidas a nivel de trazas utilizando el SPE como método de pre concentración de la muestra y posterior cuantificación por HPLC-UV. Así, el análisis de herbicidas en muestras de agua se puede llevar a cabo mediante extracción en fase sólida para detectar $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, mientras que en muestras de suelo se logró detectar $0,033 \text{ mg L}^{-1}$.

En las muestras de agua y suelo recolectadas durante dos campañas no se han detectado los herbicidas estudiados, al nivel de ppm.

2.13. Bibliografía

- Ahumada, D.A.; Guerrero, J.A. (2010) Study of matrix effect in pesticide analysis by gas chromatography. *VITAE*. 17(1): 51-58.
- Cuadros, L.; García, A.; Jiménez, C.; Román Ceba, M. 1993. Estimation of performance characteristics of an analytical method using the data set of the calibration experiment. *Anal. Lett.* 26: 1243-1258.
- Day, P.R. (1965). Particle fractionation and particle-size. *Methods of soil Analysis*. Black. Am. Soc. Agron. Madison, WI. (I): 545-566.
- de León González, M. E., & Arribas, L. V. P. (2005) Desarrollos metodológicos en cromatografía líquida capilar y quiral: aplicación a la determinación de herbicidas fenoxiácidos en muestras complejas.
- Hadi, S.C. (2006) *Regression Analysis by Example*. 4th ed. New Jersey, John Wiley & Sons. p. 129.
- Kleinbaum, L.L.K. (1989) *Applied regression analysis and multivariable methods*. 2nd ed. Pacific Grove, US, Brooks/Cole Publishers. p. 227.
- Ramos, A., & del Cristo, M. (2013). *Nuevos procedimientos de extracción y determinación de plaguicidas en muestras medioambientales*. Universidad de La Laguna, Servicio de Publicaciones.
- Taverniers, I., De Loose, M., & Van Bockstaele, E. (2004). Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23(8), 535-552.
- Thurman, E. M. (1998). Solid-phase extraction: principles and practice. *Chemical analysis*; 147.
- Vial, J., & Jardy, A. (1999). Experimental comparison of the different approaches to estimate LOD and LOQ of an HPLC method. *Analytical Chemistry*, 71(14), 2672-2677.

Adsorción - Desorción



3. Adsorción e interacciones en el suelo

El proceso de adsorción se define como el paso de un soluto desde una fase líquida o gaseosa a la superficie de una fase sólida sin producir cambios en ésta misma (Osgerby, 1970). Los procesos de adsorción ocurren con mayor frecuencia entre la disolución del suelo y la fase sólida del suelo, ya que ésta se encuentra siempre rodeada de una fina capa de agua y sólo en casos de extrema aridez se produciría la adsorción sólido-gas (Pignatello, 1989). Según Calvet (1989) el proceso de adsorción se debe a la atracción o repulsión entre la superficie del adsorbente, que se encuentra en toda la matriz del suelo y las moléculas o iones del adsorbato, en este caso particular herbicidas. Los procesos de adsorción vienen determinados en gran parte por la cantidad de superficie de contacto del sólido, que es inversamente proporcional al tamaño. Las fracciones coloidales más finas del suelo, tanto las orgánicas como las inorgánicas, son los principales materiales que participan en el proceso de la adsorción de los plaguicidas (Bailey & White, 1970).

La desorción es el proceso inverso a la adsorción y se caracteriza porque las sustancias adsorbidas a la fase sólida del suelo vuelven a la disolución del suelo o a su fase gaseosa. En caso de desorción total de las moléculas adsorbidas se habla de adsorción reversible (Wauchope & Myers, 1985; Monkiedje & Spiteller, 2002), pero si las moléculas adsorbidas se desorben parcialmente se habla entonces de adsorción irreversible (Cox *et al.*, 1995; Fogg *et al.*, 2003). La irreversibilidad o histéresis es un fenómeno importante ya que en gran medida determina la biodisponibilidad del plaguicida en el suelo.

3.1. Mecanismos de adsorción

La adsorción y retención de plaguicidas en la fase sólida del suelo se debe a una serie de mecanismos que implican fuerzas de atracción. Normalmente no se da un único mecanismo, ya que en la mayoría de los casos la retención de los plaguicidas se produce por una variedad de fuerzas y factores. Según Cornejo & Hermosín (1996) hay mecanismos favorecidos por cambios de entalpía y otros en los que la adsorción produce cambios de entropía, como son las interacciones hidrofóbicas. Entre los mecanismos relacionados con cambios de entalpía se encuentran el enlace iónico, el enlace covalente, fuerzas de Van der Waals, puente de hidrógeno, transferencia de carga y cambio de ligando.

Las sustancias orgánicas pueden interactuar con los sólidos del suelo por una serie de mecanismos que principalmente incluyen: interacción hidrofóbica, intercambio de ligandos, unión por puentes de hidrógeno, uniones de Van der Waals e intercambio iónico. La adsorción en el suelo de los compuestos orgánicos no ionizables tiende a incrementarse con la lipofilidad del compuesto, más aún, la adsorción de estos productos está fuertemente relacionada con el contenido de materia orgánica del suelo, así también como con el tipo de filosilicatos de arcilla y óxidos de hierro y aluminio (Díaz Trujillo, 2007).

La sorción de un plaguicida por el suelo ha sido citada como el proceso que posee mayor influencia en su comportamiento y destino en el ambiente (Green & Karickhoff, 1990; Gerstl, 2000). La sorción es la consecuencia de la interacción entre el plaguicida y los coloides del suelo pudiendo ser reversible o irreversible. Las propiedades del suelo y del plaguicida son muy importantes debido a que determinan los mecanismos de sorción y por lo tanto la biodisponibilidad y movilidad de los mismos. Sin embargo, es difícil determinar los factores del suelo que controlan la sorción de los plaguicidas debido a su naturaleza heterogénea.

3.2. Medida de la adsorción

La medida y caracterización de la adsorción permite investigar los mecanismos de este tipo de interacción y obtener resultados comparativos, tanto entre adsorbatos como entre adsorbentes diferentes y en diversas condiciones (Beck *et al.*, 1993). La adsorción al suelo se caracteriza normalmente por una constante de reparto K_d , con el subíndice d para indicar distribución. Se define como la proporción entre la cantidad de moléculas adsorbidas y la cantidad de moléculas en disolución en el equilibrio.

$$\text{Moléculas en disolución (C}_e\text{)} \Leftrightarrow \text{Moléculas adsorbidas (C}_s\text{=q}_e\text{)}$$

donde, C_e es la concentración de soluto en equilibrio con el suelo y C_s es la cantidad adsorbida por unidad de masa del sólido. Frecuentemente se asume que q_e (C_s) depende linealmente de C_e y se define un coeficiente de distribución, K_d , como:

$$K_d = q_e / C_e \quad (1)$$

No obstante, en la mayoría de los casos la relación entre la cantidad adsorbida y la cantidad en disolución no es lineal por lo que el valor de K_d depende de la concentración a la que se evalúe.

Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción 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, q_e , para las distintas concentraciones iniciales. El valor de q_e se puede obtener directamente, determinando la cantidad de plaguicida que queda adsorbida en suelo, tras la extracción del mismo por técnicas adecuadas o indirectamente por diferencia entre la cantidad inicial del plaguicida y la cantidad en equilibrio, asumiendo que la desaparición del plaguicida se debe a la adsorción. A pesar de que este último método pueda presentar errores al no tener en cuenta la pérdida de plaguicida por procesos como la volatilización o la degradación, su sencillez y rapidez hace que sea el habitualmente usado en la obtención experimental de las isotermas de adsorción. La forma de las isotermas es una característica importante porque proporciona información acerca de los mecanismos de adsorción (Calvet, 1989) y está también relacionada con la naturaleza de la molécula a adsorber y de la superficie adsorbente. Según Giles *et al.* (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 1 se muestran los 4 tipos de isotermas de adsorción que a continuación se describen:

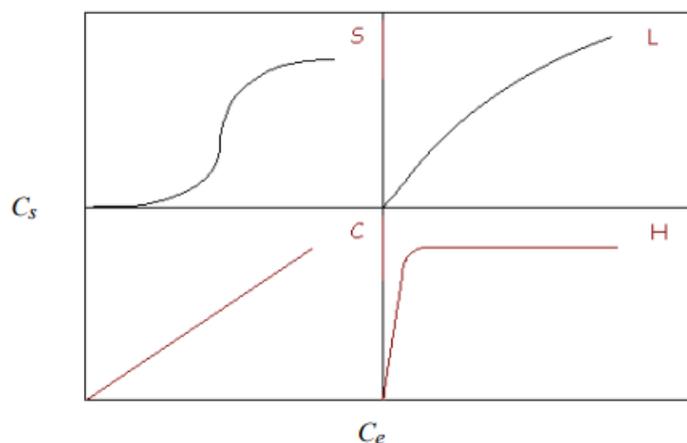


Figura 1. Tipos de isotermas de adsorción según Giles et al. (1960).

Isotermas tipo S

Éstas isotermas son típicas de adsorbentes con una alta afinidad por el disolvente. La dirección inicial de la curvatura indica que la adsorción se ve facilitada a medida que aumenta la concentración del plaguicida. Estas isotermas indican: i) una interacción específica entre el soluto y el adsorbente; ii) una atracción intermolecular moderada y iii) competencia entre el soluto, el disolvente y las moléculas adsorbidas por los sitios específicos de adsorción. Ejemplos de sistemas mostrando este tipo de isoterma son interacciones entre solutos lipofílicos y superficies hidrofílicas, solutos hidrofóbicos y superficies lipofílicas y solutos hidrofílicos y superficies hidrofílicas.

Isotermas tipo L

Son la más conocidas y muchas veces se les llaman isotermas normal o de Langmuir, esta última por seguir su ecuación de adsorción. Representan una alta afinidad relativa entre el soluto y el adsorbente en la fase inicial de la curva. Mientras los sitios específicos de adsorción van siendo ocupados, le resulta más difícil al soluto encontrar un lugar libre para adsorberse. Estas isotermas indican: i) múltiples interacciones entre el soluto y el adsorbente; ii) fuerte atracción molecular entre las moléculas de soluto y del adsorbente; iii) poca competencia entre el soluto y el disolvente por los sitios de adsorción, iv) fuertes interacciones intermoleculares debido a los grupos iónicos tanto del adsorbato como del adsorbente. Ejemplos de sistemas mostrando este tipo de isotermas son interacciones entre solutos lipofílicos y superficies lipofílicas, solutos ionizables y superficies de diferente carga y entre solutos moderadamente hidrofílicos y superficies hidrofílicas.

Isotermas tipo C

En éstas isotermas la cantidad adsorbida al adsorbente es directamente proporcional a la concentración de soluto que hay en la disolución. 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. Ejemplos de sistemas mostrando este tipo de

comportamiento son las interacciones entre compuestos no-iónicos y superficies orgánicas y la mayoría de los compuestos químicos en un estrecho rango de concentraciones.

Isotermas tipo H

Son isotermas muy poco comunes y representan un caso especial de las isotermas 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. Ejemplos de estas isotermas son interacciones entre cationes orgánicos y arcillas o ácidos húmicos.

Proceso de adsorción

El grado de sorción de un herbicida en el suelo se expresa generalmente por medio del coeficiente de distribución de sorción (K_d) entre las fases acuosa y sólida. El coeficiente de sorción presenta gran variación con el tipo de suelo, razón por la cual se lo normaliza por el contenido de carbono orgánico del suelo (K_{oc}), siendo ésta la constante de sorción más utilizada. Gustafson (1995) estableció que el K_{oc} de un plaguicida puede utilizarse como una medida independiente del suelo de su movilidad relativa en el mismo. El mismo autor en un trabajo anterior (Gustafson, 1989) elaboró una clasificación de los plaguicidas según su grado de lixiviación teniendo en cuenta su movilidad (expresada como K_{oc}) y la persistencia (vida media en el suelo).

La materia orgánica del suelo ha sido citada como la propiedad más relevante del mismo que regula la sorción de varios herbicidas (Goss 1992; Bollag *et al.*, 1992; Robert & Weber, 2000). Sin embargo, herbicidas no iónicos pueden ser adsorbidos a la materia orgánica y las arcillas, estando la sorción regulada por el pH (Weber *et al.*, 1993, Weber, 1994, Weber *et al.*, 2000).

La distribución en profundidad de la materia orgánica del suelo por lo general indica la zona en la cual los herbicidas son más fuertemente adsorbidos (Bolsenet *et al.*, 1992). Por tal razón los herbicidas generalmente se adsorben con más fuerza a las capas superficiales del suelo. Los horizontes del suelo más profundos

contienen menos materia orgánica y poblaciones microbianas, y por lo tanto son menos adsorbidos o degradados (Comfort *et al.*, 1994; Pracht *et al.*, 1991; Skipper *et al.*, 1996; Jenks *et al.*, 1998) (Figura 2).

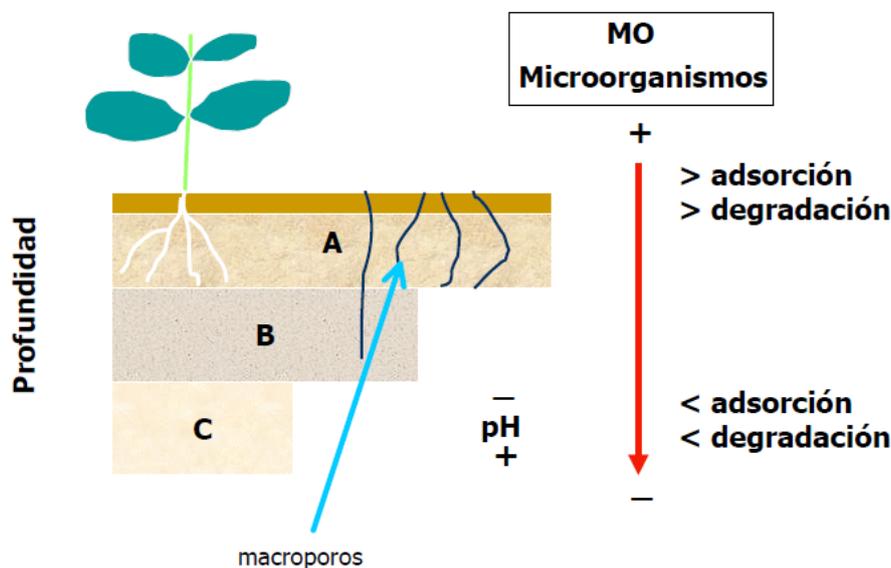


Figura 2. Efecto de la materia orgánica y de la actividad biológica del suelo sobre la adsorción y degradación de herbicidas a medida que se incrementa la profundidad del suelo (Fuente: www.inia.org.uy).

Las variaciones en las propiedades del suelo con la profundidad influyen en la sorción, degradación y movimiento de los herbicidas (Jenks *et al.*, 1998). La comprensión de cómo las propiedades del suelo dentro de un perfil afectan la retención y degradación de los herbicidas permite una mejor predicción de su comportamiento y contaminación potencial del agua subterránea.

3.3. Modelos cinéticos de adsorción

Según Weber & Smith (1987) la transferencia de un compuesto desde una fase líquida hacia un sitio de adsorción se efectúa en cuatro etapas: la transferencia del compuesto desde el líquido hacia la película cerca al adsorbente sólido (etapa rápida), la transferencia del compuesto a través de la película de líquido cercana de la superficie externa del adsorbente (transferencia de masa externa), la difusión del compuesto al interior de la partícula del adsorbente (difusión intrapartícula), y la adsorción propiamente dicha, que es una etapa rápida (Figura 3).

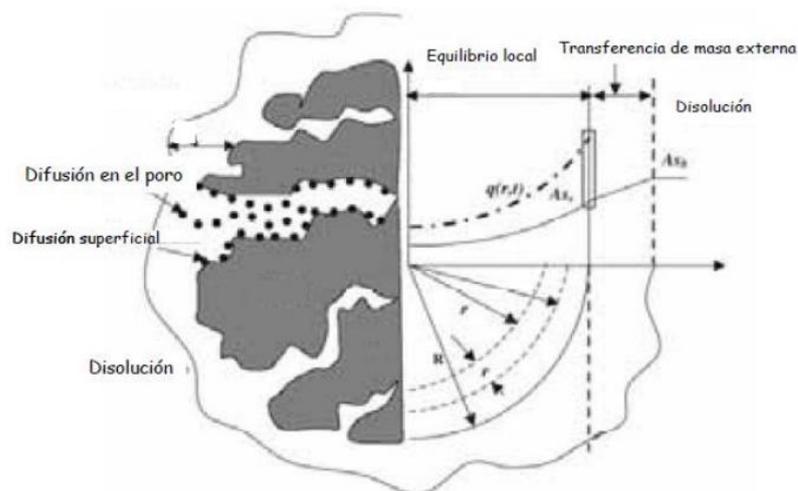


Figura 3. Etapas del proceso de adsorción desde el punto de vista cinético (Fuente: Asenjo 2014).

Desde el punto de vista cinético, la etapa de adsorción es la más rápida de todas, de hecho se considera que se alcanza el equilibrio de forma instantánea, por lo tanto, la transferencia de masa externa (K_f) y la difusión intragranular superficial (D_s) y/o porosa (D_p) serán los factores limitantes que condicionarán la velocidad global del proceso. 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 (Arias-Estévez *et al.*, 2008).

Debido a esto es de interés la influencia de la temperatura sobre las cinéticas de adsorción de los plaguicidas, la obtención de los parámetros cinéticos y su ajuste a modelos matemáticos. Los datos obtenidos en el estudio cinético se han ajustado a 4 modelos cinéticos.

3.3.1. Modelo de pseudo primer orden

El modelo cinético de pseudo primer orden (PPOR) se basa principalmente en la capacidad de adsorción del adsorbente y la determinación de la velocidad del proceso de adsorción (Murillo *et al.*, 2011). Esto es comúnmente utilizado para sistemas homogéneos que proponen un proceso de adsorción física, descrito por la ecuación de Lagergren (1898), la forma lineal de este modelo se presenta en la ecuación (2), donde q_e y q_t son la cantidad de herbicida adsorbido en el adsorbente en equilibrio (mg g^{-1}), en el tiempo t y k_1 es la constante de velocidad de pseudo primer orden.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Donde q_e y q_t , son la capacidad de adsorción en el equilibrio y en un cierto tiempo t , ambas en (mg g^{-1}), k_1 es la constante de velocidad de la adsorción de pseudo primer orden en (min^{-1}). En este modelo, la variación en la tasa de adsorción debería ser proporcional a la primera potencia de la concentración para una adsorción estrictamente superficial. Si no existe linealidad en este modelo, es aducido a la limitante de la difusión entre poros. A partir de la pendiente y el intercepto, se pueden deducir los valores de k_1 y corroborar los valores de q_e experimentales contra los teóricos; si hay gran discrepancia entre estos valores, la cinética de pseudo primer orden no describe este sistema.

3.3.2. Modelo de pseudo segundo orden

El modelo de pseudo segundo orden (PSOR), asume un proceso de adsorción química, atribuido a la distribución de las fuerzas de valencia o intercambio de electrones entre adsorbato y adsorbente, por lo tanto, asignando una efectiva capacidad de adsorción, la cual es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente (Ho McKay, 1999). Su ecuación lineal se muestra a continuación (ecuación 3):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

donde q_t es la cantidad de herbicida adsorbido en un tiempo específico t en (mg g^{-1}), t es el tiempo (min), q_e , capacidad de adsorción en equilibrio (mg g^{-1}), k_2 es la constante de velocidad de la adsorción ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$); por lo tanto, para lograr deducir las constantes de la cinética de segundo orden, es necesario realizar una gráfica de (t/q_t) vs. (t), de la cual se debería obtener una línea recta y a partir de su pendiente e intercepto, se puede obtener la concentración de equilibrio teórica y la constante de velocidad de la reacción, respectivamente; el valor de q_e teórico es comparado con el experimental de la medición, si los valores son muy cercanos, el modelo obedece al modelo de pseudo segundo orden.

3.3.3. Modelo de Elovich

El modelo cinético de Elovich (ME), se aplica a los sistemas de adsorción heterogéneos sólido-líquido, este modelo es adecuado para aplicaciones generales

que tienen una cinética de quimisorción y cubre una amplia gama de adsorciones lentas (Cheung, *et al.*, 2001). La ecuación 4 describe el modelo lineal:

$$q_t = \beta \ln \alpha \beta + \beta \ln t \quad (4)$$

donde α y β son parámetros de la ecuación de velocidad de Elovich; α ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) es la velocidad inicial de adsorción y β ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$) es la constante de desorción, la cual se relaciona con el número de centros activos de adsorción disponibles. Ambos parámetros se pueden obtener por regresión lineal de la representación gráfica de q_t en función del tiempo. Cuando la correlación entre la capacidad de sorción y la constante β es negativa, se acepta que el adsorbente no retiene el adsorbato. El valor positivo de las constantes da evidencia de que se produce adsorción.

3.3.4. Modelo de Difusión intrapartícula

El método de difusión intrapartícula (MIP), es un proceso de múltiples etapas que implica el transporte de moléculas de soluto de la fase acuosa a la superficie de las partículas sólidas y posteriormente la difusión de las moléculas de soluto en el interior de los poros, lo cual es probable que sea un proceso lento basado en la teoría de la velocidad propuesta por Webber & Morris (1963) y su ecuación lineal se muestra a continuación (ecuación 5).

$$q_t = k_p t^{1/2} + C_i \quad (5)$$

donde q_t es la cantidad de sustrato adsorbidos a un tiempo t (mg g^{-1}), y k_p es el parámetro de velocidad de la etapa i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), calculada a partir de la pendiente de la línea recta de q_t vs. $t^{1/2}$. C_i es el coeficiente de difusión de intrapartícula ($\text{mg L}^{-1}\text{g}^{-1}$).

3.4. Modelos de adsorción-desorción

Durante el proceso de adsorción se produce una acumulación del soluto en la superficie del material sólido adsorbente, que va acompañada de una disminución de la concentración del adsorbato en la disolución. Debido a este hecho, la velocidad de adsorción irá disminuyendo a medida que lo hace la diferencia de concentraciones entre ambas fases, mientras que la velocidad de desorción irá aumentando. Llegará, por tanto, un momento en que ambas

velocidades se igualen y ya no se produzca más acumulación en la superficie del sólido (Asenjo, 2014). En ese momento se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. Se trata pues de un equilibrio dinámico que es característico de cada sistema: adsorbente, adsorbato y disolvente. El equilibrio de adsorción suele expresarse como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q_e), en función de la concentración de soluto en la disolución (C_e).

Una isoterma de adsorción, describe en forma gráfica la relación de concentración de una sustancia (adsorbato) entre una fase acuosa (concentración de equilibrio) y la cantidad de ella que es adsorbida por unidad de masa de una superficie adsorbente (en este caso el suelo). Estos estudios se realizan en condiciones de presión, temperatura y cantidad de adsorbente constantes. La investigación ha llevado al planteamiento de una serie de relaciones matemáticas que describen los datos obtenidos del proceso de adsorción, los cuales también describen el comportamiento de las sustancias en el proceso de desorción.

3.4.1. Modelo de Langmuir

Fue el primer modelo que se propuso. Este modelo supone que: (a) la superficie es homogénea (b) tiene un número específico donde se puede adsorber una molécula, es decir, cuando todos los sitios están ocupados no es posible que continúe la adsorción (el sistema se satura), (c) el calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento (d) todos los sitios son equivalentes y la energía de las moléculas adsorbidas es independiente de la presencia de otras moléculas (Ortega & Núñez, 2012). La isoterma de Langmuir (1918) se puede describir mediante la ecuación 6.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

donde C_e es la concentración de equilibrio (mg L^{-1}); q_e es la cantidad de herbicida adsorbida en el equilibrio (mg g^{-1}); q_m es la cantidad necesaria de adsorbato para formar la monocapa (mg g^{-1}) y K_L es la constante de equilibrio de adsorción (L mg^{-1}).

