



**COLEGIO DE POSTGRADUADOS**

INSTITUCIÓN DE ENSEÑANZA E INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS AGRÍCOLAS

**CAMPUS MONTECILLO**  
POSTGRADO DE HIDROCIENCIAS

**PARÁMETROS DE TRANSPORTE DE ATRAZINA  
EN UN ANDOSOL Y UN VERTISOL DE MÉXICO**

**ELÍAS RAYMUNDO RAYMUNDO**

**T E S I S**

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

MONTECILLO, TEXCOCO, EDO. DE MÉXICO

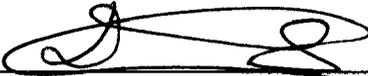
2008

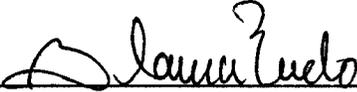
La presente tesis, titulada: **Parámetros de Transporte de Atrazina en un Andosol y un Vertisol de México**, realizada por el alumno: **Elías Raymundo Raymundo**, bajo la dirección del Consejo Particular indicado, ha sido aprobada por el mismo y aceptada como requisito parcial para obtener el grado de:

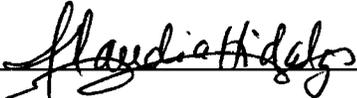
DOCTOR EN CIENCIAS  
HIDROCIENCIAS

CONSEJO PARTICULAR

CONSEJERO:   
DR. IOURII NIKOLSKII GAVRILOV

ASESORA:   
DRA. CELINE DUWIG

ASESORA:   
DRA. BLANCA LUCÍA PRADO PANO

ASESORA:   
DRA. CLAUDIA ISABEL HIDALGO MORENO

ASESOR:   
DR. FRANCISCO GAVI REYES

ASESOR:   
DR. BENJAMÍN FIGUEROA SANDOVAL

Montecillo, Texcoco, México, Agosto de 2008

**PARÁMETROS DE TRANSPORTE DE ATRAZINA  
EN UN ANDOSOL Y UN VERTISOL DE MÉXICO**

**Elías Raymundo Raymundo, Dr.**

**Colegio de Postgraduados, 2008**

Atrazina es el herbicida más utilizado en el mundo y el tercer herbicida más utilizado en México. Atrazina tiene potencial cancerígeno en humanos. En varias partes del mundo esta sustancia se ha detectado en aguas superficiales y subterráneas a niveles que rebasan las concentraciones máximas permisibles para agua potable. Se ha realizado el presente estudio con la finalidad de entender las particularidades de transporte de atrazina a través del perfil de un Andosol y un Vertisol mexicanos y obtener los parámetros de transporte, los cuales permiten simular el proceso de migración y mejorar las estrategias de aplicación para prevenir la contaminación ambiental. Bajo condiciones de laboratorio, se condujeron columnas intactas y empacadas de suelos tomadas en los estratos de 20 a 40 cm y de 80 a 105 cm de profundidad en sitios de referencia ubicados en los estados de México y Guanajuato. Se aplicó atrazina en diferentes dosis y se observó su lixiviación bajo diferentes intensidades de flujo de agua en condición no saturada bajo régimen permanente. Se analizaron: a) la dinámica de elusión simultánea de la atrazina y del agua marcada con el isótopo estable  $H_2^{18}O$  y/o el ion Bromuro; b) los balances de masa de la atrazina y del agua en los experimentos; y c) el tiempo de la degradación media de la atrazina. A través de las gráficas de elusión de atrazina y agua, y utilizando el programa de cómputo CXTFIT 2.1, se obtuvieron los parámetros principales de transporte de la atrazina en los suelos estudiados. Los resultados señalan que la atrazina se mueve relativamente lento a lo largo de perfil del suelo: aproximadamente de 3 a 7 veces más lento que el agua en el Vertisol y de 10 a 15 veces más lento que el agua en el Andosol. Mayor capacidad de adsorción de atrazina en el Andosol provoca mayor retardo de su migración en comparación con el agua. El tiempo de degradación media de atrazina es de 10 a 30 días en el Andosol y de 16 a 51 días en el Vertisol.