Para representarlo gráficamente y comprobar si cumple con Langmuir se linealiza la expresión obteniéndose la ecuación 7.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (7)$$

3.4.2. Modelo de Freundlich

Entre los inconvenientes del modelo de Langmuir se encuentra suponer que el calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento además de suponer que la adsorción se limita a la formación de una monocapa (Rivas *et al.*, 2014).

Sin embargo, debido a que la mayoría de las superficies son heterogéneas, existen múltiples sitios disponibles para la adsorción, es decir, el calor de adsorción varía entre un sitio y otro (Adamson, 1997). Una de las isothermas de adsorción para superficies heterogéneas es la Isotherma de Freundlich, la cual se expresa según la ecuación 8.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

donde C_e es la concentración de equilibrio del adsorbato (mg L^{-1}), q_e es la cantidad de adsorbato adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg g^{-1}), K_f es una constante indicativa de la capacidad de adsorción del adsorbente y n es una constante indicativa de la intensidad de la adsorción, la cual está restringida a valores mayores que la unidad. Un rango de n entre 2 y 10 representa una buena intensidad de adsorción, entre 1-2 la intensidad es moderada y valores menores a 1 son característicos de una adsorción débil (Treybal, 1981).

La ecuación 9 permite modelar el equilibrio de adsorción bajo su forma logarítmica, donde la representación gráfica del $\log q_e$ versus $\log C_e$ dará una línea recta cuyo intercepto es igual al $\log K_f$ y cuya pendiente es n^{-1} .

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

3.4.3. Modelo de Temkin

Temkin y Pyzhev (1940) consideraron el efecto indirecto de las interacciones adsorbato/adsorbente en las isothermas de adsorción. El calor de adsorción de todas las moléculas en la monocapa disminuiría linealmente a medida que se aumenta la relación adsorbato/adsorbente. La isoterma de Temkin se ha usado de la manera expresada a través de la ecuación 10:

$$Q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (10)$$

donde el valor de la constante B viene dado por $RT b^{-1}$, b es la constante de Temkin relacionada con el calor de adsorción, R es la constante de los gases (expresada en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) y T la temperatura (K). K_T es la constante de la isoterma de Temkin (L g^{-1}).

3.5. Materiales y Métodos

3.5.1. Muestras de suelo

Se trabajó con muestras superficiales de 0-20 cm de profundidad de regiones arroceras de los departamentos de Mercedes (M) e Itatí (I). Las muestras fueron secadas al aire y tamizadas a través de una malla de 2 mm. Fueron conservados en recipientes plásticos hasta el desarrollo de las experiencias.

3.5.2. Caracterización de los suelos

- pH: (Jackson, 1970) Determinado potenciométricamente en agua destilada en relación 1:2,5 y con un período de equilibrio de 30 minutos.
- Materia orgánica. Método de Walkley & Black modificado. (Nelson and Sommers, 1996). En 0,15 g se suelo tamizado por malla 0,5 mm se oxidó el carbono orgánico con dicromato de potasio 0,5 M y H_2SO_4 concentrado, valorándose por retroceso con $FeSO_4$, hasta obtener un color verde brillante. Para evitar interferencias se empleó H_3PO_4 al 85% y difenil para-sulfonato de bario. El contenido de materia orgánica fue calculado asumiendo que el 58% está compuesta por carbono orgánico
- Capacidad de intercambio catiónica. Método del Acetato de amonio a pH 7 (Dewis & Freitas, 1970). Se pesaron 10 g de suelo en un tubo de centrifuga de 250 mL. Se agregaron 50 mL de acetato de amonio, agitándose durante 15 minutos. Luego se centrifugó por 5 minutos, trasvasándolo a través de papel de filtro rápido. Esta operación se repitió cuatro veces más hasta alcanzar a un volumen aproximado de 250 mL. En dicho extracto se determinaron posteriormente calcio, magnesio, potasio, y sodio.
- Textura. Método de Bouyoucos. (Dewis & Freitas, 1970). Se pesaron 50 g de suelo, a la destruyendo la materia orgánica con H_2O_2 y aplicando calor (85° C) en baño maría llevándolo a sequedad. La dispersión química se hizo con 10 mL de NaOH 1 M y la mecánica con dispersor durante 15 minutos. Se trasvasó a una probeta y con el densímetro se tomaron las lecturas a los 40 segundos y a los 120 minutos, para el cálculo de los porcentajes de arena, limo y arcilla.
- Humedad equivalente. Método de la Centrífuga. (Montenegro González et al., 1990). Se obtuvo sometiendo a saturación 10 mm de espesor de

suelo durante 24 h. Luego se centrifugaron a 2444 rpm durante 30 minutos, secándose a 105° C a peso constante, para calcular el porcentaje de humedad.

3.5.3. Preparación de las soluciones

Las soluciones de ambos herbicidas se prepararon como se indicó en 2.4.

3.5.4. Cinética de adsorción

Las cinéticas de adsorción de los herbicidas en los dos suelos, se llevaron a cabo a 25, 35 y 45°C. Se trabajó con soluciones para ambos herbicidas de 1 mg L⁻¹.

Los ensayos cinéticos para ambos herbicidas se han realizado siguiendo la técnica "batch" propuesta por la guía n° 106 para el control de químicos, de la Organización por el Desarrollo Económico (OECD, 2000). En cada experimento, se han tomado 40 mL de solución de agroquímicos, se puso en contacto con 1 g de suelo y se agitó en un agitador rotatorio y a temperatura constante. Posteriormente, se centrifugó 15 minutos a 3000 rpm, se tomaron 30 mL del sobrenadante y se procedió a realizar una extracción en fase sólida (SPE) con el objetivo de extraer y pre concentrar la muestra. Se han determinado las concentraciones remanentes en solución a diferentes intervalos de tiempo: 1 hora de agitación y contacto, a partir de este momento, cada hora hasta llegar a 24 horas. Todos los experimentos se han realizado por triplicado.

3.5.5. Ensayos de adsorción

Previo a la realización de los ensayos de adsorción se determinó que no haya pérdida de herbicidas por adsorción a las paredes de los tubos utilizados. Para ello, se procedió realizar un blanco, es decir, poner en contacto una solución de herbicida con el tubo sin suelo y se agitó durante 24 h. Transcurrido el tiempo, se midió la concentración de herbicidas en la solución, comparándola con la concentración de la solución inicial.

La adsorción de ambos herbicidas se realizó utilizando el método de equilibrio en lote o "batch". El mismo consiste en poner en contacto 1 gramo de suelo con 40 mL de solución de distintas concentraciones de cada compuesto. Para ambos se utilizaron 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1 y 1,255mg L⁻¹. En todas las soluciones se utilizó CaCl₂ 0,01 M como electrolito, éste disminuye el error por efecto de

suspensión debido a que el ión Ca^{2+} flocula los coloides del suelo por aumento de la fuerza iónica, las experiencias se realizaron por triplicado. Las suspensiones se agitaron durante 24 horas, tiempo en el cual previamente se determinó que se alcanza el equilibrio, en un baño termostatzado a 25°C . Posteriormente, se centrifugó 15 minutos a 3000 rpm, se tomaron 30 mL del sobrenadante y se procedió a realizar una SPE con el objetivo de extraer y pre concentrar la muestra. En la figura 4 se representa un esquema del proceso de adsorción.

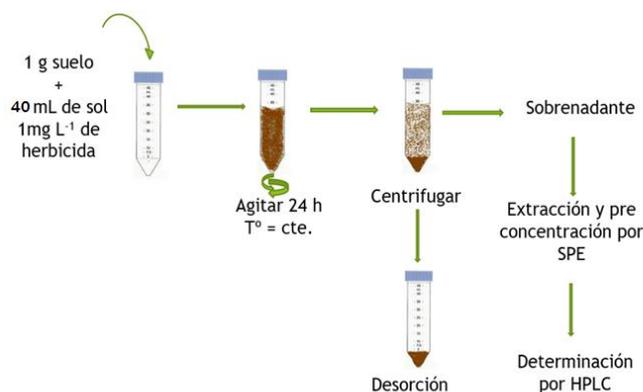


Figura 4. Esquema del proceso de adsorción.

3.5.6. Ensayos de desorción

Inmediatamente después de ocurrida la adsorción, se removieron el sobrenadante y se remplazaron con 10 mL de CaCl_2 0,01M, agitándose a 25°C por 24 horas, en tubos de fondo cónico para su posterior centrifugado por 15 minutos. Nuevamente se procedió a la remoción y reemplazo del sobrenadante repitiéndose el ciclo tres veces. Asegurando de esta manera que se extraiga la mayor cantidad de herbicida adsorbido al suelo.

Finalmente se colectaron las tres fracciones de extracción y se procedió a realizar SPE para la posterior lectura por HPLC.

3.6. Resultados y Discusión

3.6.1. Propiedades fisicoquímicas del suelo

Los suelos estudiados corresponden a suelos de alta productividad arroceras de la región, sus características más relevantes son mostradas en la tabla 1. El contenido de materia orgánica (MO) varía entre el 0,26 y 2,68%, los cuales son porcentajes considerables, en relación a las interacciones de esta última con sustancias lipofílicas como son los plaguicidas.

El pH obtenido es similar en ambos suelos y los valores se encuentran en el intervalo 6,6- 6,8 siendo más alto para el suelo de Itatí.

Tabla 1. Características fisicoquímicas de los suelos.

Propiedad	Profundidad	I	M
pH	0-20	6,68	6,42
	20-40	6,78	6,56
	40-60	6,79	6,66
	60-80	7,01	6,56
	80-100	7,79	6,65
C. I. C. meq 100g suelo ⁻¹	0-20	14,68	24,43
	20-40	19,64	25,52
	40-60	23,18	29,95
	60-80	23,25	37,95
	80-100	24,73	37,41
%MO	0-20	2,68	2,53
	20-40	1,68	1,43
	40-60	0,55	0,59
	60-80	0,56	1,08
	80-100	0,59	0,26
HE	0-20	19,37	20,53
	20-40	21,77	21,91
	40-60	24,46	24,33
	60-80	25,26	24,11
	80-100	25,55	23,98

El suelo de Itatí es del orden Argiudol, son suelos de color pardo grisáceo y algunas características hidromórficas en los horizontes subsuperficiales. El suelo en superficie es de textura franco arcillo limosa; en sus primeros 15 cm es más parduzco, oscuro y pesado, mientras que en su base y hasta los 25 cm se hace algo más claro, grisáceo, masivo y también menos arcilloso. Este último horizonte es duro cuando el suelo está seco y presenta abundantes concreciones negras de manganeso.

Descritos en la literatura como Argiudol vértico, correspondiente a la serie Puerto Corazón, ubicado en el albardón del río Paraná, en el Departamento de Itatí al noroeste de la Provincia de Corrientes. Se halla emplazado en paisajes suavemente ondulados con pendientes de 0,5 a 1%. Algunos cursos fluviales (arroyos y caños de drenaje) lo cruzan configurando lomas disectadas con transiciones hacia planos de pendientes suaves. Son suelos moderadamente bien drenados con presencia de un epipedón mólico de colores grises oscuros en seco debido a los contenidos medios de materia orgánica (2,68%) y textura franco limosa susceptible al encostramiento superficial y permeabilidad reducida por la presencia de un horizonte B argílico fuertemente textural (con relación de arcillas de 1,4), que se incrementa aún más en profundidad y presencia de cutanes de arcilla o clayskins y slickensides abundantes en todo el B. El pH varía de ligeramente ácido en superficie (6,75) a ligeramente alcalino en profundidad (8,09) con presencia de concreciones de carbonato de calcio.

En las nacientes de los cursos tributarios del arroyo Miriñay del Departamento de Mercedes, se muestreó un Epiacualf vértico correspondiente a la serie Serrano que abarca una extensa área en la región centro sur de la provincia. Ubicado en relieves normales, en posición de lomas con pendientes del 1 al 3%. El drenaje es de moderado a imperfecto, con escurrimiento medio y permeabilidad moderada a lenta. Posee un horizonte superficial de colores claros en seco y presencia de contenidos medios de materia orgánica (2,5%). Su textura superficial es franca, seguida por un incremento de arcilla en el horizonte B argílico (relación 1,36), y texturas franco arcillosas que imprimen un movimiento lento del agua a flujo saturado con presencia de signos de hidromorfismo con moteados en el horizonte B y en la base del A. La permeabilidad se clasifica como moderadamente lenta y el drenaje imperfecto. El pH varía de ligeramente ácido (6,15) en superficie a ligeramente alcalino en profundidad (7,75).

Tabla 2. Textura de los suelos estudiados.

Profundidad	Textura	I	M
0-20	% Arena	37,46	41,83
	% Limo	41,31	34,97
	% Arcilla	21,23	23,20
20-40	% Arena	53,60	39,23
	% Limo	16,66	29,05
	% Arcilla	29,74	31,71
40-60	% Arena	46,85	38,31
	% Limo	16,82	27,39
	% Arcilla	36,33	34,30
60-80	% Arena	34,11	44,67
	% Limo	29,49	20,00
	% Arcilla	36,40	35,33
80-100	% Arena	32,46	43,69
	% Limo	32,43	23,13
	% Arcilla	35,11	33,18

3.6.2. Ácido 2,4- diclorofenoxiacético

3.6.2.1. Cinética de adsorción

Para la identificación de la dinámica de adsorción del 2,4-D en ambos suelos, se estudió la evolución de la concentración del herbicida en la disolución con respecto al tiempo y se analizó la influencia de la temperatura en dicho proceso (T: 25°C, 35°C y 45°C).

En la Figura 5, se muestran los resultados experimentales obtenidos, referidos a la adsorción del 2,4-D para ambos suelos vs. Tiempo. Los valores observados corresponden a la media de tres replicas.

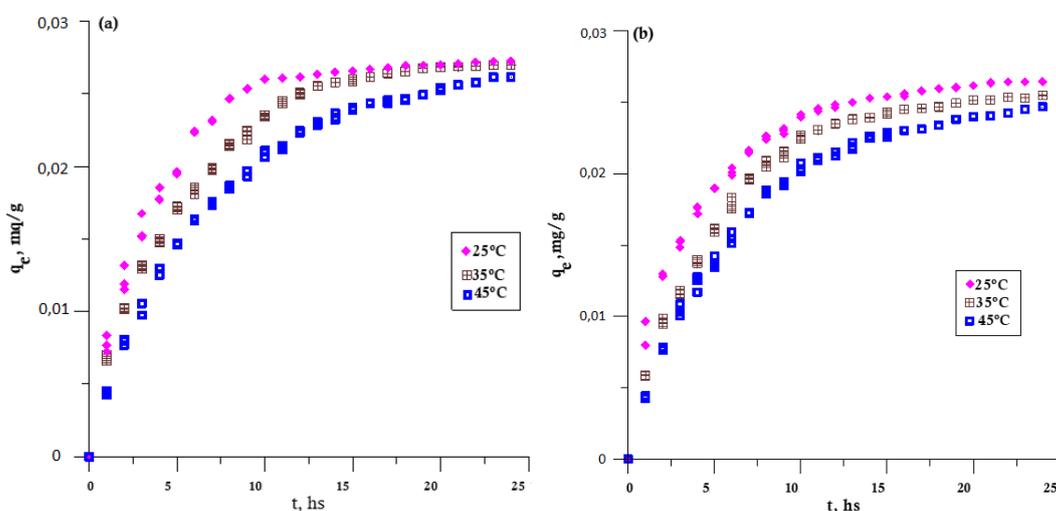


Figura 5. Cinética de adsorción del 2,4-D en (a) Itatí y (b) Mercedes.

En esta gráfica se observa que la cantidad de 2,4-D adsorbida por unidad de masa de sólido adsorbente en función del tiempo, sigue una tendencia exponencial y se encuentra desfavorecida con el aumento de la temperatura.

Inicialmente la velocidad con que transcurre el proceso es muy elevada y disminuye posteriormente en forma paulatina hasta alcanzar el equilibrio (velocidad de adsorción = 0).

Analizando el suelo I, el proceso de adsorción se puede dar por finalizado, transcurridas 10 horas en el caso de 25°C, 15 horas para 35°C y 22 horas para 45°C desde donde se observa que la concentración de 2,4-D en la disolución, prácticamente permanece constante. Para el suelo M los tiempos de equilibrio varían un poco alcanzándolo a las 15 horas para 25°C, 17 horas para 35°C y 23 horas para 45°C. Se puede observar que la cantidad de herbicida adsorbido en el

equilibrio, por ambos suelos, varía al variar la temperatura de trabajo, además el gráfico muestra que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio aumenta con el incremento de la temperatura.

Obtenidos los resultados experimentales, se procedió al análisis matemático de los mismos con el fin de establecer qué modelo predice con mayor exactitud la cinética de adsorción.

Para ello se procedió al tratamiento matemático de los mismos, utilizando un ajuste lineal, para los modelos cinéticos de Pseudo Primer Orden (PPOR), de Pseudo Segundo Orden (PSOR), de Elovich (ME) y de Difusión Intrapartícula (MIP).

En la Figura 6 se presentan los cuatro modelos estudiados. En la misma se puede notar como la cinética de adsorción del 2,4-D en ambos suelos no se ajusta al modelo lineal del PPOR. Mientras que tanto el modelo de PSOR, como el ME pueden describir correctamente la adsorción del herbicida en estos suelos. Esto nos indicaría que el 2,4-D se adsorbe al suelo mediante un proceso químico o quimisorción, el ajuste al ME con valor de la constante β positiva (Tabla 3) mostraría, además, que el adsorbente tiene la capacidad de retener al adsorbato. Al prestar atención a los resultados encontrados para el MIP se ve que los datos experimentales no se ajustan al mismo, hay dos pendientes en la gráfica, al principio hay una pendiente elevada y luego hay un corte y sigue con una pendiente baja. Esto señala que hay más de un proceso y que la difusión intrapartícula no sería el paso limitante de la velocidad de adsorción del 2,4-D en los suelos estudiados.

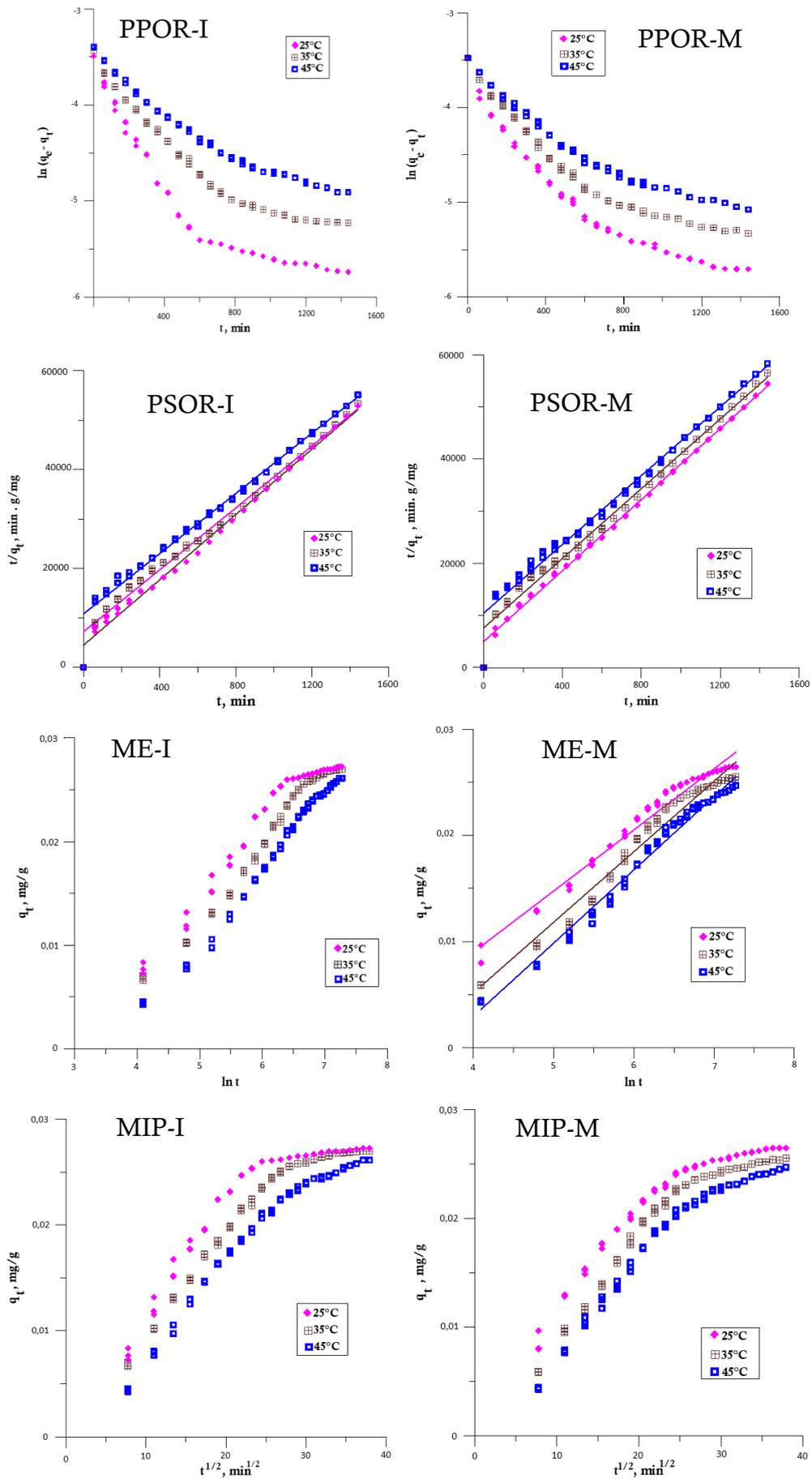


Figura 6. Modelos Matemáticos de la Cinética de adsorción del 2,4-D en Itatí y Mercedes.

En las Tabla 3 y Tabla 4 se presentan los parámetros correspondientes a cada modelo de ajuste de la cinética de adsorción para ambos suelos.

Tabla 3. Parámetros que describen los modelos cinéticos del suelo I.

Modelos		PPOR		PSOR		
T (°C)	q_e (mg g ⁻¹)	$k_1 10^3$ (min ⁻¹)	R ²	q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
25	0,015	1,31	0,8084	0,030	0,246	0,995
35	0,021	1,16	0,8970	0,032	0,136	0,997
45	0,025	0,98	0,9453	0,033	0,086	0,988

Modelos		ME		MIP		
T (°C)	α (g mg ⁻¹)	$\beta 10^3$ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	$k_p 10^4$ (g g ⁻¹ min ^{-1/2})	$C_i 10^3$ (g g ⁻¹)	R ²
25	38,33	5,04	0,8925	5,42	9,62	0,793
35	19,94	5,41	0,8869	6,44	5,50	0,905
45	12,80	5,48	0,8627	6,92	2,16	0,947

La adsorción aumenta con el aumento de la temperatura si el proceso de adsorción es endotérmico y disminuye con el aumento de temperatura si el proceso de adsorción es exotérmico (Aksu & Kabasakal, 2004). La adsorción de 2,4-D en ambos suelos disminuye cuando la temperatura aumenta (25°, 35° y 45°C), indicando la naturaleza exotérmica de la reacción de adsorción. Esto se corresponde con lo que indica la bibliografía que en procesos de adsorción química, donde hay formación de enlace, la reacción es exotérmica y se ve desfavorecida por el aumento de la temperatura (Weber *et al.*, 1965, Bailey & White, 1970, Adams, 1973, Sekar *et al.*, 2005, Sathishkumar *et al.*, 2009). Esto es debido al aumento de energía vibracional de las moléculas adsorbidas con el incremento de la temperatura. Por lo cual, más moléculas adsorbidas tienen la energía suficiente para superar las interacciones atractivas y volver a desorberse a la fase fluida.

Tabla 4. Parámetros que describen los modelos cinéticos del suelo M.

Modelos	PPOR			PSOR		
Temperatura °C	q_e (mg g ⁻¹)	$k_1 10^3$ (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
25	0,016	1,31	0,896	0,029	0,233	0,998
35	0,019	1,15	0,889	0,030	0,147	0,993
45	0,023	1,01	0,928	0,030	0,104	0,989

Modelos	ME			MIP		
Temperatura °C	α (g mg ⁻¹)	$\beta 10^3$ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	$k_p 10^4$ (g g ⁻¹ min ^{-1/2})	$C_i 10^3$ (g g ⁻¹)	R^2
25	15,21	5,76	0,972	5,19	9,17	0,891
35	5,99	6,65	0,971	5,21	6,05	0,887
45	4,09	6,89	0,986	2,76	6,37	0,928

La adsorción del 2,4-D en ambos suelos para el rango de temperaturas comprendido entre 25 y 45°C, se ajusta al modelo de pseudo segundo orden en un grado de correlación con los resultados experimentales del 91,88%. La constante cinética varía entre 0,086 y 0,246 min⁻¹ para el suelo I y entre 0,104 y 0,233 para el suelo M, sin embargo, la influencia de la temperatura en la cantidad 2,4-D adsorbida en el equilibrio no es significativa, ésta solo depende de la concentración y de la cantidad de adsorbente empleado.

Para conocer la energía de activación del proceso de adsorción a las diferentes temperaturas se aplicó la ecuación de Arrhenius linealizada (ecuación 11).

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

donde R es la constante universal de los gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), T (K) la temperatura absoluta, E_a es la energía de activación del proceso de adsorción (kJ mol⁻¹) y A el factor preexponencial (g mg⁻¹s⁻¹).

Al graficar el $\ln k_2$ en función de $1/T$, se calculó, la energía de activación como $41,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ para el suelo I y de $31,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ para el suelo M.

Para determinar los otros parámetros cinéticos ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger del proceso de adsorción se aplicó la ecuación de Eyring linealizada (ecuación 12)

$$\ln \frac{k_2}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T} \quad (12)$$

donde R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T (K) la temperatura absoluta, k_B la constante de Boltzman ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), h la constante de Planck ($6,628 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$), ΔH^\ddagger la entalpía de activación (kJ mol^{-1}) y ΔS^\ddagger la entropía de activación ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

De la pendiente se calculó la variación de entalpía de activación que es de $44,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ para el suelo I y de $34,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Los valores de la entalpía de activación calculados de la ordenada al origen, son negativos, de $-438 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, para I y de $-406 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, esto indica que hay una disminución en el estado de desorden en las moléculas durante el proceso de adsorción, debido a la unión de moléculas con la superficie adsorbente.

Los parámetros termodinámicos reflejan la factibilidad y la naturaleza espontánea del proceso; así, el cambio de energía libre, el cambio de entalpía y el cambio de entropía de superficie pueden ser estimados usando el cambio de la constante de equilibrio con la temperatura absoluta (Aksu *et al.*, 2008). El equilibrio heterogéneo que se alcanza puede ser representado con la constante aparente de equilibrio K_d definida mediante la ecuación 13.

$$K_d = \frac{C_{ad,e}}{C_e} \quad (13)$$

donde $C_{ad,e}$ es la concentración del herbicida adsorbido sobre el suelo, y al considerar la dosis de adsorbente en mg g^{-1} , el valor de $C_{ad,e}$ será el valor de q_e , se obtienen diferentes valores de la constante aparente por cada pareja de datos pero se seleccionan aquellos valores correspondientes a las concentraciones más diluidas. Con el valor de K_d se calcula el cambio en la energía libre de adsorción ΔG° (kJ mol^{-1}) en la respectiva temperatura. Donde R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T (K) la temperatura absoluta.

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_d \quad (14)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (15)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R T} \quad (16)$$

El cambio en la energía libre indica el grado de espontaneidad del proceso; valores más negativos reflejan una mayor favorabilidad de la adsorción y su variación puede expresarse en función del cambio en la entalpía ΔH° (kJ mol^{-1}) y la entropía ΔS° ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) de adsorción con la temperatura. Si se grafica $\ln K_d$ en función de $1/T$, obteniéndose una recta la pendiente dará ΔH° y el intercepto ΔS° , tal como muestra la ecuación 16 (Aksu & Isoglu, 2006, Aksu *et al.*, 2008).

En la Tabla 5 se presentan los parámetros termodinámicos que permiten caracterizar la reacción de adsorción y determinar la influencia de la temperatura en dicho proceso.

Tabla 5. Parámetros termodinámicos de la adsorción del 2,4-D en los suelos I y M.

Suelo	Temperatura (°C)	Parámetros termodinámicos		
		ΔG° (kJ mol^{-1})	ΔH° (kJ mol^{-1})	$\Delta S^\circ \times 10^3$ ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
I	25	-4,79		
	35	-4,30	-14,33	-32.56
	45	-3,97		
M	25	-0,70		
	35	1,32	-18,04	-62.88
	45	1,95		

Un valor negativo de ΔH° refleja que el proceso es de carácter exotérmico, mientras que valores negativos de ΔS° indican una disminución de la aleatoriedad en la interfase solución-sólido durante la adsorción (Aksu *et al.*, 2008, Zhou *et al.*, 2014). Si observamos la Tabla 5, el proceso de adsorción en el suelo I es espontáneo mientras que en el suelo M, solo es espontáneo a la temperatura de 25°C, estos resultados de la termodinámica de adsorción concuerdan bien con las isotermas de equilibrio obtenidas en este estudio, y la temperatura de reacción óptima fue de 25°C.

3.6.2.2. Proceso de adsorción-desorción del 2,4-D

Durante el ensayo no se registró adsorción del 2,4-D a las paredes de los tubos de centrifuga utilizados durante el experimento, por lo que no se generaron pérdidas por esta causa.

Las curvas de adsorción de este trabajo son tipo L, la curvatura inicial muestra que a medida que se llenan más sitios en el adsorbente, resulta cada vez más difícil para el soluto encontrar un sitio libre disponible. (Figura 7) Este resultado indica que hay múltiples interacciones entre el soluto y el adsorbente (Benoit *et al.*, 1996, Moreau-Kervevan & Mouvet, 1998).

La sorción se estudió en ambos suelos en la capa arable y se caracterizó utilizando las isotermas de sorción. Las isotermas de sorción fueron bien descritas por los tres modelos estudiados, (Figura 7) pero el modelo de Freundlich es el que mejor se ajustó a los datos experimentales con un coeficiente de regresión $R^2 = 0,99$.

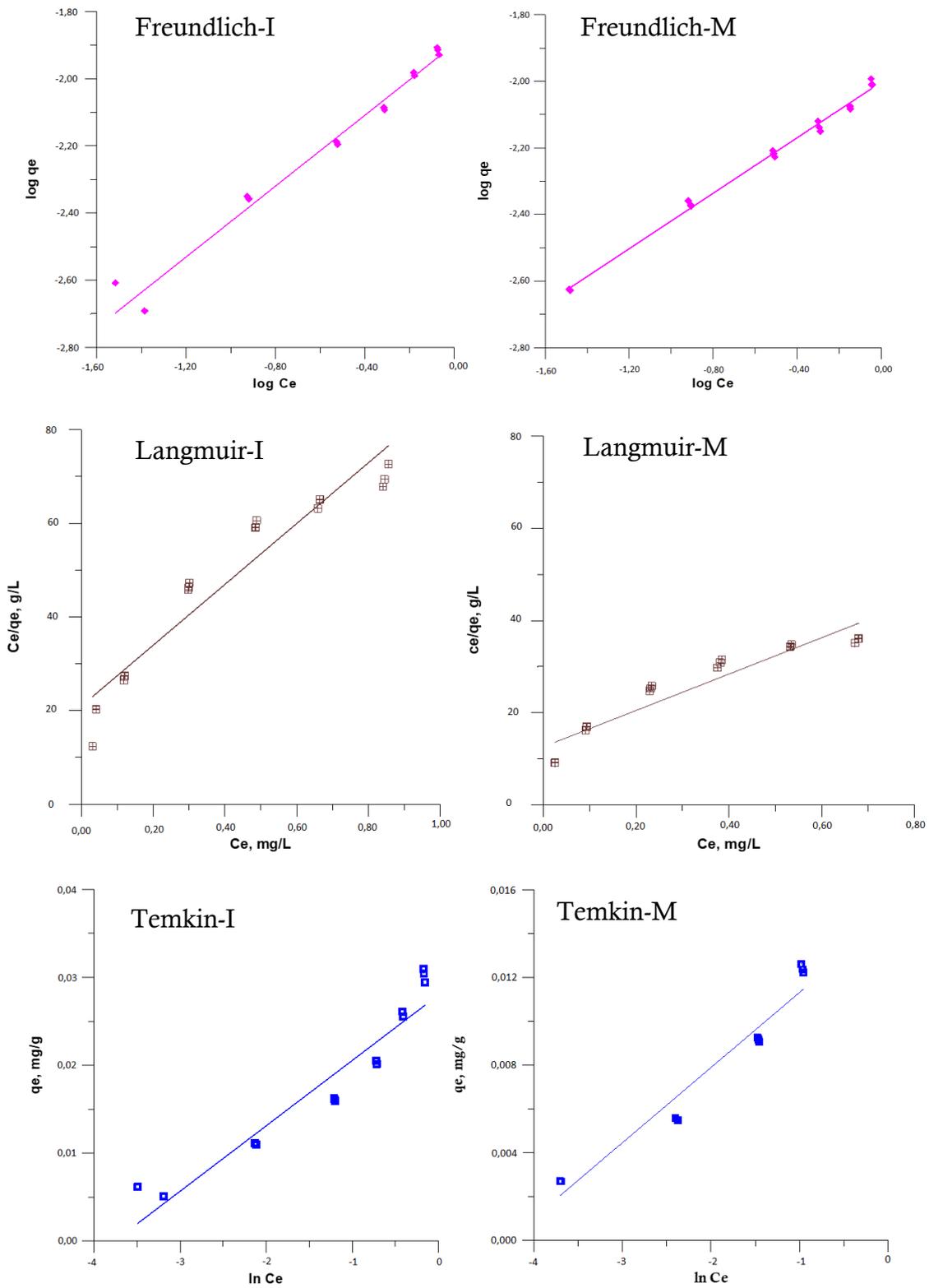


Figura7. Modelos de adsorción del 2,4-D en Itatí y Mercedes.

Al ajustarse a la isoterma de Freundlich, analizando el parámetro empírico, $1/n_a$, indica la intensidad del proceso de adsorción y con ello la afinidad de las moléculas del herbicida por el suelo. También muestra que la adsorción depende en gran medida de la concentración inicial de la solución, ya que tenemos mayores porcentajes de adsorción a concentraciones más bajas. El valor de $1/n_a$ (pendiente) <1 , demostró una relación no lineal entre la concentración de equilibrio del herbicida y la cantidad adsorbida del mismo por el suelo (Figura 7, Tabla 6). Los valores obtenidos de K_{fa} indican una mayor adsorción del 2,4-D al suelo de Mercedes y puede atribuirse a la mayor relación arcilla/limo (0,66 M y 0,51 I) (Barriuso & Calvet, 1992; Barriuso *et al.*, 1997; Dubus *et al.*, 2001). La no linealidad de isothermas de sorción en el rango de concentraciones estudiadas justificó el cálculo de K_d y K_{oc} . Los valores de K_d oscilaron entre 0,081 y 0,11 L g⁻¹.

Tabla 6. Parámetros de adsorción del 2,4-D en los suelos estudiados.

Suelo	Freundlich			Langmuir			Temkin		
	K_{fa} (L g ⁻¹)	$1/n_a$	R^2	K_L (L g ⁻¹)	q_m (m g ⁻¹)	R^2	K_T (L g ⁻¹)	B (mg g ⁻¹)	R^2
I	0,013	0,556	0,989	4,195	0,013	0,946	34,56	0,003	0,929
M	0,022	0,578	0,996	1,963	0,031	0,915	43,04	0,003	0,948

El coeficiente de sorción (K_{oc}) fue una medida de la sorción de los herbicidas, que, en asociación con la materia orgánica del suelo, se asume comúnmente como un importante mecanismo de sorción de los pesticidas en los suelos (Gawlik *et al.*, 1997). Los coeficientes de sorción (K_{oc}) se encontraron entre 0,084 y 0,113 L g⁻¹ en los diferentes suelos.

En la Figura 8 Se puede observar la concordancia de los datos experimentales con los modelos estudiados.

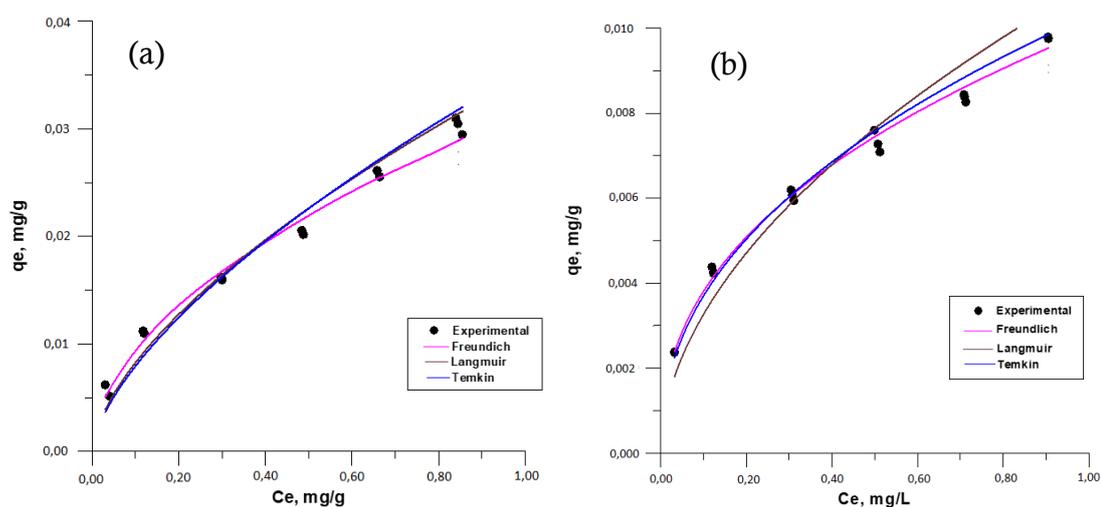


Figura 8. Representación de las isothermas de adsorción del 2,4-D en los suelos de Itatí (a) y Mercedes (b).

Los resultados de desorción del herbicida después de la extracción con solución de CaCl_2 0,01M se presentan en la Tabla 7. La desorción del 2,4-D en ambos suelos fue diferente, el 2,4-D se adsorbe más fuertemente al suelo de Mercedes que al de Itatí.

Tabla 7. Parámetros de desorción del 2,4-D en los suelos estudiados.

Suelo	Freundlich			Langmuir			Temkin		
	K_{fdes} (L g^{-1})	$1/n_{des}$	R^2	K_L (L g^{-1})	q_m (mg g^{-1})	R^2	K_T (L g^{-1})	B (mg g^{-1})	R^2
I	0,011	0,540	0,991	6,507	0,008	0,976	1000,0	0,002	0,955
M	0,019	0,536	0,993	5,117	0,034	0,745	1000,3	0,008	0,946

En el suelo I el coeficiente de desorción (K_{fdes}) es menor respecto al coeficiente de adsorción (K_{fa}), mientras que en el suelo M es mayor el coeficiente de desorción (K_{fdes}) respecto al coeficiente de adsorción (K_{fa}). (Tabla 6 y 7) Esto indica que el 2,4-D que se encuentra adsorbido en el suelo M, no se puede liberar fácilmente a la solución del suelo, debido a que los enlaces que forma con los minerales presentes y con la materia orgánica son fuertes del tipo iónico y no se

pueden romper fácilmente. El suelo I al contrario se desorbe más fácilmente (Bolan & Baskaran 1996; Sannino *et al.*, 1997; Benoit *et al.*, 2001).

El coeficiente de histéresis (CH) es un parámetro que permite determinar el grado de reversibilidad del proceso de adsorción, éste tiene las siguientes características: es adimensional; cuando la histéresis es nula $CH=1$, esto es, la adsorción es reversible; cuando la histéresis es significativa CH distinto de 1, esto es, la adsorción es irreversible, en este caso la adsorción y la desorción siguen diferentes rutas (Poggi-Varaldo *et al.*, 2002; Tang *et al.* 2009). Se determinó CH relacionando el parámetro de adsorción ($1/n_a$) y el parámetro de desorción ($1/n_d$) obtenidos con el método de Freundlich (Barriuso *et al.*, 1994). Los valores de histéresis son 1,04 para el suelo I y 1,07 para el M, se podría decir que la adsorción es reversible en ambos. Además, evidencia que el mecanismo de adsorción y desorción para el 2,4-D muy similar (Figura 9).

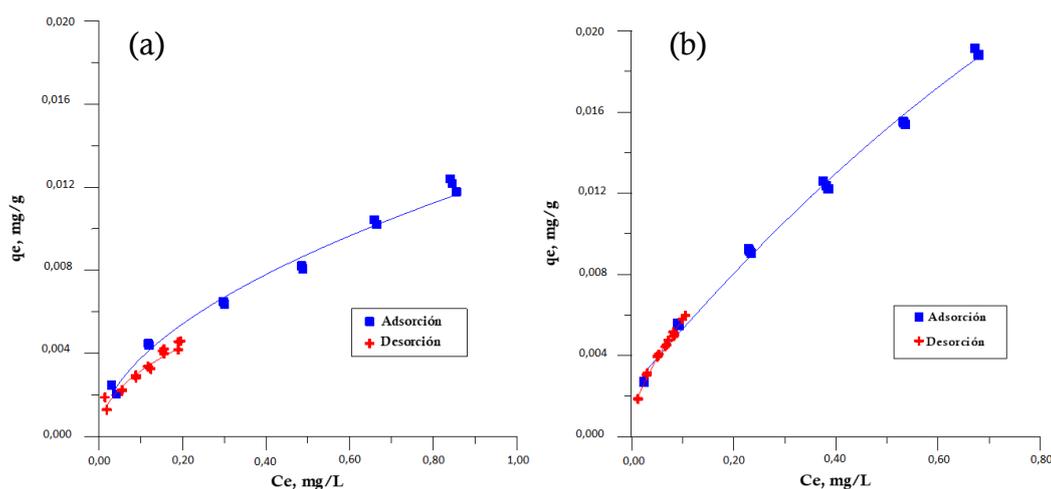


Figura 9. Representación de las isotermas de adsorción-desorción del 2.4-D en los suelos de Itatí (a) y Mercedes (b).

3.6.3. Ácido 2,metil-4,clorofenoxiacético

3.6.3.1. Cinética de adsorción

Para la identificación de la dinámica de adsorción del MCPA en ambos suelos, se estudió la evolución de la concentración del herbicida en la disolución con respecto al tiempo y se analizó la influencia de la temperatura en dicho proceso (T: 25°C, 35°C y 45°C).

En la Figura 10, se muestran los resultados experimentales obtenidos, se observa que la cantidad de MCPA adsorbida por unidad de masa de suelo adsorbente en función del tiempo, sigue una tendencia exponencial y se encuentra desfavorecida con el aumento de la temperatura. Inicialmente la velocidad con que transcurre el proceso es muy elevada y disminuye posteriormente hasta alcanzar el equilibrio.

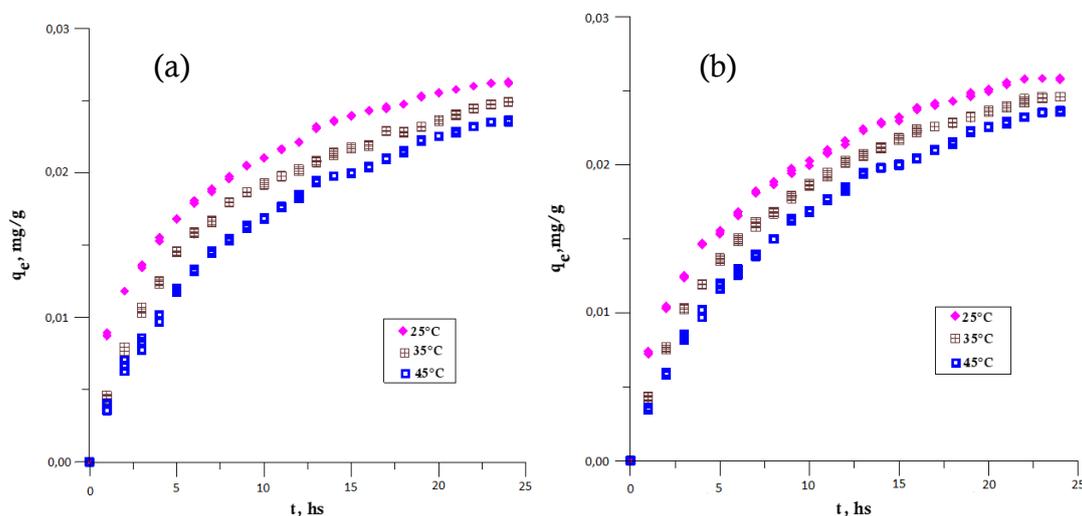


Figura 10. Cinética de adsorción del MCPA en (a) Itatí y (b) Mercedes.

Analizando la Figura 10 se puede notar que en el suelo I el proceso de adsorción se puede dar por finalizado, transcurridas 18 horas en el caso de 25°C, 20 horas para 35°C y 22 horas para 45°C desde donde se distingue que la concentración de MCPA en la disolución, prácticamente permanece constante. Para el suelo M los tiempos de equilibrio varían alcanzándolo a las 19 horas para 25°C, 20 horas para 35°C y 23 horas para 45°C. De la gráfica se desprende que el aumento de la temperatura influye notablemente en el proceso de adsorción, ya que, no solo tarda más en alcanzarse el equilibrio, sino que también la cantidad de herbicida absorbida en el equilibrio q_{\max} disminuye.

Del análisis matemático de los datos con ajuste lineal utilizando los modelos cinéticos de Primer Orden (PPOR), de Pseudo Segundo Orden (PSOR), de Elovich (ME) y de Difusión Intrapartícula (MIP), se logró establecer el modelo que predice con mayor exactitud la cinética de adsorción.

En la Figura 11 se presentan los cuatro modelos estudiados.