Palabras clave: velocidad, degradación, adsorción, columnas intactas y empacadas, retardo

**PARAMETERS OF ATRAZINE TRANSPORT IN MEXICAN  
ANDISOL AND VERTISOL**

**Elías Raymundo Raymundo, Dr.**

**Colegio de Postgraduados, 2008**

Atrazine is the herbicide more used in the world and the third herbicide more used in Mexico. Atrazine has carcinogenic potential in humans and it has been detected in superficial and ground waters in some parts of the world at levels above the maximum permissible concentrations for drinking water. The present study was conducted in order to understand the particularities of atrazine transfer through the soil profile of Mexican Andosol and Vertisol and to obtain its transport parameters which could permit to simulate migration processes and to improve its application strategies for environmental protection. Under laboratory conditions, intact and packed soil columns were extracted from referenced sites of Mexico and Guanajuato States and displacement experiments were conducted. The atrazine was applied at different dozes and was leached through the columns under different unsaturated steady state water flux intensities. The following points were analysed: - the dynamic of simultaneous atrazine and water elution using the  $H_2^{18}O$  stable isotope and ion Bromide as water tracers; - atrazine and water mass balances; - the atrazine half-life. The atrazine transport parameters in the studied soils were obtained by means of atrazine and water breakthrough curves and the known computation program CXTFIT 2.1. The results show that atrazine moves relatively slowly along the soil profile: approximately 3 to 7 times less than water in Vertisol and 10 to 15 times less than water in Andosol. Higher capacity of atrazine adsorption in Andosol provokes higher retardation of its transport in comparison with water. The atrazine half-life was 10 to 30 days in Andosol and 16 to 51 days in Vertisol.

Key words: velocity, degradation, adsorption, intact and packed columns, retardation.

## AGRADECIMIENTOS

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** de México, a través del proyecto SEP-CONACYT-47293, por su apoyo económico a la realización de esta tesis.

Al **Institut de Recherche pour le Développement (IRD)** de Francia; y Al **Colegio de Postgraduados**, Campus Montecillo y Campus Tabasco, por su apoyo económico, por la infraestructura, equipo, material e instrumental científico, y por la asesoría de su personal académico y de investigación para el desarrollo y conclusión de esta tesis.

Al **International Fellowships Program (IFP)** de la Ford Foundation, por su valiosa contribución económica, a través de la beca otorgada por el Centro de Investigación Regional de Mesoamérica (CIRMA) y el Institut of International Education (IIE), que permitió sacar adelante mi programa doctoral.

Al Dr. **Iouri Nikoslkii Gavrilov**, por sus enseñanzas y asesorías en las metodologías de elaboración de columnas intactas, en el entendimiento de los procesos de flujo en el suelo y el manejo de las ecuaciones del transporte.

A la Dra. **Celine Duwig**, por sus asesorías en el análisis y la interpretación de las curvas de elusión de trazadores inertes y solutos reactivos en las columnas de suelo, por sus enseñanzas en el manejo del programa de cómputo CXTFIT 2.1, y por sus orientaciones respecto a la interpretación de los distintos parámetros de transporte.

A la Dra. **Blanca Lucía Prado Pano**, por sus enseñanzas en el establecimiento en laboratorio de columnas intactas y empacadas, el monitoreo de las características físico-químicas de los lixiviados y el monitoreo del tiempo de salida de los lixiviados para la toma de muestras, por compartir sus ideas, información y datos referido a los experimentos paralelos necesarios para una mejor interpretación de los procesos que afectan el transporte de atrazina en el suelo, tales como los experimentos en batch y los experimentos de degradación en incubación.