Se puede reparar como la cinética de adsorción del MCPA en ambos suelos presenta un buen ajuste a los cuatro modelos estudiados, observándose en

todos los casos un buen coeficiente de correlación, siendo el MIP el que menos se ajusta. (Tabla 8 y 9)

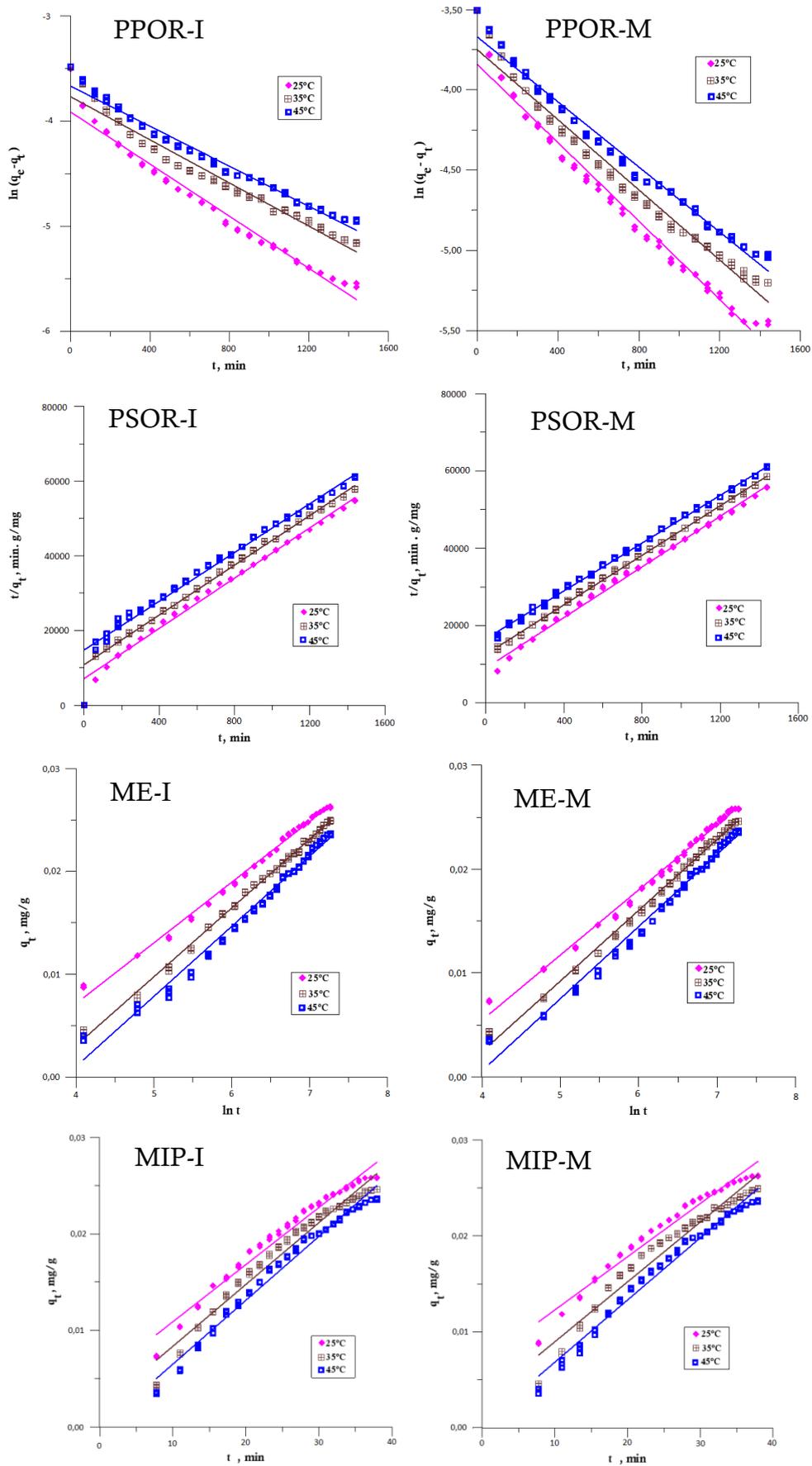


Figura 11. Modelos Matemáticos de la Cinética de adsorción del MCPA en los suelos Itatí y Mercedes.

Si bien los datos se ajustan a los cuatro modelos estudiados, el modelo de PSOR y el ME describen correctamente la adsorción del herbicida en estos suelos, debido a los altos valores de los coeficientes de correlación ($R^2 > 0,99$). Esto demuestra que el MCPA se adsorbe al suelo mediante un proceso químico o quimisorción (Tabla 8 y 9). Al observar los resultados obtenidos para el MIP podemos ver que los datos experimentales si bien se ajustan, a mayores concentraciones cambia la pendiente, esto dice que la difusión intrapartícula no sería el paso limitante de la velocidad de adsorción del herbicida a los suelos estudiados.

Tabla 8. Parámetros que describen los modelos cinéticos del MCPA a las temperaturas estudiadas en el suelo de Itatí.

Modelos	PPOR			PSOR		
Temperatura °C	q_e (mg g ⁻¹)	$k_1 10^3$ (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
25	0,019	1,21	0,986	0,030	0,147	0,996
35	0,023	1,01	0,971	0,031	0,092	0,998
45	0,025	0,94	0,986	0,032	0,071	0,979
Modelos	ME			MIP		
Temperatura °C	α (g mg ⁻¹)	$\beta 10^3$ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	$k_p 10^4$ (g min ^{-1/2})	$C_i 10^3$ (g g ⁻¹)	R^2
25	10,483	5,88	0,995	5,538	6,74	0,969
35	4,331	6,66	0,997	6,24	2,74	0,955
45	3,135	6,79	0,986	6,47	3,68	0,983

Tabla 9. Parámetros que describen los modelos cinéticos del MCPA a las temperaturas estudiadas en el suelo de Mercedes.

Modelos	PPOR			PSOR		
Temperatura °C	q_e (mg g ⁻¹)	$k_1 10^3$ (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
25	0,021	1,20	0,9867	0,030	0,119	0,9959
35	0,023	1,09	0,9781	0,031	0,082	0,9991
45	0,025	1,00	0,9877	0,032	0,057	0,9979

Modelos	ME			MIP		
Temperatura °C	α (g mg ⁻¹)	$\beta 10^3$ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	$k_p 10^4$ (g min ^{-1/2})	$C_i 10^3$ (g g ⁻¹)	R^2
25	10,483	5,88	0,9947	5,538	6,74	0,9688
35	4,331	6,66	0,9971	6,24	2,74	0,9545
45	3,135	6,79	0,9855	6,47	3,68	0,9829

En la Tabla 10 se presentan los parámetros termodinámicos correspondientes a cada modelo de ajuste de la cinética de adsorción.

De los datos experimentales se comprobó que la adsorción del MCPA también se ve desfavorecida por el aumento de la temperatura y que es un proceso exotérmico.

Los resultados presentados en la tabla refieren un valor negativo de ΔH (naturaleza exotérmica) para la adsorción de MCPA en ambos suelos.

El valor negativo de ΔS demuestra que en el proceso de adsorción hay una disminución en el estado de desorden en las moléculas durante el proceso y que es debido a la unión de moléculas con la superficie adsorbente.

Esto nos hace suponer que el proceso de adsorción del herbicida en los suelos estudiados responde a un fenómeno de quimisorción, el cual es exotérmico y disminuye con el incremento de la temperatura. Si observamos la Tabla 10, vemos que el proceso de adsorción nuevamente es espontáneo en el suelo I, mientras que en el suelo M, solo es espontáneo a la temperatura de 25°C, estos resultados de la

termodinámica de adsorción concuerdan con las isothermas de equilibrio obtenidas en este estudio, y la temperatura de reacción óptima fue de 25°C.

Tabla 10. Parámetros termodinámicos de la adsorción del MCPA en los suelos I y M.

Suelo	Temperatura (°C)	Parámetros termodinámicos		
		ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\circ 10^3$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
I	25	-3,66		
	35	-5,31	-44,49	-165,87
	45	-6,96		
M	25	-0,70		
	35	0,66	-33,87	-98,08
	45	0,75		

Los parámetros cinéticos determinados para el MCPA fueron: energía de activación de 31,9 kJmol⁻¹ para el suelo I y de 28,7 kJ mol⁻¹ para el suelo M, variación de entalpía de activación de 34,5 kJ mol⁻¹ para el suelo I y de 31,3 kJ mol⁻¹ para el suelo M. Los valores de la entropía de activación, son negativos, de -411 J mol⁻¹ K⁻¹, para I y de - 396 J mol⁻¹ K⁻¹ para el suelo M, esto indica que hay una disminución en el estado de desorden en las moléculas durante el proceso de adsorción, debido a la unión de moléculas con la superficie adsorbente.

3.6.3.2. Proceso de adsorción-desorción del MCPA

La adsorción se estudió en ambos suelos en la capa arable y se caracterizó utilizando las isothermas de sorción. Los datos experimentales se ajustaron a los tres modelos propuestos para el estudio del fenómeno (Figura12), siendo el modelo de Freundlich el que mejor se ajustó a los datos experimentales con un coeficiente de regresión R²= 0,99.

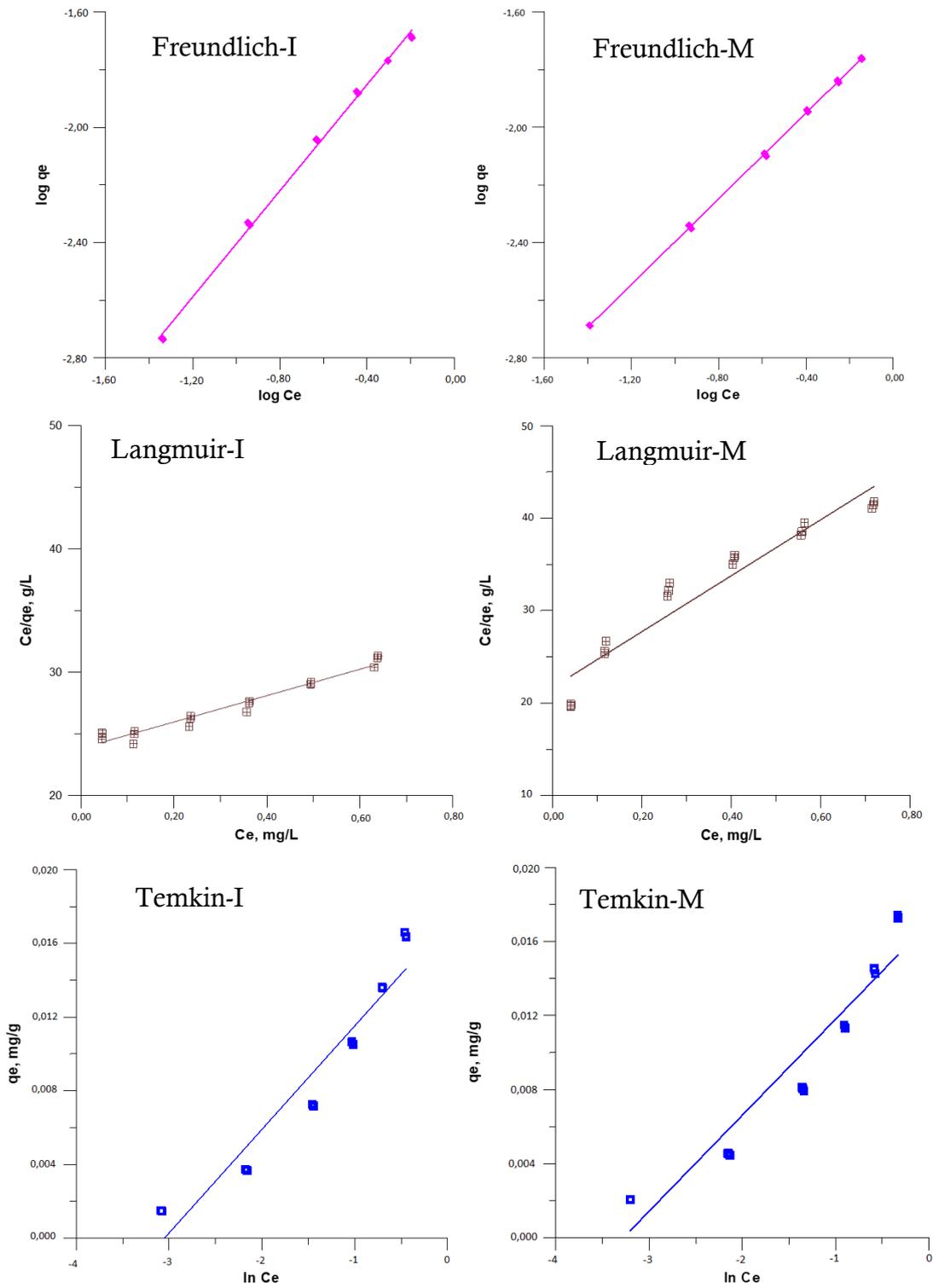


Figura 12. Modelos de adsorción del 2,4-D en Itatí y Mercedes.

El parámetro empírico, $1/n_a$, indica la intensidad del proceso de adsorción, un valor de $1/n_a < 1$, indicó una relación no lineal entre la concentración de equilibrio del herbicida y la cantidad adsorbida del mismo por el suelo (Figura 12, Tabla 11).

El suelo de Itatí, contiene 21,3% de arcilla con 14,68 meq/100 g de suelo de capacidad de intercambio, ellos implica que las arcillas de este suelo poseen 68,92 meq CIC/100 g de arcilla pura, lo cual indicaría que sería una familia de suelos mixta, donde no predomina ningún tipo de mineralogía específica, debería tener una menor adsorción del MCPA, sin embargo, presenta un K_{fa} mayor que el obtenido en el suelo de Mercedes. Éste último, presenta 23,2% de arcilla con 24,63 meq/100 g de suelo de CIC al cual le correspondió 106,16 meq CIC/100 g de arcilla pura sugiriendo una composición de arcillas compatible con motmorillonitas, las cuales presenta mayor capacidad de retención de iones. Sin embargo el K_{fa} obtenido para el herbicida en el suelo M coincide con lo reportado por Trigo Córdoba (2010) el cual informa que el MCPA presenta, baja afinidad hacia las motmorillonitas. La no linealidad de las isothermas de sorción en el rango de concentraciones estudiadas justificó el cálculo de K_d y K_{oc} en una sola concentración para comparar las capacidades de sorción de los diferentes suelos. Los valores de K_d estuvieron comprendidos entre 0,039 y 0,051 L g⁻¹.

Tabla 11. Parámetros de adsorción del MCPA en los suelos de Itatí y Mercedes.

	Freundlich			Langmuir			Temkin		
	K_{fa} (L g ⁻¹)	1/ n_a	R ²	K_L (L g ⁻¹)	q_m (m g ⁻¹)	R ²	K_T (L g ⁻¹)	B (mg g ⁻¹)	R ²
I	0,033	0,959	0,997	0,449	0,094	0,958	21,072	0,007	0,928
M	0,022	0,742	0,999	1,393	0,033	0,924	1,343	0,005	0,919

El coeficiente de sorción (K_{oc}) fue una medida de la sorción de los herbicidas, que, en asociación con la materia orgánica del suelo, se asume comúnmente como un importante mecanismo de sorción de los herbicidas en los suelos. Los coeficientes de sorción (K_{oc}) se encontraron entre 0,041 y 0,052 L g⁻¹ en los diferentes suelos.

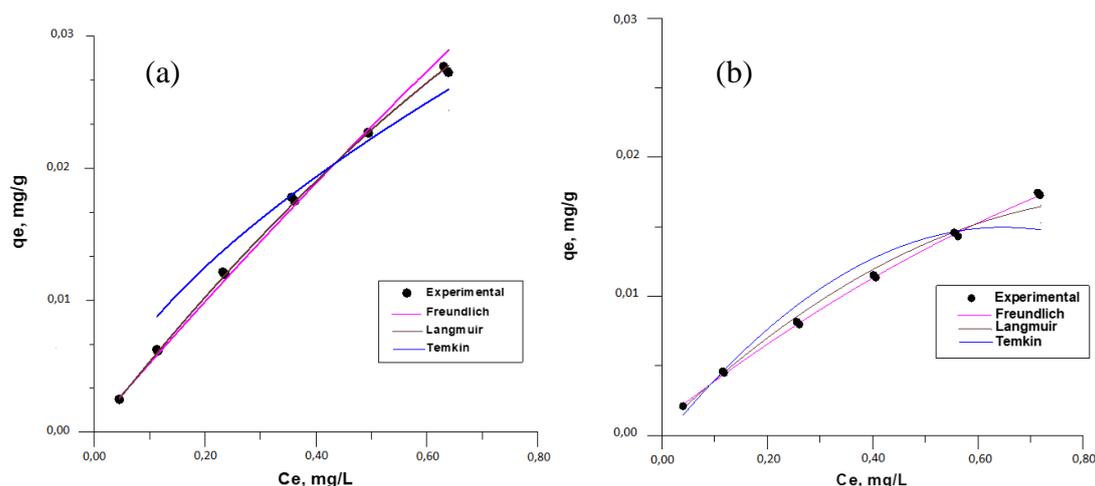


Figura 13. Representación de las isothermas de adsorción del MCPA en los suelos de Itatí y Mercedes

En la Figura 13 se puede observar la concordancia de los datos experimentales con los modelos estudiados.

Los resultados de desorción del herbicida después de la extracción con CaCl_2 0,01M se presentan en la Tabla 12. La desorción del MCPA presenta el mismo comportamiento que el 2,4-D siendo de acuerdo a los coeficientes de histéresis reversible en el suelo I e irreversible en el suelo M

Tabla 12. Parámetros de desorción del MCPA en Itatí y Mercedes.

	Freundlich			Langmuir			Temkin		
	K_{fdes} (L g^{-1})	$1/n_{des}$	R^2	K_L (L g^{-1})	q_m (m g^{-1})	R^2	K_T (L g^{-1})	B (mg g^{-1})	R^2
I	0,015	0,804	0,998	1,476	0,046	0,891	254,18	0,004	0,917
M	0,956	1,861	0,996	7,708	0,003	0,893	163,11	0,006	0,885

La desorción del MCPA presenta un comportamiento diferente que el 2,4-D, siendo de acuerdo a los coeficientes de histéresis obtenidos irreversible en ambos suelos. Los respectivos coeficientes fueron $I = 1,20$ y $M=0,39$. Esto se puede observar en la Figura 14, donde se presentan los procesos de adsorción- desorción.

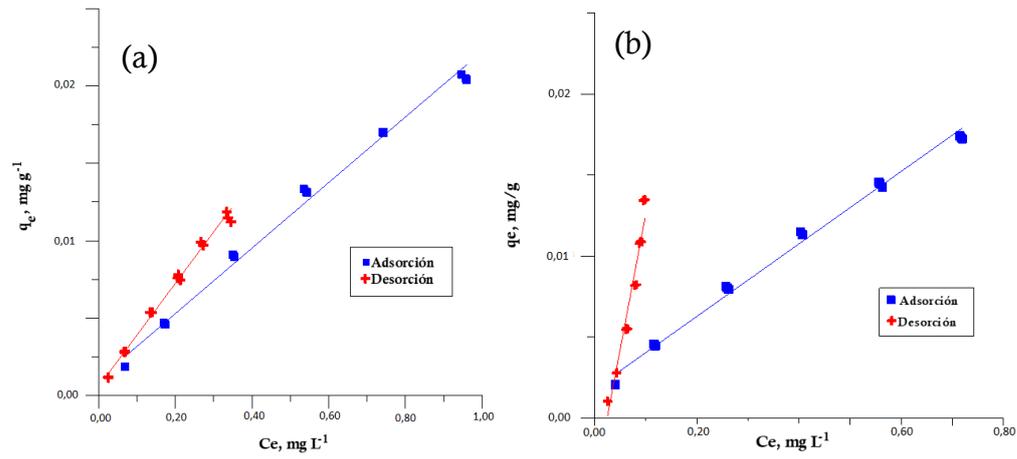


Figura 14. Representación de las isothermas de desorción del MCPA en los suelos de Itatí (a) y Mercedes (b).

3.7. Conclusiones

En ambos herbicidas estudiados se puede observar que presentan comportamiento similar. La adsorción al suelo de ambos fue exotérmica y por esta razón se ve desfavorecida por el aumento de la temperatura.

El modelo que mejor describe, en general, la cinética de adsorción de los herbicidas en los suelos es el de Pseudo segundo orden. Por ello, se concluye que el mecanismo controlante de la velocidad de adsorción es la reacción de adsorción del herbicida en el adsorbente y no la transferencia de masa.

La Isoterma de Freundlich es el modelo que mejor describe la adsorción de los herbicidas estudiados en los suelos. Además, éstas isotermas son de tipo L, lo que pone de manifiesto una elevada afinidad entre el adsorbente y el adsorbato en la fase inicial de la adsorción, hasta que el sustrato se satura.

Con respecto al proceso de adsorción-desorción al 2,4-D para ambos suelos no presenta histéresis, con lo cual nos estaría indicando que es reversible, ambos procesos tienen el mismo mecanismo y que el herbicida en estos suelos podía movilizarse hacia las napas subterráneas.

En cambio el proceso de adsorción-desorción del MCPA para ambos suelos presenta histéresis, lo que indica que es irreversible, tienen diferentes mecanismos y que el suelo estaría actuando como una barrera natural de protección de las napas subterráneas.

3.8. Bibliografía

- Adams, R. S. (1973). Factors influencing soil adsorption and bioactivity of pesticides. In *Residue reviews* (pp. 1-54). Springer, New York, NY.
- Adamson A. (1997). Physical chemistry of surfaces. *Wiley Interscience publication*. England
- Aksu, Z., & Kabasakal, E. (2004). Batch adsorption of 2, 4-dichlorophenoxy-acetic acid (2, 4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 35 (3), 223-240.
- Aksu, Z., & Isoglu, I. A. (2006). Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 137(1), 418-430.
- Aksu, Z., Tatlı, A. İ., & Tunç, Ö. (2008). A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. *Chemical Engineering Journal*, 142 (1), 23-39.
- Arias-Estevez M, Lopez-Periago E, Martinez-Carballo E, Simal-Gandara J, Mejuto JC, Garcia-Rio L. (2008). The mobility and degradation of pesticides in soils and pollution of groundwater resources. *Agriculture Ecosystems and Environment*. 123:247-260.
- Asenjo García, Natalia (2014) Tesis Doctoral. Una nueva generación de carbones activados. De altas prestaciones para aplicaciones. Medioambientales.
- Bailey, G. W., & White, J. L. (1970). Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil. In *Single Pesticide Volume: The Triazine Herbicides* (pp. 29-92). Springer, New York, NY.
- Barriuso, E., Houot, S., & Serra-Wittling, C. (1997). Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pest Management Science*, 49(1), 65-75.
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D. & Higgins, J. B. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114 (27), 10834-10843.
- Benoit, P., Barriuso, E., Houot, S., & Calvet, R. (1996). Influence of the nature of soil organic matter on the sorption-desorption of 4-chlorophenol, 2, 4-dichlorophenol and the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D). *European Journal of Soil Science*, 47(4), 567-578.

- Bollag, J. M., Myers, C. J., & Minard, R. D. (1992). Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter. *Science of the Total Environment*, 123, 205-217.
- Bolsen, K. K., Sonon, R. N., Dalke, B., Pope, R. V., Riley, J. G., & Laytimi, A. (1992). Evaluation of inoculant and NPN silage additives: a summary of 26 trials and 65 farm-scale silages. *Kansas Agricultural Experiment Station Research Reports*, (1), 102-103.
- Calvert, R. (1980). Adsorption-desorption phenomena. Pages 1-30 in RJ Hance, ed. Interactions between herbicides and the Soil.
- Calvet, R. (1989). Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental health perspectives*, 83, 145.
- Cheung, C. W., Porter, J. F., & McKay, G. (2001). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, 35(3), 605-612.
- Comfort, S.D., Shea, P.J., F.W. Roeth. 1994 Understanding pesticides and water quality in Nebraska. Nebraska Co-operative Extension EC 94-135, USA. 16p.
- Cornejo, J., & Hermosin, M. C. (1996). Interaction of humic substances and soil clays. In *Humic substances in terrestrial ecosystems* (pp. 595-624).
- Cox, J. D., Stetz, J., & Pajak, T. F. (1995). Toxicity criteria of the radiation therapy oncology group (RTOG) and the European organization for research and treatment of cancer (EORTC). *International Journal of Radiation Oncology Biology Physics*, 31 (5), 1341-1346.
- Dewis, J., & Freitas, F. (1970). Métodos físicos y químicos de análisis de suelos y aguas.
- Day, P.R. (1965). Particle fractionation and particle-size. *Methods of soil Analysis*. Black. Am. Soc. Agron. Madison, WI. (I): 545-566.
- Díaz Trujillo, M. V. (2007). Tesis Doctoral: Estudios del sistema suelo-surfactante plaguicida en los procesos de adsorción y desorción de atrazina, MBT y clorpirifos.
- Dubus, I. G., Barriuso, E., & Calvet, R. (2001). Sorption of weak organic acids in soils: clofencet, 2, 4-D and salicylic acid. *Chemosphere*, 45(6-7), 767-774.
- Fogg, P., Boxall, A., Walker, A., & Jukes, A. A. (2003). Pesticide degradation in a 'biobed' composting substrate. *Pest management science*, 59(5), 527-537.

- Freundlich, H., & Hatfield, H. S. (1926). *Colloid and capillary chemistry*. Methuen And Co. Ltd; London.
- Gawlik, B. M., Sotiriou, N., Feicht, E. A., Schulte-Hostede, S., & Kettrup, A. (1997). Alternatives for the determination of the soil adsorption coefficient, KOC, of non-ionic organic compounds—a review. *Chemosphere*, 34(12), 2525-2551.
- Gerstl, Z. (2000). An update on the K_{oc} concept in regard to regional scale management. *Crop Protection*, 19(8), 643-648.
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993.
- Goss, D. W. (1992). Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. *Weed Technology*, 701-708.
- Grathwohl, P. (1990). Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on K_{oc} correlations. *Environmental Science & Technology*, 24(11), 1687-1693.
- Green, R. E., & Karickhoff, S. W. (1990). Sorption estimates for modeling. *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*. 79-101.
- Gustafson, D. I. (1989). Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental toxicology and chemistry*, 8(4), 339-357.
- Gustafson, D. I. (1995). Development of novel active ingredients. *Pesticide Risk in Groundwater*. Boca Raton, FL: CRC, 153-161.
- Hermosin, M. C., Pavlovic, I., Ulibarri, M. A., & Cornejo, J. (1996). Hydrotalcite as sorbent for trinitrophenol: sorption capacity and mechanism. *Water Research*, 30(1), 171-177.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Jackson, M. L. (1970). *Análisis químico de los suelos* 2ª edición, editorial Omega.
- Jenks, B.M., Roeth, F.W., Martin, A.R., McCallister, D.L. 1998. Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation. *Weed Science*, 46:132-138.

- Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- Montenegro González, H., Castro, D. M., & Guerrero, L. (1990). Propiedades físicas de los suelos. 813 p. *Instituto Geográfico Agustín Codazzi (IGAC), Subdirección Agrológica, Bogotá, Colombia*.
- Moreau-Kervevan, C., & Mouvet, C. (1998). Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil components. *Journal of Environmental Quality*, 27(1), 46-53.
- Murillo, Y. S., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2011). Determinación de la cinética de adsorción de 2, 4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-VIS. *Revista colombiana de química*, 40(1).
- Monkiedje, A., & Spiteller, M. (2002). Sorptive behavior of the phenylamide fungicides, mefenoxam and metalaxyl, and their acid metabolite in typical Cameroonian and German soils. *Chemosphere*, 49(6), 659-668.
- Nelson, D. W., & Sommers, L. E. (1996). Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of soil analysis part 3—chemical methods*, (methodsofsoilan3), 961-1010.
- OECD (2000), *International Environmental Issues and the OECD 1950-2000: An Historical Perspective*, by Bill L. Long, OECD Publishing, Paris
- Ortega, N., & Núñez, O. (2012). Adsorción de aldehídos insaturados sobre TiO₂. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(1), 81-91.
- Osgerby, J. M. (1970). Sorption of un-ionised pesticides by soils. "Sorption and Transport Processes in Soils". *Monogr. Soc. Chem. Ind.*, (37), 63-78.
- Pignatello, J. J. (1989). Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments. *Reactions and movement of organic chemicals in soils*, (reactions and move), 45-80.
- Pracht, J. E., Nickell, C. D., Harper, J. E., & Bullock, D. G. (1994). Agronomic evaluation of non-nodulating and hypernodulating mutants of soybean. *Crop science*, 34(3), 738-740.
- Rivas, C. F., Núñez, O., Longoria, F., & Gonzalez, L. (2014). Isotherma de Langmuir y Freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO₃. *Saber*, 26(1), 43-49.

- Robert, D., & Weber, J. V. (2000). Study of the adsorption of dicarboxylic acids on titanium dioxide in aqueous solution. *Adsorption*, 6(2), 175-178.
- Sannino, F., Violante, A., & Gianfreda, L. (1997). Adsorption-desorption of 2, 4-D by hydroxyaluminium montmorillonite complexes. *Pest Management Science*, 51(4), 429-435.
- Sathishkumar, M., Binupriya, A. R., Kavitha, D., Selvakumar, R., Jayabalan, R., Choi, J. G., & Yun, S. E. (2009). Adsorption potential of maize cob carbon for 2, 4-dichlorophenol removal from aqueous solutions: equilibrium, kinetics and thermodynamics modeling. *Chemical Engineering Journal*, 147(2-3), 265-27
- Sekar, M., Sakthi, V., & Rengaraj, S. (2004). Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Journal of colloid and interface science*, 279(2), 307-313.
- Skipper, H. D., Wollum, A. G., Turco, R. F., & Wolf, D. C. (1996). Microbiological aspects of environmental fate studies of pesticides. *Weed technology*, 10(1), 174-190.
- Temkin, M. J., & Pyzhev, V. (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms.
- Treybal, R. E. (1981). Adsorption and ion exchange. *Mass transfer operations*, 568-569.
- Trigo, C. (2010). Evaluación de formulaciones basadas en minerales de la arcilla para aumentar la eficacia y reducir la contaminación de aguas superficiales y subterráneas por herbicidas utilizados en el olivar.
- Wauchope, R. D., & Myers, R. S. (1985). Adsorption-desorption kinetics of atrazine and linuron in freshwater-sediment aqueous slurries. *Journal of environmental quality*, 14(1), 132-136.
- Weber, J.B., Best, J.A., and Gonese, J.U. 1993. Bioavailability and bioactivity of sorbed organic chemical. Chapter 10:153-196. In: Sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soil. Proceedings of a symposium sponsored by Divisions S-3, S-1, S-2, and A-5 of the Soil Science Society of America and American Society of Agronomy in Denver, Colorado, 30 Oct. 1991/ editorial committee, D.M. Linn (chair) et al. SSSA Special Publication Number 32. *SSSA Inc. Madison, WI*, 260p.
- Weber, J.B. 1994. Properties and behavior of pesticides in soil. In: Honeycutt, R.C. and Schabacker, D.J. eds. *Mechanisms of Pesticides Movement into*

- Ground Water. CRC Press, Inc. 2000 Corporate Blvd., N. W. Boca Raton, FL, USA, pp. 15-41.
- Weber, J. B., Perry, P. W., & Upchurch, R. P. (1965). The Influence of Temperature and Time on the Adsorption of Paraquat, Diquat, 2, 4-D and Prometone by Clays, Charcoal, and an Anion-Exchange Resin¹. *Soil Science Society of America Journal*, 29(6), 678-688.
- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60.
- Weber W., Smith E. (1987). Simulation and design models for adsorption process. *Environ. Sci. Tech.* 21: 1040-1050.
- Weber, J.B., Wilkerson, G.G., Linker, H.M., Wilcut, J.W., Leidy, R.B. Senseman, S., Witt, W.W., Barrett, M., Vencill, W.K., Shaw, D.R., Mueller, T.C., Miller, D.K., Becke, B.J., Talbert, R.E., and Peeper, T.F. 2000. A proposal to standardize soil/solution herbicide distribution coefficients. *Weed Science*, 48:75-88.
- Zhou, C., Wu, Q., Lei, T., & Negulescu, I. I. (2014). Adsorption kinetic and equilibrium studies for methylene blue dye by partially hydrolyzed polyacrylamide/cellulose nanocrystal nanocomposite hydrogels. *Chemical Engineering Journal*, 251, 17-24.

Lixiviación



4.1. Lixiviación de los Herbicidas

La lixiviación es el transporte de un compuesto a lo largo del perfil del suelo debido a la influencia del agua de lluvia o de riego. Compuestos con una alta movilidad presentan una alta probabilidad de contaminar las aguas subterráneas (Rodríguez, 2015).

Es el parámetro más importante de evaluación del movimiento de una sustancia en el suelo. Está ligado a la dinámica del agua, a la estructura del suelo y a factores propios del plaguicida. Los compuestos aplicados al suelo tienden a desplazarse con el agua y lixiviar a través del perfil, alcanzando las capas más profundas y el acuífero, que en consecuencia resulta contaminado (del Toro, 2014).

En estos casos, el movimiento del pesticida puede realizarse asociado a su disolución en agua, su suspensión o emulsión. La magnitud del proceso, que puede ser cuantificado en cierta medida mediante experimentos de laboratorio utilizando columnas de suelo a las que se aplica el pesticida objeto de estudio (Van Genuchten *et al.*, 1974) o por cromatografía en capa fina del suelo (Singhal & Bansal, 1978) dependiendo de la naturaleza del pesticida y sobre todo, de la composición coloidal del suelo y de sus posibilidades de adsorción (Navarro García & Barba Navarro, 1995).

4.1.1. Principales factores que afectan a la lixiviación

Los principales factores que afectan a la lixiviación son: la adsorción por los coloides del suelo, las características fisicoquímicas del contaminante, las características del suelo y la intensidad y frecuencia del agua de lluvia o riego (Alcalá, 2007).

4.1.2. Adsorción por los coloides del suelo

La lixiviación de una sustancia depende de su adsorción por los coloides del suelo, así si ésta aumenta, disminuye la movilidad y por lo tanto la lixiviación. La adsorción es uno de los principales procesos que van a determinar la disponibilidad y el destino de los contaminantes orgánicos en suelos y sedimentos (Velasco & Volke Sepúlveda, 2003). Si además se conoce el fenómeno de desorción, la capacidad de movilizarse se recupera, aumentando así el riesgo de contaminación.

Se conoce que aumentando el tiempo de contacto del suelo con el contaminante orgánico disminuye la movilidad de los mismos. (Enell *et al.*, 2005) Otro factor que tiene influencia directa en la adsorción es la temperatura, de tal manera que en la mayoría de los compuestos orgánicos, existe una relación inversa entre la temperatura y la cantidad de equilibrio de adsorción.

La materia orgánica es el factor más importante en la retención de sustancias no polares, pudiéndose estimar la adsorción en función del compuesto y el contenido de materia orgánica del suelo (Green & Karickhoff, 1990). Hay autores que a través de la afinidad del contaminante por la materia orgánica del suelo predicen el riesgo de la lixiviación. Así por ejemplo, Kearney *et al.* (1997) utilizan la afinidad por la materia orgánica expresada como K_{oc} para predecir el riesgo de la lixiviación de un contaminante, de tal manera que compuesto con K_{oc} inferiores a 500 tienen un riesgo elevado de lixiviar, mientras que compuestos con valores superiores a 500 tienen un riesgo bajo de lixiviación. Gustafson (1989) se basa en el valor de K_{oc} y en el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de un compuesto para calcular el índice GUS cuya fórmula es:

$$GUS = \log t_{1/2} \cdot [4 - \log K_{oc}] \quad (1)$$

Valores del índice de GUS superiores a 2,8 indican un riesgo alto de lixiviación, mientras que para valores inferiores a 1,8 el riesgo sería bajo.

En el caso de compuestos muy hidrofóbicos, es de esperar que la afinidad por la fracción coloidal aumente al aumentar la cantidad de materia orgánica y a la vez aumente con el peso molecular del compuesto, lo cual nos conduce a una disminución de la lixiviación. La presencia de heteroátomos actuaría aumentando la polaridad, lo que hace que aumente la solubilidad en agua, disminuyendo su afinidad por la materia orgánica, lo que lleva a un aumento del riesgo de lixiviación. Sin embargo habría que considerar que debido a la presencia de los heteroátomos, podría haber una interacción de tipo polar con la materia orgánica y los componentes minerales del suelo, así como una ionización (Ojeda, 2014).

La mayoría de los contaminantes catiónicos tienen tendencia a ser fuertemente retenidos por los elementos del suelo por los mecanismos de intercambio catiónico y no suelen ser encontrados en altas concentraciones en aguas subterráneas. En cambio los contaminantes aniónicos o con características ácidas, aunque puedan ser retenidos por algunos componentes del suelo

(filosilicatos, sesquióxidos), en general presentan gran movilidad y son frecuentemente encontrados en grandes concentraciones en aguas subterráneas (Tanji & Valoppi, 1989).

4.1.3. Características fisicoquímicas del contaminante

Las principales características fisicoquímicas del contaminante que van a afectar la lixiviación son: ionizabilidad, solubilidad en agua, presión de vapor o hidrofobicidad (Bruna González, 2010).

Los compuestos catiónicos son, en general, poco móviles debido a los fuertes enlaces iónicos que forman con el complejo de cambio catiónico de los coloides. Los compuestos muy solubles en agua suelen tener alta movilidad al ser débilmente adsorbidos. Los compuestos aniónicos, en cambio presentan mayor movilidad en los suelos, de acuerdo con el rango de pH que presentan la mayoría de los suelos. Los compuestos muy solubles en agua suelen tener alta movilidad al ser débilmente adsorbidos (Ibañez, 2007). La movilidad de compuestos con características ácido-base depende de su pK_a y del pH del suelo, ya que éste último determina la forma en que se encuentra la sustancia, es decir su relación forma ionizada y no ionizada (Dubus *et al.*, 2001). Las sustancias básicas, en general, tienen baja movilidad, en cambio, las sustancias ácidas tienen una alta movilidad a los pH habituales del suelo. Dependiendo del grado de disociación (pK_a) y el número de grupos carboxílicos tendrán una carga negativa mayor o menor y por lo tanto una mayor o menor capacidad de lixiviar (Jones & Brassington, 1998).

4.1.4. Características del suelo

Características del suelo como el contenido de materia orgánica, óxidos metálicos, el pH o el contenido en arcilla, son decisivas en la adsorción de compuestos orgánicos en el suelo y por lo tanto la capacidad de lixiviar. La dinámica del proceso de adsorción por el suelo es complicada, y no puede generalizarse usando una sola de las características del suelo, sino que la misma es el resultado de la influencia de todas las características del suelo sobre el compuesto (Carbonell Barrachina, 1995).

Otras de las propiedades del suelo que tiene influencia es la presencia de macroporos. La importancia de los mismos radica en que permiten un mecanismo

de flujo preferencial permitiendo la infiltración de agua y el transporte de solutos (Christiansen *et al.*, 2004).

4.1.5. Intensidad y frecuencia del agua de lluvia o riego

La intensidad y frecuencia del agua aplicada tiene una gran influencia en la lixiviación. El aporte de agua puede ser de manera natural, por precipitaciones o de manera artificial mediante el riego. Cuando el aporte de agua es artificial, el riesgo de lixiviación y contaminación de aguas subterráneas es bajo, ya que la aplicación del agua es controlada. Mientras que, en el caso del aporte natural, el riesgo de contaminación de agua subterránea es alto, ya que la lluvia se concentra en determinados períodos y puede ser de gran intensidad (Payes Hernández, 2014).

4.1.6. Estudios de lixiviación

Los estudios de lixiviación son importantes porque nos van a permitir predecir el movimiento de los pesticidas en el suelo, y por tanto, determinar su efecto, persistencia y riesgo de contaminación.

Los estudios que se pueden realizar son de dos tipos: de laboratorio y de campo.

Los estudios de laboratorio presentan la ventaja de poder evaluar la influencia de un determinado factor, manteniendo constante los demás. También nos permite obtener resultados comparativos y reproducibles. Sin embargo tienen la desventaja de no representar las condiciones normales de campo, no se tienen en cuenta efectos como los cambios de la temperatura y humedad. Estos son factores que pueden afectar la movilidad de los pesticidas.

Los estudios de campo tienen la principal ventaja de acercarse a las condiciones reales del suelo, ya que este mantiene su estructura original y se dan las condiciones normales de campo. El inconveniente que presenta es que tiene una mayor complejidad, hay que tener en cuenta la heterogeneidad del suelo, por lo que hay que hacer un mayor número de réplicas.

4.1.7. Columnas de suelo

Es la técnica más utilizada para estudiar la movilidad de pesticidas en el laboratorio. La columna de suelo consiste en un cilindro de diferentes materiales, vidrio, PVC, aluminio, etc.

Este cilindro se rellena con el suelo objeto de estudio y se aplica el pesticida por el extremo superior. La columna se lava periódicamente con agua, recogiendo los lixiviados y analizándolos periódicamente para determinar la cantidad del pesticida que percola. Se puede completar el estudio analizando los restos del pesticida que quedan en el interior de la columna y determinando así su distribución.

Las columnas tienen una gran versatilidad, al poder emplearse diferentes formas de aplicación y cantidades del pesticida, controlar el flujo de agua etc., y se pueden aplicar diferentes tipos de análisis.

Existen dos tipos de columnas:

Columnas empaquetadas manualmente: se realizan con la fracción de 2 mm. Con ellas se puede estudiar la influencia de las características fisicoquímicas del suelo sobre el pesticida, o bien comparar la movilidad de diferentes pesticidas bajo las mismas condiciones. La principal ventaja es la gran reproducibilidad de los resultados.

Columnas inalteradas: son columnas en las que se respeta la estructura original del suelo, siendo ésta su principal ventaja. El inconveniente es que necesita un mayor número de repeticiones debido a la heterogeneidad de la estructura del suelo.

4.2. Metodología experimental

4.2.1. Armado de las columnas de lixiviación

Los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo en columnas de 5 cm (d.i.) x 100 cm (longitud) empaquetadas manualmente con 1000 g del suelo, respetando la profundidad de cada horizonte (Figura 1). Cada columna fue previamente saturada con agua hasta alcanzar una humedad equivalente a la capacidad de campo del suelo para eliminar el aire atrapado en los poros del suelo.

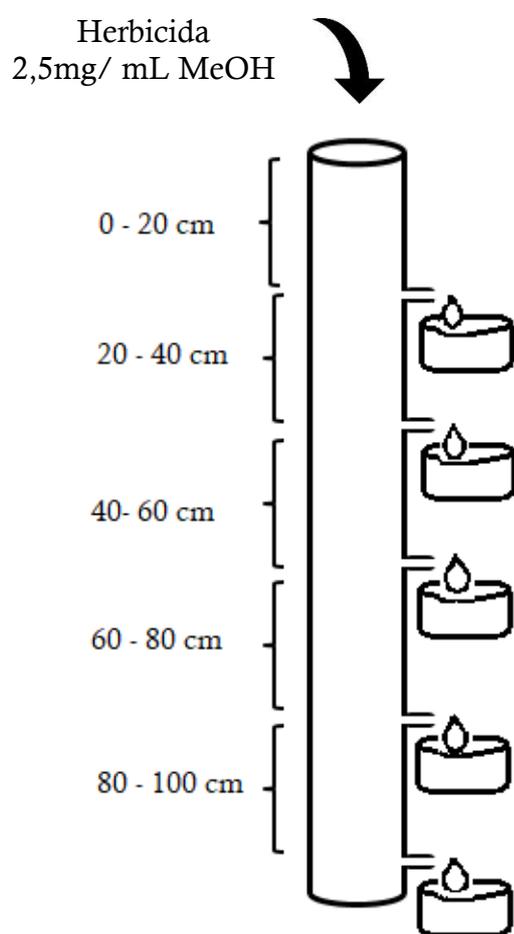


Figura 1. Columnas de suelo empaquetadas manualmente utilizadas en el estudio de lixiviación.

En la parte superior de las columnas se aplicó 2,5 mg de 2,4-D disuelto en 1 mL de metanol y 2,5 mg de MCPA disuelto en 1 mL de metanol, respectivamente. Las soluciones de herbicidas se prepararon en MeOH para

asegurar la completa disolución de los mismos. Una vez evaporado el metanol, se pasó solución de CaCl_2 0,01M a través de las columnas de suelo bajo condiciones de flujo saturado con una bomba peristáltica GilsonMiniplus 3 (Gilson, Inc., Middleton, WI, USA) y una velocidad de flujo de 1 mL min^{-1} . Se recogieron fracciones de cada horizonte, por separado, del lixiviado (15 mL) con un colector. El ensayo se siguió durante 5 semanas para el 2,4-D y 8 semanas para el MCPA. Cada experimento se llevó a cabo por cuadruplicado.

Después de la lixiviación de los pesticidas, las columnas se cortaron en cinco segmentos, respetando cada horizonte. Para determinar la concentración de pesticida remanente en cada segmento de suelo, se tomó 1 g de suelo (por triplicado) para realizar la desorción del herbicida y posteriormente se llevó a cabo la extracción por SPE, eluyendo con 1 mL de mezcla para cuantificar por HPLC.

4.3. Resultados y discusión

Este tipo de experimentos es de gran relevancia, ya que se encuentran directamente relacionados con el importante impacto ambiental que pueden provocar estos compuestos, los cuales pueden llegar a contaminar las aguas subterráneas.

Se han realizado estudios de movilidad para evaluar el riesgo de lixiviación de los herbicidas estudiados y los factores de los que depende.

4.3.1. Curvas de elución

Las curvas de elución son representaciones gráficas de la cantidad de herbicida eluido frente al tiempo. El punto de rotura o tiempo de poro, es el momento en el que se detecta la mayor concentración de herbicida en el lixiviado

En la Figura 2 se observa las curvas de elución obtenidas para el 2,4-D y MCPA para ambos suelos en la profundidad 0-20 cm.

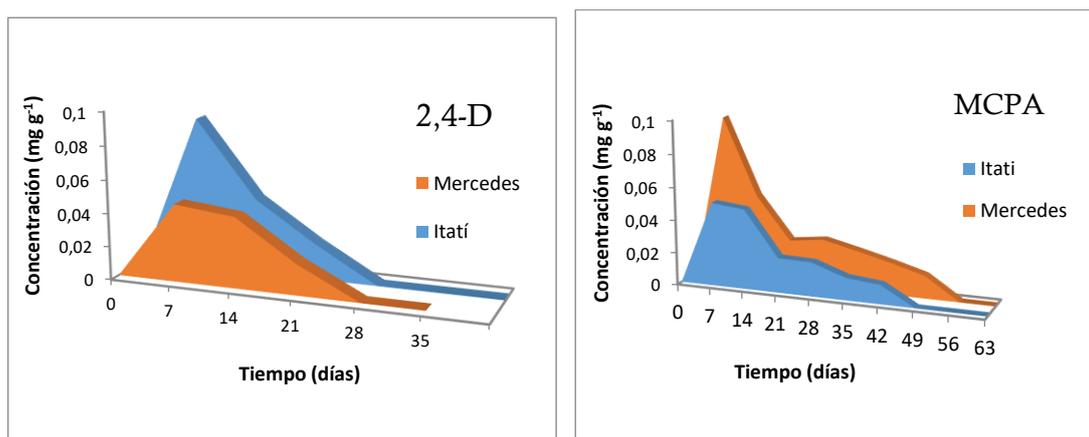


Figura 2. Curva de elución del 2,4-D y MCPA en el perfil 0-20 cm.

Las curvas de elución de los pesticidas en general son asimétricas con colas de elución cortas o largas lo que es indicativo de una interacción de los pesticidas con la materia orgánica. Esta asimetría se ha atribuido a que no se alcanza el equilibrio en la adsorción, debido a las interacciones (dependientes del tiempo) entre el plaguicida y el suelo (Marín-Benito *et al*, 2013).

En la Figura 2 se puede observar que el 2,4-D presenta asimetría, desplazada hacia la derecha, y con un solo punto de quiebre, el mismo comportamiento presenta el MCPA, a excepción que presenta dos puntos de quiebre. Esta forma de la curva de elución es indicativa de un fenómeno de

transporte en condiciones de no equilibrio (Socías-Viciano *et al.*, 1999). Las demás profundidades tienen las mismas formas, que pueden observarse en la Figura 2.

Ahora bien de la realización del balance de masa, la tasa de recuperación de 2,4-D es para el suelo Itatí alcanzando el 40%, mientras que el MCPA arrojó un valor de 49 % para el mismo suelo, estos bajos valores de recuperación indican que ocurren fenómenos de degradación o de adsorción (Cabrera *et al.*, 2011). Con respecto al suelo de Mercedes el 2,4-D presentó un 29 % de recuperación y el MCPA llegó al 62%, esto nos induce a pensar que si bien en las condiciones de estudio de no inundación presenta rápida lixiviación, ocurren simultáneamente fenómenos de degradación y /o adsorción (Gold *et al.*, 1988).

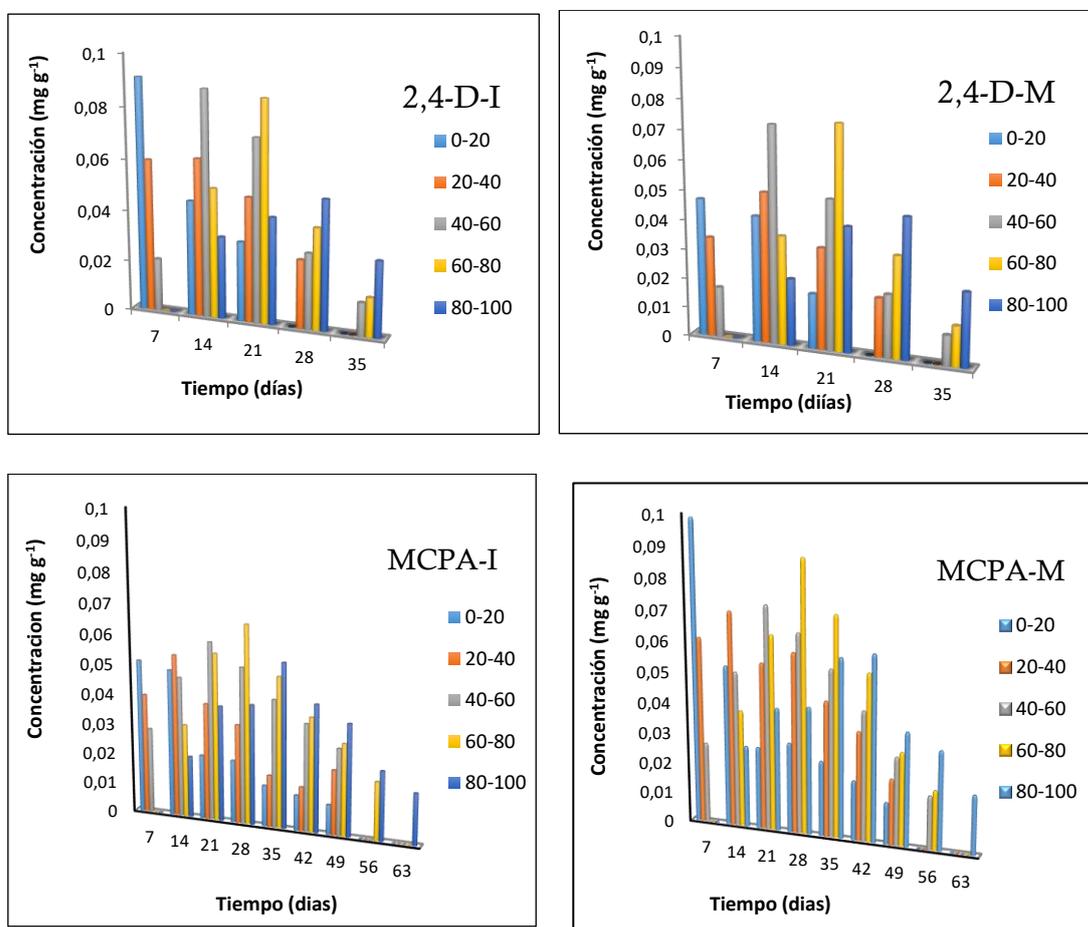


Figura 3. Comportamiento del 2,4-D y MCPA en los diferentes perfiles del suelo de Itatí y Mercedes a lo largo del tiempo.

En la figura 3 puede observarse como en los diferentes perfiles, para ambos herbicidas, se van corriendo los máximos de rotura y como el MCPA tiene más de un máximo.

En el lixiviado del 2,4-D en suelo de I se encuentra mayor concentración de en los primeros días en comparación con el lixiviado del suelo M, dado que se presenta menor adsorción por parte del herbicida. Al pasar el tiempo, debido la reversibilidad de la adsorción, aumenta la concentración del 2,4-D en el lixiviado. En cambio en el lixiviado del MCPA en el suelo M se encuentra en los primeros días una mayor concentración debido a que presenta menor adsorción que en el suelo I.

Por otra parte también se debe tener en cuenta que la presencia de un alto porcentaje de arcillas en estos suelos disminuye el potencial de lixiviación porque aumentan la adsorción y posterior degradación del herbicida (Ismail *et al.*, 2001). Por eso es importante evaluar cuál es el impacto de otros parámetros de destino ambiental como la adsorción y degradación, que tienen una influencia negativa en la lixiviación.

La falta de recuperación del 2,4-D y MCPA en las condiciones del ensayo en el suelo, indica que existe una fuerte degradación del herbicida durante el proceso de infiltración. En ensayos realizados en diferentes muestras de suelo el intervalo en días de degradación de 2,4-D es 2,6 días para un suelo franco arcilloarenoso (Kah, 2007) - 35,9 días para un suelo franco arenoso (Cheah *et al.*, 2009). Los valores reportados para MCPA varían entre 45-54 días para suelos arcillosos (Loos *et. al.*, 1979). Otros autores han demostrado que el proceso de degradación es el más importante de los dos en condiciones anaerobias debido a la alta afinidad de ciertos microorganismos a utilizar y metabolizar los herbicidas fenoxiacéticos (Zabaloy *et al.*, 2008).

4.3.2. Índices para determinar el poder de lixiviación de los herbicidas

4.3.2.1. Índice que solo depende de características del herbicida

4.3.2.1.1. Índice de GUS

En la Tabla 1 se muestran los valores de los índices de GUS para cada suelo y herbicida teniendo en cuenta las propiedades ambientales, contenido de

carbono orgánico (K_{oc}) y la vida media de los herbicidas ($t_{1/2}$), obtenidos a partir de los experimentos de adsorción (sección 3) y degradación (sección 5) para cada uno de los suelos.

Tabla 1. Índice de GUS.

Suelo Herbicida	Itatí	Mercedes
2,4-D	3,05	2,06
MCPA	2,93	3,36

De los valores de la tabla se deduce que el ambos herbicidas presentan similar comportamiento, el 2,4-D en suelo de Itatí tiene un GUS $>2,8$ lo que estaría indicando que es lixiviable, por el contrario para Mercedes se encuentra comprendido entre 1,8 y 2,8 lo que indicaría que son potencialmente lixiviables. El MCPA, en cambio, tiene índices mayores a 2,8 en ambos suelos por lo cual es lixiviable.

4.3.2.1.2 Índice de Lixiviación y Potencial de lixiviación

En la Tabla 2 se dan los valores del índice de lixiviación y del potencial de lixiviación. Estos parámetros que nos permiten caracterizar mejor el fenómeno se encuentran definidos en la sección 1.3.3.1.2.

Tabla 2. Índice de Lixiviación (LI) y Potencial de lixiviación (LP).

Suelo Herbicida	Índice	Itatí	Mercedes
2,4-D	LI	$5,12 \cdot 10^6$	$4,35 \cdot 10^6$
	LP	$1,50 \cdot 10^6$	$1,50 \cdot 10^6$
MCPA	LI	$2,43 \cdot 10^7$	$2,36 \cdot 10^7$
	LP	$4,35 \cdot 10^6$	$3,26 \cdot 10^6$

Ambos índices permiten ordenar los plaguicidas conforme a su potencial de percolado hacia el acuífero. El rango de variación de estos índices de tamizado

es $0 \leq LP$ ó $LI \leq \infty$. Según los resultados obtenidos en ambos suelos sería MCPA > 2,4-D.

4.3.2.2. Índice que dependen de características del herbicida y del suelo

4.3.2.2.1. Factor de retardo

El término R_F es el factor de retardo, el cual indica la movilidad relativa de un plaguicida que lixivias a través del suelo como consecuencia de la adsorción y la partición entre las fases sólidas y líquidas. Para productos no volátiles R_F se define como

$$R_F = 1 + (\rho_d f_{oc} K_{oc}) / (\theta_{cc}) \quad (2)$$

Donde ρ_d ($Mg\ m^{-3}$) es la densidad aparente del suelo, f_{oc} (%) es la fracción de carbono orgánico, K_{oc} ($L\ kg^{-1}$) es el coeficiente de partición en carbono orgánico. Este parámetros nos permite caracterizar la sustancia según Bernard *et al.* (2005) en: Muy móvil ($R_f = 1$), Móvil ($1 > R_f > 2$), Moderadamente móvil ($2 > R_f > 3$), Moderadamente Inmóvil ($3 > R_f > 10$) e Inmóvil ($R_f > 10$).

En la tabla 3 se presentan los valores de R_F calculados para los herbicidas estudiados. Los mismos se determinaron a 25 °C

Tabla 3. Factores de Retardo (R_f) para los herbicidas estudiados.

	Suelo	Itatí	Mercedes
Herbicida			
2,4-D		1,108	1,635
MCPA		1,122	1,935

Los índices GUS y R_f (Tabla 1 y 3) fueron calculados para los suelos de Itatí y Mercedes, considerando los valores del coeficiente de partición en adsorción normalizado por el contenido de carbono orgánico (K_{oc}) y la vida media de los herbicidas, obtenidos a partir de los experimentos de adsorción (sección 3) y degradación (sección 5) para cada uno de los suelos.

Los valores obtenidos para el factor de retardo para ambos compuestos en ambos suelos son similares. Estos parámetros nos permiten predecir el comportamiento de los herbicidas una vez que hacen contacto con la barrera

natural del suelo. Ambos parámetros nos están indicando que los herbicidas producto de estudio son móviles en los suelos estudiados.

4.4. Conclusiones

Realizados los ensayos de lixiviación en los suelos de Itatí y Mercedes, se obtuvieron porcentajes de recuperación del 40% y 29% para el 2,4-D y de 49% y 62% para el MCPA, respectivamente.

Los herbicidas estudiados no tuvieron el mismo comportamiento en las condiciones ensayadas. Por un lado, el 2,4-D presentó mayor movilidad en el suelo de Itatí con respecto al suelo de Mercedes, mientras que el MCPA presentó un comportamiento opuesto. Estos resultados estarían indicando que la movilidad de los herbicidas en el suelo dependería de características estructurales propias y no de las propiedades del suelo.

La falta de recuperación del 2,4-D y MCPA en las condiciones del ensayo en los suelos, indica que existe una fuerte degradación de los herbicidas durante el proceso de infiltración.

4.5. Bibliografía

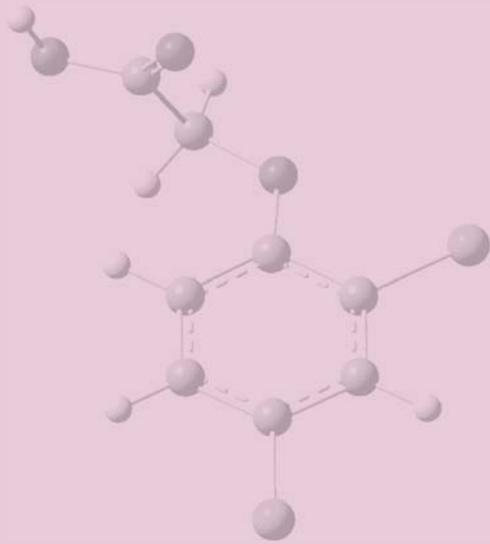
- Alcalá, M. C. G. (2007). *La contaminación de suelos y aguas: su prevención con nuevas sustancias naturales* (Vol. 74). Universidad de Sevilla.
- Bruna González, F. (2010). Aplicación de hidrotalcitas como adsorbentes para la reducción de la contaminación por plaguicidas de aguas y suelos
- Bernard, H., Chabaliér, P. F., Chopart, J. L., Legube, B., & Vauclin, M. (2005). Assessment of herbicide leaching risk in two tropical soils of Reunion Island (France). *Journal of environmental quality*, 34(2), 534-543.
- Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K. A., Celis, R., Hermosín, M. C., Cornejo, J., & Koskinen, W. C. (2011). Comparative sorption and leaching study of the herbicides fluometuron and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in a soil amended with biochars and other sorbents. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(23), 12550-12560.
- Carbonell Barrachina, Á. A. (1995). Estudio de la dinámica en el suelo y del comportamiento agroquímico del metaarsenito como fungicida.
- Cheah, U. B., Kirkwood, R. C., & Lum, K. Y. (1998). Degradation of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(3), 1217-1223.
- Christiansen, J. S., Thorsen, M., Clausen, T., Hansen, S., & Refsgaard, J. C. (2004). Modelling of macropore flow and transport processes at catchment scale. *Journal of hydrology*, 299(1-2), 136-158.
- del Toro, M. (2014). Aplicación y Manejo de plaguicidas. Objetivos y eficacia de los tratamientos fitosanitarios.
- Dubus I. G., Barriuso E., y Calvet R., (2001). Sorption of weak organic acids in soils: Clofencet, 2,4-D and salicylic acid. *Chemosphere*, 45(6-7), 767-774.
- Enell, A., Reichenberg, F., Ewald, G., & Warfvinge, P. (2005). Desorption kinetics studies on PAH-contaminated soil under varying temperatures. *Chemosphere*, 61(10), 1529-1538.
- Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Flores, P., Vela, N., & Navarro, S. (2015). Use of different organic wastes as strategy to mitigate the leaching potential of phenylurea herbicides through the soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(6), 4336-4349.

- Gold, A. J., Morton, T. G., Sullivan, W. M., & McClory, J. (1988). Leaching of 2, 4-D and dicamba from home lawns. *Water, Air, and Soil Pollution*, 37(1-2), 121-129.
- Graber, E. R., Dror, I., Bercovich, F. C., & Rosner, M. (2001). Enhanced transport of pesticides in a field trial with treated sewage sludge. *Chemosphere*, 44(4), 805-811.
- Green, R. E., & Karickhoff, S. W. (1990). Sorption estimates for modeling. *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*. 79-101.
- Gupta, M., Garg, N. K., Joshi, H., & Sharma, M. P. (2012). Persistence and mobility of 2, 4-D in unsaturated soil zone under winter wheat crop in sub-tropical region of India. *Agriculture, ecosystems & environment*, 146(1), 60-72.
- Gustafson, D. I. (1989). Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental toxicology and chemistry*, 8(4), 339-357.
- Ibañez, J. J. (2007). El complejo de cambio o complejo adsorbente de los suelos. línea, En: Un universo invisible bajo nuestros pies. *Suelos y la vida*, 30.
- Ismail, B. S., Sameni, M., & Halimah, M. (2009). Adsorption, desorption and mobility of 2, 4-D in two Malaysian agricultural soils. *Asian Journal of Agricultural Research*, 3(3), 67-77.
- Jones, D. L., & Brassington, D. S. (1998). Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. *European Journal of Soil Science*, 49(3), 447-455.
- Kah, M., Beulke, S., & Brown, C. D. (2007). Factors influencing degradation of pesticides in soil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(11), 4487-4492.
- Kearney, P. C., Shelton, D. R., & Koskinen, W. C. (1997). Soil chemistry of pesticides. *Encyclopedia of Agrochemicals*.
- Klaus, J., Zehe, E., Elsner, M., Palm, J., Schneider, D., Schröder, B. & West, S. (2014). Controls of event-based pesticide leaching in natural soils: A systematic study based on replicated field scale irrigation experiments. *Journal of hydrology*, 512, 528-539.
- Larsbo, M., Lofstrand, E., de Veer, D. V. A., & Ulén, B. (2013). Pesticide leaching from two Swedish topsoils of contrasting texture amended with biochar. *Journal of contaminant hydrology*, 147, 73-81.

- Loos, M. A., Schlosser, I. F., & Mapham, W. R. (1979). Phenoxy herbicide degradation in soils: quantitative studies of 2, 4-D and MCPA-degrading microbial populations. *Soil biology and biochemistry*, 11 (4), 377-385.
- Morillo, E., Pérez-Martínez, J. I., & Ginés, J. M. (2001). Leaching of 2, 4-D from a soil in the presence of β -cyclodextrin: laboratory columns experiments. *Chemosphere*, 44(5), 1065-1069.
- Mudhoo, A., & Garg, V. K. (2011). Sorption, transport and transformation of atrazine in soils, minerals and composts: a review. *Pedosphere*, 21(1), 11-25.
- Navarro García, S., & Barba Navarro, A. (1995). *Comportamiento de los plaguicidas en el medio ambiente*. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Madrid (España).
- Ojeda, M. R. (2010). *Adsorción, persistencia y movilidad de compuestos orgánicos polares contaminantes de suelos*. Universidad de Sevilla.
- Payes Hernández, J. E. (2014). Evaluación del riesgo de contaminación por plomo en agua subterránea en el cantón Sitio del Niño, municipio de San Juan Opico (Doctoral dissertation, Universidad de El Salvador).
- Rodríguez, M. G. J. (2015). *Aplicación de enmiendas orgánicas y biochars derivados de la industria oleícola en el cultivo del arroz: influencia en la dinámica de plaguicidas y en propiedades agronómicas* (Doctoral dissertation, Universidad de Sevilla).
- Singhal, J. P., & Bansal, V. (1978). Studies of the mobility of pesticides by soil thin layer chromatography. *Soil Science*, 126(6), 360-363.
- Socias-Viciano, M. M., Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M., González-Pradas, E., & Flores-Céspedes, F. (1999). Sorption and leaching of atrazine and MCPA in natural and peat-amended calcareous soils from Spain. *Journal of agricultural and food chemistry*, 47(3), 1236-1241.
- Stoorvogel, J. J., Jaramillo, R., Merino, R., & Kosten, S. (2003). Plaguicidas en el medio ambiente. In *Los Plaguicidas. Impactos en producción, salud y medio ambiente en Carchi, Ecuador* (pp. 49-69). Centro Internacional de la Papa.
- Tanji, K., & Valoppi, L. (1989). Groundwater contamination by trace elements. *Agriculture, ecosystems & environment*, 26(3-4), 229-274.
- Van Genuchten, M. T., Davidson, J. M., & Wierenga, P. J. (1974). An Evaluation of Kinetic and Equilibrium Equations for the Prediction of Pesticide

-
- Movement through Porous Media 1. *Soil Science Society of America Journal*, 38(1), 29-35.
- Velasco, J. A., & Volke Sepúlveda, T. L. (2003). El composteo: una alternativa tecnológica para la biorremediación de suelos en México. *Gaceta Ecológica*, (66).
- Vencill, W. K., editor. (2002). *Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America*, 8th ed. Lawrence, KSWSSA. 235–237.
- Zabaloy, M. C., Garland, J. L., & Gómez, M. A. (2008). An integrated approach to evaluate the impacts of the herbicides glyphosate, 2, 4-D and metsulfuron-methyl on soil microbial communities in the Pampas region, Argentina. *Applied Soil Ecology*, 40(1), 1-12.

Degradación



5. Degradación

Como en la mayoría de las regiones del mundo, la agricultura en nuestra provincia (Corrientes) depende de la aplicación de plaguicidas para promover el rendimiento de los cultivos de arroz. La aplicación de los plaguicidas puede comprometer la calidad del suelo y del agua, con posibles consecuencias para la salud de los consumidores humanos. El uso excesivo de plaguicidas se puede exacerbar por el clima semiárido y por los suelos que generalmente son pobres en materia orgánica. Los bajos contenidos de humedad del suelo en épocas de mucho calor pueden conducir a menores tasas de degradación de los plaguicidas (García-Valcárcel & Tadeo, 1999). Además, las lluvias ocasionales, junto con una baja capacidad inherente de fijación de los suelos para los compuestos orgánicos, pueden conducir a una rápida pérdida de plaguicidas de los suelos durante los episodios de precipitación, resultando en contaminación de las aguas superficiales y subterráneas que pueden ser fuentes de agua potable.

Los plaguicidas alcanzan la superficie y las aguas subterráneas como resultado de la escorrentía y la lixiviación. Estas pérdidas son atenuadas por la sorción, ya que la degradación, el transporte y la actividad biológica de los plaguicidas están fuertemente influenciados por la adsorción por los constituyentes del suelo, en particular la materia orgánica (Chiou, 1989; Cox *et al.*, 2001).

La adsorción y la degradación son dos procesos clave que controlan el destino y el transporte de plaguicidas en el medio ambiente. La adsorción es clave para controlar el transporte advectivo-dispersivo de los pesticidas, la degradación y la bioacumulación (Calvet, 1989). La adsorción de cualquier compuesto orgánico dentro de un suelo se cuantifica más convenientemente como un coeficiente de distribución sólido-líquido (K_d) que expresa la relación entre las concentraciones de contaminantes en las fases sólida y líquida en equilibrio. Sin embargo, la adsorción es un proceso dependiente del tiempo que a menudo se desarrolla rápidamente a corto plazo (minutos a horas), pero que puede requerir períodos relativamente largos para alcanzar el equilibrio (Pignatello, 1998)

A medida que los tiempos de contacto entre el suelo y el producto químico aumentan, se espera que la fracción móvil o extraíble disminuya a medida que aumenta la fracción que está unida (Boivin *et al.*, 2005; Mordaunt *et al.*, 2005). Así, el envejecimiento de los plaguicidas tiene un efecto sobre la adsorción-desorción y,

por tanto, de la movilidad y biodisponibilidad de los plaguicidas en los suelos. Se sabe que el envejecimiento es uno de los factores más importantes que rigen el destino y el transporte de plaguicidas en los suelos (Sharer *et al.*, 2003, Walker *et al.*, 2005).

Sin embargo, incluso a corto plazo, la adsorción influye en la lixiviación y la biodisponibilidad de los pesticidas y debe tenerse en cuenta al predecir el transporte de plaguicidas. De manera similar, la desorción de los plaguicidas es también importante, ya que determina la velocidad de liberación y la movilidad potencial de los plaguicidas en los suelos (Huang *et al.*, 1998).

5.1. Cinética de degradación. Ecuación de velocidad

Las reacciones de degradación de los plaguicidas pueden seguir cinéticas de distintos órdenes. De forma general siguen una cinética de primer orden, es decir la velocidad de desaparición del herbicida es proporcional a la concentración del mismo elevado a un exponente (Daley & O'Malley, 1974).

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^n \quad (1)$$

Separando variables, considerando $n=1$ e integrando la ecuación 1, se obtiene:

$$\ln C = \ln C_0 - k \cdot t \quad (2)$$

donde C (mg L^{-1}) es la concentración del herbicida a tiempo t (días), C_0 (mg L^{-1}) es la concentración inicial y k (días^{-1}) es la constante de degradación.

Una gráfica de logaritmo natural de la concentración en función del tiempo da una recta, cuya pendiente, da la constante de velocidad de degradación (k) y esta se puede relacionar con el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) que indica la estabilidad del compuesto a través del tiempo, según la ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3)$$

Se entiende por vida media ($t_{1/2}$) de un herbicida el tiempo que transcurre hasta que la concentración del mismo se reduce a la mitad de la inicial, es decir $C_0/2$.

5.2. Efecto de la temperatura

La temperatura actúa de manera tal que un aumento de la misma acelera las reacciones, es decir aumentan los procesos degradativos de cualquier plaguicida. El efecto de la temperatura esta descrito por la ecuación de Arrhenius.

$$k = A \cdot e^{-E_a/R.T} \quad (4)$$

donde k es la constante de degradación del herbicida, E_a es la energía de activación (kJ mol^{-1}), R es la constante universal de los gases ($8,394 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta (K) y A es el factor preexponencial.

Con las ecuaciones 3 y 4, se puede calcular el efecto de la temperatura en la vida media del herbicida, quedando:

$$\frac{\ln 2}{t_{1/2}} = A \cdot e^{-E_a/R.T} \rightarrow \frac{0,693}{t_{1/2}} = A \cdot e^{-E_a/R.T}$$

Reordenando y aplicando logaritmo, obtenemos la siguiente expresión:

$$\ln t_{1/2} = \ln 0,693 - \ln A + \frac{E_a}{R.T} \quad (5)$$

De la pendiente se obtiene la energía de activación y de la ordenada el factor preexponencial. Se dice que cuanto mayor es la energía de activación, mayor es la dependencia de la temperatura en la degradación de un herbicida.

Otra ecuación que mide el efecto de la temperatura es la ecuación de Eyring, que da los parámetros cinéticos de entalpía de activación y entropía de activación.

$$k = \frac{k_B}{h} \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{R.T}\right) \quad (6)$$

Introduciendo la ecuación 3 en la 6 y linealizando se obtiene:

$$\ln T \cdot t_{1/2} = \ln 0,693 - \ln \frac{k_B}{h} - \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \frac{\Delta H^\ddagger}{R T} \quad (7)$$

donde R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T (K) la temperatura absoluta, k_B la constante de Boltzman ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), h la constante de Planck ($6,628 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$), ΔH^\ddagger la entalpía de activación (kJ mol^{-1}) y ΔS^\ddagger la entropía de activación ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Al igual que un aumento de la energía de activación, un aumento de la entalpía de activación, dirá la dependencia de la degradación del herbicida con la temperatura.

5.3. Efecto de la humedad

Cuando la humedad es más elevada, mayor es la degradación. Walker en 1974, propuso una relación empírica para explicar la dependencia de la humedad en el tiempo de vida media de un agroquímico. La expresión matemática es la siguiente:

$$t_{1/2} = Z \cdot M^{-L} \quad (8)$$

donde ($t_{1/2}$) es la vida media, Z y L son constantes y M es el contenido de humedad.

Operando la ecuación 8, obtenemos la expresión de una recta:

$$\ln t_{1/2} = \ln Z - L \cdot \ln M \quad (10)$$

La pendiente nos da el valor de L y la ordenada al origen da $\ln Z$. El valor de Z mide la dependencia de la degradación con la humedad.

5.3. Metodología

Los ensayos de degradación de los herbicidas 2,4-D y MCPA se realizaron tratando la capa superficial de los suelos I y M (0-20 cm) con las correspondientes disoluciones acuosas de los compuestos a estudiar. El tratamiento se realizó distribuyendo el suelo uniformemente en una bandeja de plástico (40 x 25 cm) y añadiendo las formulaciones con una pipeta, de manera homogénea, para obtener una concentración final de 1 mg g⁻¹ de 2,4-D y MCPA. Posteriormente se transfirieron a frascos de vidrio tapados y se distribuyeron de acuerdo con el diseño experimental que se presenta en la Tabla 1. Los ensayos de degradación se siguieron en anaerobiosis.

Influencia de la temperatura. El estudio de la influencia de la temperatura en la degradación de los compuestos investigados se realizó mediante los tratamientos en los que el suelo tenía el mismo contenido de humedad. Se trabajó a 3 temperaturas (5 °C, 25 °C y 45°C).

Tabla 1. Diseño experimental de la influencia de la temperatura en la degradación del 2,4-D y MCPA.

Tratamiento	% Humedad	Temperatura
1	10	5
2	10	25
3	10	45
4	40	5
5	40	25
6	40	45

Influencia de la humedad. La degradación se realizó mediante los tratamientos en los que los suelos se encontraban a la misma temperatura. Se trabajó a 5 condiciones de humedad (5%, 10%, 15%, 20% y 40%) a la misma temperatura (Tabla 2). Se seleccionó 25 °C como temperatura de trabajo. Durante el ensayo el porcentaje de humedad se mantuvo constante por gravimetría.

Tabla 2. Diseño experimental de la influencia de la temperatura en la degradación del 2,4-D y MCPA.

Tratamiento	% Humedad	Temperatura
1	5	25
2	10	25
3	15	25
4	20	25
5	40	25

Todos los frascos de vidrio correspondientes a las repeticiones de cada tratamiento se colocaron dentro de las estufas a las diferentes temperaturas estudiadas. El seguimiento de la concentración de los herbicidas a lo largo del tiempo se efectuó mediante el análisis de las correspondientes muestras que se tomaron a tiempo cero y aproximadamente cada 48 horas durante 45 días para el 2,4-D y 65 días para el MCPA.

El seguimiento de la concentración de los herbicidas a lo largo del tiempo se efectuó mediante el análisis de las correspondientes muestras siguiendo la técnica de desorción. Cada 48 h se tomó un gramo de suelo para realizar la desorción del herbicida, con 10 mL de CaCl_2 0,01M, agitándose a 25°C por 24 horas, en tubos de fondo cónico para su posterior centrifugado por 15 minutos. Nuevamente se procedió a la remoción y reemplazo del sobrenadante repitiéndose el ciclo tres veces. Asegurando de esta manera que se extraiga la mayor cantidad de herbicida. Finalmente se colectaron las tres fracciones de extracción y se procedió a realizar SPE para la posterior lectura por HPLC.

El ensayo se siguió durante 45 días para el 2,4-D y 65 días para el MCPA.

5.4. Resultado y discusión

5.4.1. Determinación del tiempo de vida media

En la figura 1 y 2, están representadas las cinéticas del 2,4-D y del MCPA a las diferentes temperaturas y porcentajes de humedad, y se puede observar la degradación de los herbicidas a lo largo del tiempo, en ambos suelos.

Se puede comprobar cómo las condiciones de 45°C de temperatura y 40% de humedad del suelo son las que inducen a una degradación más rápida del fitosanitario, siendo las más lentas aquellos tratamientos en los cuales la humedad del suelo era más baja.

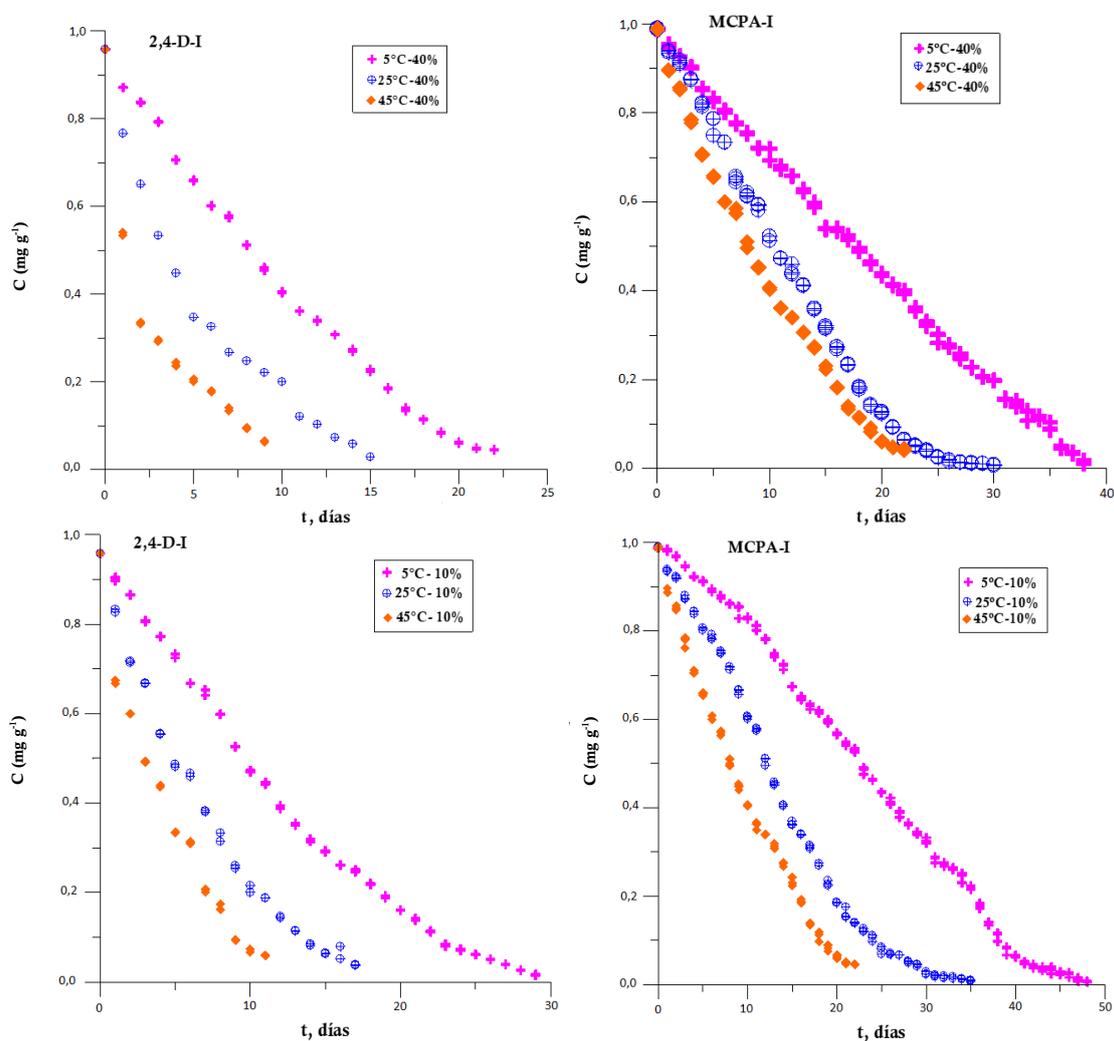


Figura 4. Degradación de los herbicidas 2,4-D y MCPA a diferentes condiciones de humedad y temperatura. Suelo I.

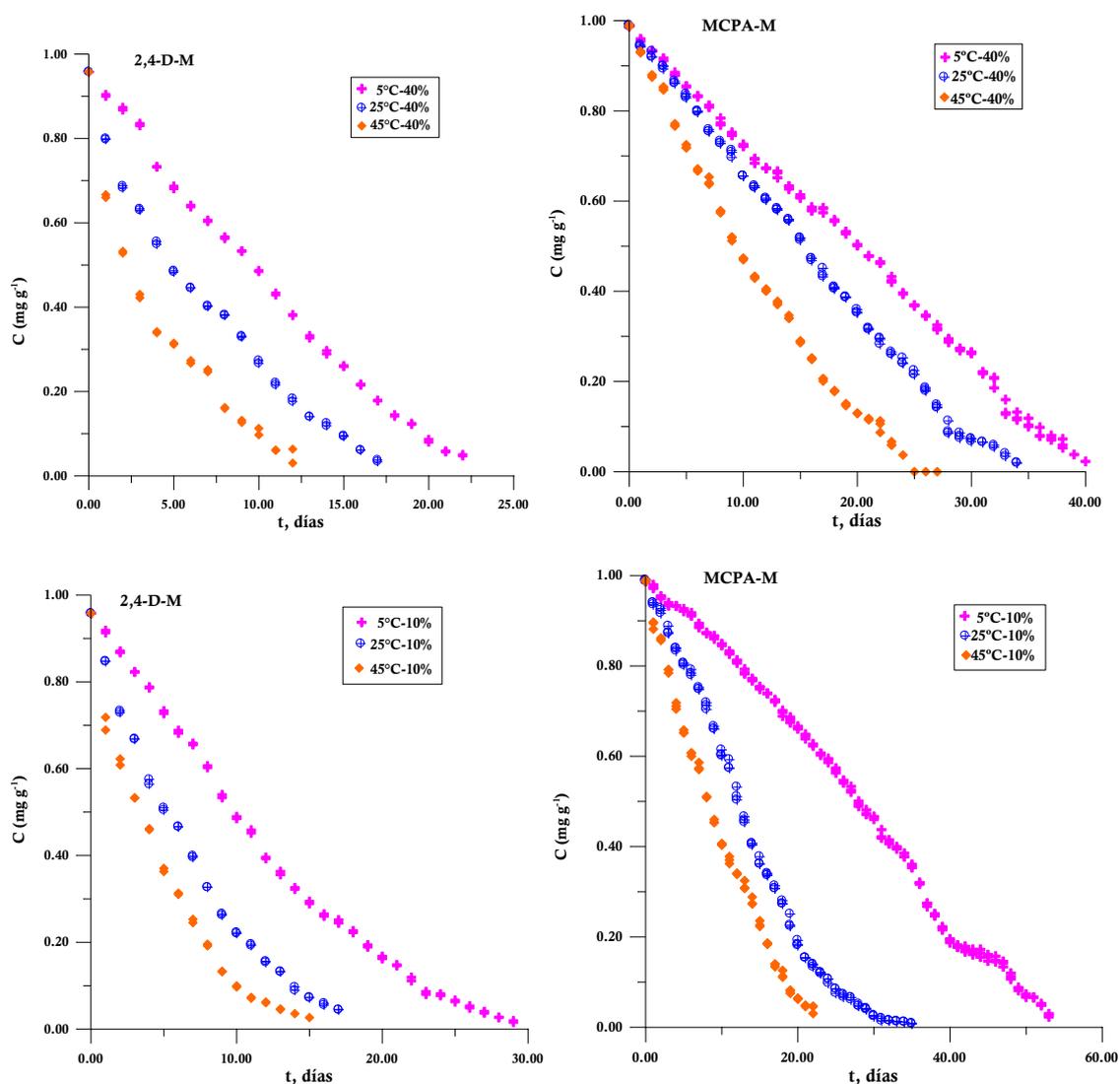


Figura 5. Degradación de los herbicidas 2,4-D y MCPA a diferentes condiciones de humedad y temperatura. Suelo M.

Al observar las figuras se puede decir que el MCPA persiste en ambos suelos más tiempo que el 2,4-D, con lo cual el 2,4-D se degrada más rápidamente, lo que se confirma con los menores tiempos de vida media dados en la Tabla 3.

Los tiempos de vida media para el 2,4-D son de 5,06 y 5,34 días para la temperatura de 5°C y 40% de humedad para el suelo I y M respectivamente, valores que confirman la importancia de la degradación en los procesos de destino ambiental bajo condiciones anaerobias y que explica los bajos porcentajes de recuperación en las columnas (Estrella *et al.*, 1993).

Para el MCPA los tiempos de vida media a la temperatura de 5°C y 40% de humedad para el suelo I y M respectivamente, son de 11,35 y 16,96 días, tiempos más prolongados que los encontrados para el 2,4-D. Estos valores vuelven

a confirmar la importancia de la degradación en los procesos de destino ambiental bajo condiciones anaerobias y que explica los bajos porcentajes de recuperación en las columnas.

Viendo los valores de los tiempos de vida media para ambos suelos en condiciones de saturación, se confirma que es más importante la degradación que la lixiviación en estos tipos de suelo, ya que en el momento en que los herbicidas llegan a la matriz se degradan rápidamente, disminuyendo la disponibilidad de moléculas que se pueden mover a lo largo de la columna (Huerta Campos, 2014).

Teniendo en cuenta lo estudiado por varios autores (Walker & Newman, 1956; Smith & Lafond, 1990; Laine & Jørgensen, 1997; Lee et. al., 1998; Crespín *et al.*, 2001; Bernilla, 2010) se pudo inferir que la degradación biótica es la principal responsable de la disminución de la concentración de los herbicidas estudiados en función del avance del tiempo. El mecanismo de degradación que siguen estos compuestos por acción de los microorganismos del suelo (especialmente en condiciones cálidas y húmedas), en una primera etapa nos lleva a la formación de 2,4-diclorofenol y 4-cloro-2-metilfenol para 2,4-D y MCPA, respectivamente, hasta llegar a formas inofensivas en última instancia (Crespín *et al.*, 2001).

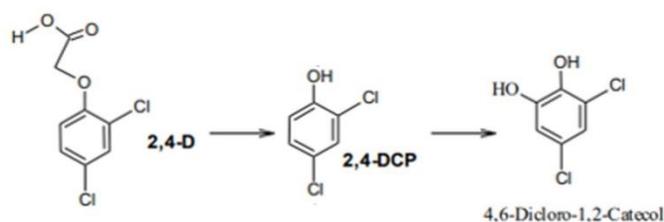


Figura 6. Mecanismo de descomposición del 2,4-D. El MCPA seguiría un mecanismo similar. Fuente: Vencill W.K., 2002

En la figura 7, se representa la relación entre el logaritmo natural de la concentración de herbicida remanente en función del tiempo y se pueden ver las tendencias de cada tratamiento, ajustándose a la ecuación de primer orden, para ambos herbicidas en el suelo I y M. Como se ha dicho anteriormente, la pendiente de dichas rectas es la constante de degradación del herbicida en cada condición de humedad y temperatura. Con la ecuación (5) se puede calcular la vida media de dicho producto para cada condición. Un resumen de las vidas medias de los dos

herbicidas estudiados para cada condición de temperatura y humedad del suelo puede verse en la Tabla 3.

Del análisis cinético de los datos obtenidos y según lo reportado por Mora Ojeda (1992), se infiere que al no presentarse una marcada diferencia en la pendiente de la gráfica de $\ln C_e$ en función del tiempo, la degradación solo se vería influenciada por la descomposición de ambos herbicidas y no por la desorción, siendo la primera la que determina la velocidad de decaimiento en los suelos estudiados

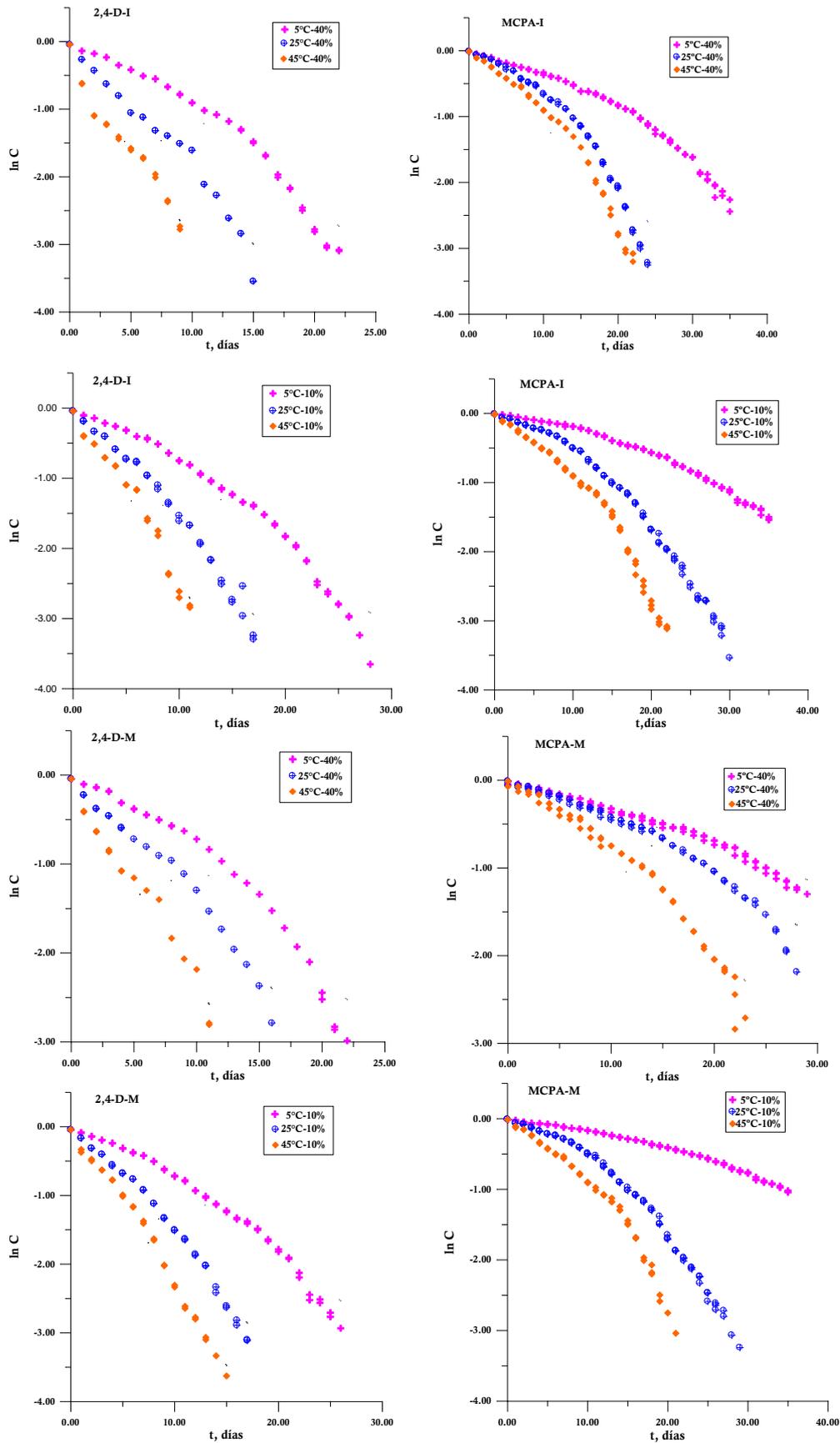


Figura 7. Ajuste de regresión lineal de los diferentes tratamientos a los que fue sometido el suelo con el herbicida 2,4-D y MCPA, en el suelo I y en el suelo M.

Tabla 3. Vida media de los herbicidas 2,4-D y MCPA a distintas condiciones de humedad y temperatura, en ambos suelos.

Condiciones de Incubación	$t_{1/2}$ (días)	
	2,4-D	MCPA
Suelo I		
40%-5°C	5,06	11,35
40%-25°C	3,41	5,6
40%-45°C	2,68	4,92
10%-5°C	5,54	16,30
10%-25°C	3,80	6,30
10%-45°C	2,77	5,04
Suelo M		
40%-5°C	5,34	16,96
40%-25°C	4,16	6,94
40%-45°C	2,88	5,70
10%-5°C	5,58	19,45
10%-25°C	3,91	6,67
10%-45°C	2,92	5,75

Si comparamos los resultados obtenidos para la degradación con los obtenidos para la lixiviación, en ambos herbicidas, podemos concluir que en este estudio ambos fenómenos no tienen una relación lineal. Esto se podría deber al hecho de que el proceso de degradación se estudió en un sistema estático, por el contrario el proceso de lixiviación en uno dinámico. Cabe destacar también, que la lixiviación se llevó a cabo en tubos de 1 metro de profundidad respetando los horizontes del suelo, mientras que la degradación se estudió solamente en la capa arable. Los horizontes más profundos tienen características edáficas propias, diferentes a la capa superficial, en la cual se estudió el proceso de degradación. Esto

nos permite comprender las diferencias encontradas en los tiempos de permanencia de los herbicidas en ambos procesos.

Una vez determinada la vida media de cada herbicida, se procedió a determinar el efecto de la temperatura y la humedad.

5.4.2. Efecto temperatura.

En la figura 8, se observan las rectas de regresión lineal obtenidas, al representar el logaritmo neperiano del tiempo de vida media en función de la inversa de la temperatura en grados Kelvin, de aquellos tratamientos que tienen igual humedad del suelo (40% de la capacidad de campo). La pendiente de la ecuación de la recta obtenida es igual al cociente formado entre la energía de activación y la constante de los gases. La energía de activación nos indicará la influencia de la temperatura en la degradación.

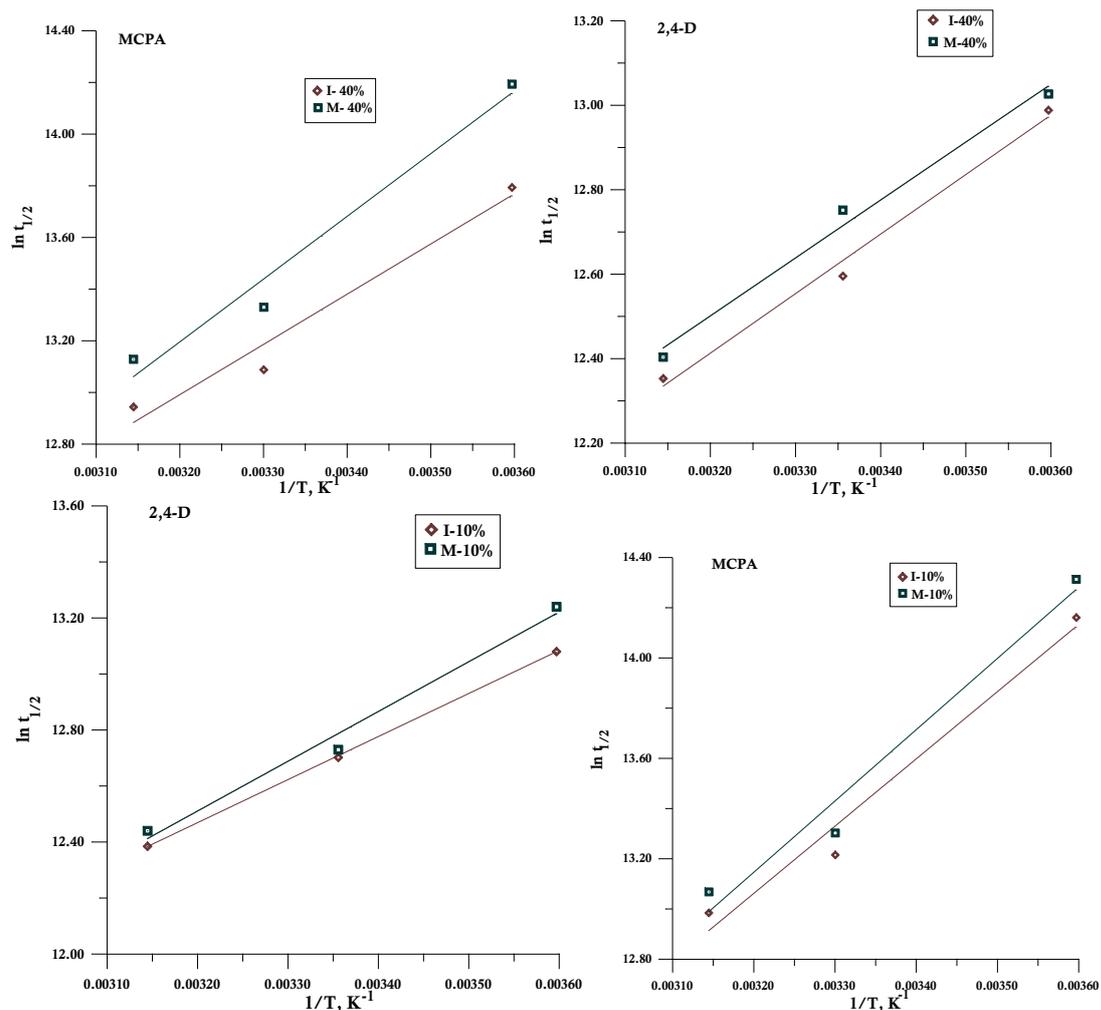


Figura 8. Gráfica de determinación de la energía de activación. Suelo I y M.

En la Figura 9, se representa Eyring, que nos da los valores de entalpía de activación y entropía de activación, parámetros que nos indican algo más sobre el proceso de degradación.

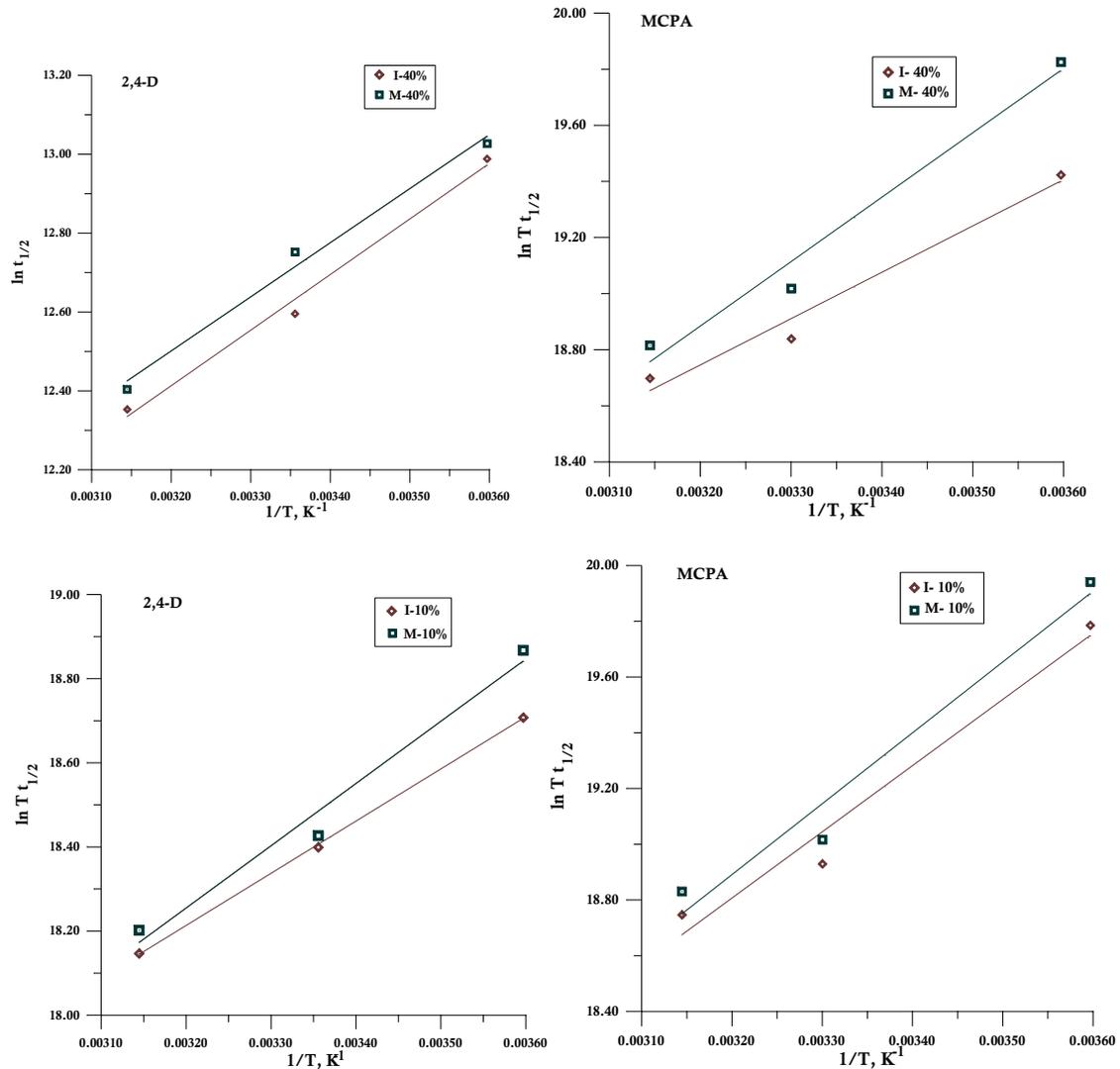


Figura 9. Grafica de la determinación de los parámetros de Eyring.

En la Tabla 4, se presentan los parámetros cinéticos de activación del 2,4-D, MCPA en ambos suelos, obtenidos a partir de los datos experimentales.

Tabla 4. Parámetros cinéticos de activación del 2,4-D, MCPA en ambos suelos

2,4-D				
Suelo	E_a (kJ mol⁻¹)	ΔH[#] (kJ mol⁻¹)	ΔS[#] (J mol⁻¹ K)	ΔG[#] (kJ mol⁻¹)
I-40	11,71	9,24	-321,78	105,13
M-40	11,40	8,93	-323,53	105,34
I-10	12,77	10,30	-318,86	105,32
M-10	14,75	12,29	-312,84	105,51
MCPA				
I-40	16,15	13,72	-312,33	106,79
M-40	20,17	19,08	-296,31	107,38
I-10	22,28	19,73	-293,59	107,21
M-10	23,59	21,12	-289,84	107,49

En la misma se puede observar que los valores de los parámetros cinéticos son menores para ambos herbicidas en el suelo I, esto estaría indicando una mayor degradación en ese suelo, en concordancia con los menores tiempos de vida media encontrada en el mismo. Se puede visualizar también que la humedad no ejerce mucha influencia en la degradación de ambos herbicidas.

5.4.3. Efecto de la humedad

En la figura 9, se representan las ecuaciones de regresión de los 2 herbicidas, que nos permiten calcular las constantes “Z” y “L” que cuantifica el efecto de la humedad en la degradación de los fitosanitarios. Se representa el logaritmo neperiano de la vida media de los herbicidas frente al logaritmo neperiano de la humedad de cada uno de los tratamientos a los que fue sometido el suelo. Las rectas representadas son del tipo $y = -ax + b$, siendo la pendiente de la recta (“a”) igual a la constante “L” y el corte con el eje de ordenadas (“b”) será igual a “ln Z”.

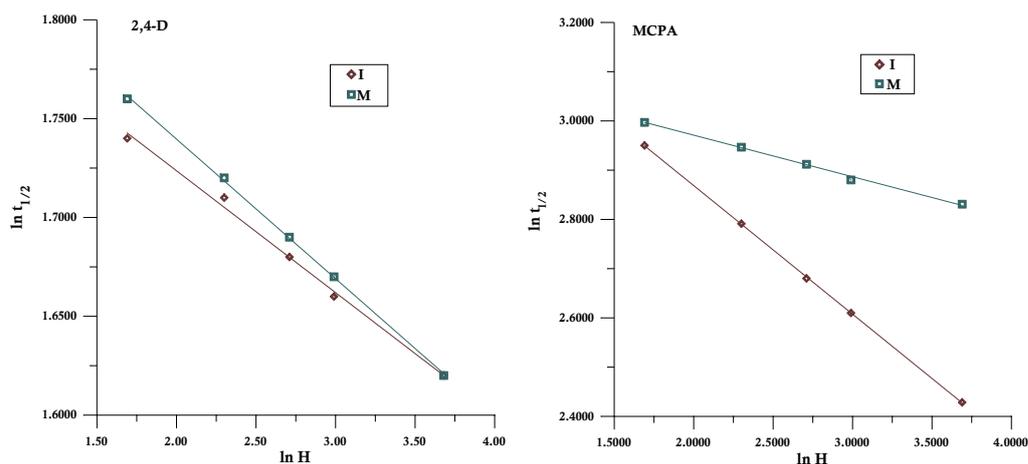


Figura 9. Efecto de la humedad en la degradación de ambos herbicidas en los suelos estudiados.

En la tabla 5, se expone el resumen de las constantes “Z”, “L”, “Ea”, “ $\Delta H^\#$ ” y “ $\Delta S^\#$ ”, halladas en esta experiencia para los dos herbicidas estudiados.

Del análisis de los resultados de la tabla 5, que muestra las constantes que determinan la influencia de la temperatura y la humedad en la degradación de los herbicidas estudiados, se puede observar que las constantes obtenidas tanto de la influencia de la temperatura como de la humedad son bastante similares para ambos herbicidas en cada suelo, de lo que se deduce que el tipo de suelo no afecta significativamente a la degradación. La diferencia radica en la estructura química de cada herbicida que se comporta de forma diferente en cada suelo.

Tabla 5. Resumen de las constantes de cuantificación del efecto de la humedad y temperatura en la degradación de los dos herbicidas, en cada suelo estudiado.

Herbicida	Condición	Z	L	Ea (Kcal mol ⁻¹)	$\Delta H^\#$ (cal mol ⁻¹)	$\Delta S^\#$ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
Suelo I						
2,4-D	40%	6,341	-0,062	2,80±0,92	2,21±0,92	-18,19±1,02
	10%			3,05±0,98	2,46±0,98	-18,85±0,98
MCPA	40%	29,681	-0,261	3,86±0,95	3,28±0,95	-20,45±1,00
	10%			5,33±0,93	4,72±0,93	-24,93±0,98
Suelo M						
2,4-D	40%	6,606	-0,071	2,72±0,94	2,13±0,94	-17,77±0,99
	10%			3,53±0,96	2,94±0,96	-20,33±1,00
MCPA	40%	23,083	-0,084	4,82±0,97	4,56±0,97	-20,28±0,99
	10%			5,64±0,99	5,05±0,99	-25,83±0,98

5.5. Conclusiones

Los dos herbicidas se degradan con bastante rapidez en los suelos, comprobado por los tiempos de vida media encontrados y por los bajos parámetros de activación. En este caso se puede comprobar viendo las vidas medias a diferentes condiciones de humedad y temperatura, que podrían no quedar residuos de estos herbicidas para campañas sucesivas de los cultivos de arroz.

En el caso de ambos herbicidas las vidas medias halladas indican que estos productos se degradan antes de que llegue la siguiente campaña, por lo tanto los peligros de contaminación por persistencia de residuos en el suelo o en las aguas parecen ser mínimos.

En los suelos de cultivo de arroz estudiados predomina como fenómeno de destino ambiental el proceso de degradación los herbicidas 2,4-D y MCPA, siendo éste principalmente de carácter microbiológico, reduciéndose la posibilidad de contaminación de las aguas subterráneas.

5.6. Bibliografía

- Bernilla, M. S. (2010). Degradación de pesticidas por Actinomicetos. *UCV-SCIENTIA*, 2(1), 34-37.
- Boivin, A., Amellal, S., Schiavon, M., & Van Genuchten, M. T. (2005). 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) sorption and degradation dynamics in three agricultural soils. *Environmental Pollution*, 138(1), 92-99.
- Campos, H., & Andrés, J. *Lixiviación en columna de suelo de los herbicidas metsulfurón metilo y 2, 4-d en suelos arroceros de los municipios de Espinal y Prado (Tolima)* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Colombia).
- Calvet, R. (1989). Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental health perspectives*, 83, 145.
- Chiou, C. T. (1989). Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. *Reactions and movement of organic chemicals in soils*, (reactionsandmov), 1-29.
- Cox, L., Cecchi, A., Celis, R., Hermosín, M. D. C., Koskinen, W. C., & Cornejo, J. (2001). Effect of exogenous carbon on movement of simazine and 2, 4-D in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 65(6), 1688-1695.
- Crespín, M. A., Gallego, M., Valcárcel, M., & González, J. L. (2001). Study of the degradation of the herbicides 2, 4-D and MCPA at different depths in contaminated agricultural soil. *Environmental science & technology*, 35(21), 4265-4270.
- Daley, H. O., & O'Malley, R. F. (1974). *Problems in chemistry* (Vol. 3). M. Dekker.
- Estrella, M. R., Brusseau, M. L., Maier, R. S., Pepper, I. L., Wierenga, P. J., & Miller, R. M. (1993). Biodegradation, sorption, and transport of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in saturated and unsaturated soils. *Applied and environmental microbiology*, 59(12), 4266-4273.
- García-Valcárcel, A. I., & Tadeo, J. L. (1999). Influence of soil moisture on sorption and degradation of hexazinone and simazine in soil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 47(9), 3895-3900.
- Huang, W., Yu, H., & Weber Jr, W. J. (1998). Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: 1. A comparative analysis of experimental protocols. *Journal of contaminant hydrology*, 31(1-2), 129-148.

- Laine, M. M., & Jørgensen, K. S. (1997). Effective and safe composting of chlorophenol-contaminated soil in pilot scale. *Environmental science & technology*, 31(2), 371-378.
- Lee, M. R., Lee, R. J., Lin, Y. W., Chen, C. M., & Hwang, B. H. (1998). Gas-phase postderivatization following solid-phase microextraction for determining acidic herbicides in water. *Analytical chemistry*, 70(9), 1963-1968.
- Mora Ojeda, A. (1992). Evolucion del carbonofurano en suelos.
- Mordaunt, C. J., Gevao, B., Jones, K. C., & Semple, K. T. (2005). Formation of non-extractable pesticide residues: observations on compound differences, measurement and regulatory issues. *Environmental Pollution*, 133(1), 25-34.
- Pignatello, J. J. (1998). Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76, 445-467.
- Sharer, M., Park, J. H., Voice, T. C., & Boyd, S. A. (2003). Aging effects on the sorption-desorption characteristics of anthropogenic organic compounds in soil. *Journal of environmental quality*, 32(4), 1385-1392.
- Smith, A. E.; Lafond, G. P. Effects of long-term phenoxyalkanoic acid herbicide field applications on the rate of microbial degradation. In *Enhanced biodegradation of pesticides in the environment*; Racke, K. D., Coats, J. R., Ed.; American Chemical Society: Miami, FL, 1990; Chapter 2.
- Vencill, W. K., editor. (2002). *Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America*, 8th ed. Lawrence, KS: WSSA. 235-237.
- Walker, R. L., & Newman, A. S. (1956). Microbial decomposition of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. *Applied microbiology*, 4(4), 201.
- Walker, A., Rodriguez-Cruz, M. S., & Mitchell, M. J. (2005). Influence of ageing of residues on the availability of herbicides for leaching. *Environmental Pollution*, 133(1), 43-51.

Conclusiones



6. Conclusiones Generales

A continuación se presentan las principales conclusiones obtenidas en el presente trabajo.

El método analítico propuesto para la determinación de residuos de los herbicidas 2,4-D y MCPA en muestras de agua y suelo son lo suficientemente reproducibles y sensibles para cuantificar estos compuestos a nivel de trazas.

El modelo que mejor describe, en general, la cinética de adsorción de los herbicidas en los suelos es el de Pseudo segundo orden. El mecanismo controlante de la velocidad de adsorción es la reacción de adsorción del herbicida en el adsorbente y no la transferencia de masa.

La Isoterma de Freundlich es el modelo que mejor describe la adsorción de los herbicidas estudiados en los suelos. Éstas isotermas son de tipo L, lo que pone de manifiesto una elevada afinidad entre el adsorbente y el adsorbato en la fase inicial de la adsorción, hasta que el sustrato se satura.

El proceso de adsorción-desorción para el 2,4-D en ambos suelos no presenta histéresis, siendo ambos procesos reversibles y presentando el mismo mecanismo.

El proceso de adsorción-desorción para el MCPA en ambos suelos presenta histéresis, es irreversible y tiene diferentes mecanismos.

En los ensayos de lixiviación en los suelos de Itatí y Mercedes, se obtuvieron bajos porcentajes de recuperación de ambos herbicidas.

Los herbicidas estudiados no tuvieron el mismo comportamiento en las condiciones ensayadas. Por un lado, el 2,4-D presentó mayor movilidad en el suelo de Itatí con respecto al suelo de Mercedes, mientras que el MCPA presentó un comportamiento opuesto. Estos resultados estarían indicando que la movilidad de los herbicidas en el suelo dependería de características estructurales propias y no de las propiedades del suelo.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que cuanto mayor es la temperatura y la humedad, mayor es la constante de velocidad de reacción y por tanto hay mayor degradación y menor es el tiempo de vida media.

Del estudio de los tiempos de vida media de estos compuestos se puede deducir que la vida media del 2,4-D es menor que la del MCPA independiente del

tipo de suelo, por lo cual este parámetro depende del tipo de compuesto y no de las características del suelo.

Del estudio de temperatura mediante la ecuación de Arrhenius, se puede deducir que la degradación de ambos herbicidas se ve poco afectada por la temperatura, ya que la energía de activación es baja. No hay una tendencia a que la energía de activación sea mayor en un suelo que en el otro para ambos compuestos, la constante depende solo del tipo de compuesto.

En los suelos de cultivo de arroz estudiados, los herbicidas 2,4-D y MCPA, predomina como fenómeno de destino ambiental el proceso de degradación, principalmente por acción microbiana, reduciéndose la posibilidad de contaminación de las aguas subterráneas.

Anexos



- **Publicaciones Generadas a partir del presente Trabajo de Tesis:**

“Model Isothermal Of The Equilibrium Of The Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid In Watery Phase On Soil With High Contained Organic Matter.”

A.N. Pila, M.J. Jorge, J.M. Romero, N. L. Jorge, E. A. Castro. PINNACLE AGRICULTURAL RESEARCH & MANAGEMENT

“Adsorption Isotherm the Herbicide 2-Methyl-4- Chlorophenoxyacetic acid in watery phase on soil with high contained of Organic matter.”

A.N. Pila, M. J. Jorge, M. I. Profeta, .M. Romero, N. L. Jorge1 and E. A. Castro. ASIAN JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY.

- **Trabajos presentados en congresos y reuniones científicas**

“Comportamiento del ácido 2-metil-4-cloro-fenoxiacético en suelos de cultivo de arroz de la provincia de corrientes. “

A.N. Pila, A. G. Bordón, A. M. M. Michellod, M. J. Jorge, M. I. Profeta, J. M. Romero y N. L. Jorge.

III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental Santa Fe. 2017

“Comportamiento del ácido 2,4-D en suelos de cultivo de arroz de la provincia de corrientes.”

Pila A. N., Bordón A. B., Jorge, Profeta M. I.; Romero J. M.; Jorge N. L. VI Congreso SETAC ARG 2016 – Córdoba

“Adsorción - desorción del ácido 2,4-diclorofenoxiacético en suelos de arrozera.”

PILA, ANDREA N. – DALURZO, HUMBERTO C. - JORGE, NELLY L.

XXI Reunión de Comunicaciones Científicas y Tecnológicas 2016.

“Adsorción-desorción del ácido 2-metil-4clorofenoxiacético en un argiacuol con uso arrocero.”

PILA, ANDREA N.; ROMERO, JORGE M.; DALURZO, HUMBERTO C.; JORGE, NELLY L.

XXV Congreso Argentino de Ciencias del Suelo 2016

“Isoterma de adsorción del herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético en suelo con alto contenido de materia orgánica.”

PILA, ANDREA N. - ROMERO, JORGE M. - JORGE, NELLY L.
XXI Reunión de Comunicaciones Científicas y Tecnológicas 2015

“Isoterma de adsorción del herbicida ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético en suelo con alto contenido de materia orgánica.”

PILA, ANDREA N. - ROMERO, JORGE M. - JORGE, NELLY L.
XX Reunión de Comunicaciones Científicas y Tecnológicas 2014.

“Isoterma de adsorción del herbicida 2-metil-4-clorofenoxiacético ácido en fase acuosa en suelo con alto contenido de materia orgánica.”

Pila, Andrea N. –Profeta, Mariela I. - Romero, Jorge M. - Jorge, Nelly L.
XXX CONGRESO ARGENTINO DE QUÍMICA. 2014

“Adsorción de 2,4-d (ácido 2,4- diclorofenoxiacético) en suelo de cultivo de arroz”,

Andrea Natalia Pila, María Josefa Jorge, Jorge Marcelo Romero, Nelly Lidia Jorge.

V Congreso de la Sociedad de Toxicología Química y Ambiental. 2014

“Transporte y degradación de herbicidas utilizados en cultivos de arroz.”

Pila, Andrea N. - Romero, Jorge M. - Jorge, Nelly L.

XIX Reunión de Comunicaciones Científicas y Tecnológicas 2013.