A la Dra. **Claudia Isabel Hidalgo Moreno**, por su apoyo en las mediciones con difracción de rayos X para la identificación de los tipos de arcillas presentes en los suelos estudiados, y por sus enseñanzas en el manejo de equipos como el electrodo de medición de pH, de bromuro y de carbono orgánico disuelto en los lixiviados de las columnas, así como de la química de las arcillas y de la molécula de atrazina.

Al Dr. **Francisco Gavi Reyes**, por sus cuestionamientos constantes a mi conceptualización de la problemática de la contaminación.

Al Dr. **Benjamín Figueroa Sandoval**, por sus orientaciones referidas a la comprensión de los distintos modelos de porosidad y de flujo considerados en los diversos modelos de transporte de solutos en el suelo.

Al Dr **Jorge Dionisio Etchevers Barra**, por permitirme la estancia y hacer uso de todas las facilidades del Laboratorio de Fertilidad de Suelo para el buen desarrollo de mi trabajo de investigación, por su disposición a apoyarme a resolver los problemas que se me presentaron con el funcionamiento de los equipos de medición, y por compartir sus ideas y enseñanzas cada vez que lo necesité.

A la MC. **Rosa María López Romero**, por sus enseñanzas sobre el manejo de cristalería, equipos y elaboración de soluciones, y por todos sus consejos durante el aprendizaje del manejo del equipo de cromatografía líquida de alta resolución.

A los Ings. **Jorge Antonio Lopez Ortiz** y **Juan Hernández Vargas**, por compartir sus datos de tesis de maestría sobre los experimentos en columnas intactas (Andosol 20-35 cm y Vertisol 25-40 cm, respectivamente).

## CONTENIDO

	Página
INTRODUCCION GENERAL .....	1
1. Planteamiento del problema.....	3
2. Objetivos .....	4
3. Hipótesis .....	5
4. Supuestos .....	5
5. Revisión de literatura.....	6
5.1 El suelo .....	7
5.2 Medio poroso.....	7
5.3 Características físicas del suelo determinantes en el movimiento del agua y el transporte de solutos .....	9
5.4 La escala de medición de las propiedades físicas del suelo .....	13
5.5 Características químicas del suelo relativas al movimiento de agua y el transporte de solutos .....	15
5.6 El Andosol: propiedades fisicoquímicas y minerales principales .....	20
5.7 El Vertisol: propiedades fisicoquímicas y minerales principales .....	21
5.8 Procesos a los que está sujeto el soluto durante su transporte en el suelo .....	22
5.9 La modelación del movimiento de agua y del transporte de solutos en el suelo.....	24
5.10 Tipos de experimentos para estudiar el transporte de solutos en el suelo.....	40
5.11 El uso de trazadores del agua en los experimentos de transporte de solutos .....	42
5.12 Las curvas de elusión y su interpretación .....	43
5.13 La Atrazina .....	45
5.14 Los estudios de transporte de atrazina en el suelo .....	48
5.15 La detección de atrazina en aguas y suelo: la cromatografía líquida de alta resolución .....	50
6. Referencias.....	51
CAPÍTULO I: TRANSPORTE DE ATRAZINA EN COLUMNAS EMPACADAS EN UN ANDOSOL Y UN VERTISOL DE MÉXICO .....	58
Resumen .....	58
Summary .....	58
1.1 Introducción .....	59
1.2 Materiales y métodos.....	63
1.3 Resultados.....	69
1.4 Conclusiones .....	77
1.5 Referencias.....	78

CAPÍTULO II: ATRAZINA Y FLUJOS PREFERENCIALES EN UN ANDOSOL Y UN VERTISOL DE MÉXICO.....	80
Resumen .....	80
Summary .....	80
2.1 Introducción .....	81
2.2 Materiales y métodos.....	83
2.3 Resultados y discusión.....	90
2.4 Conclusiones .....	99
2.5 Referencias.....	100
CAPÍTULO III: RETARDO EN LA MOVILIDAD DE ATRAZINA: COMPARACIÓN DE METODOLOGÍAS ESTÁTICA Y DINÁMICA .....	105
Resumen .....	105
Summary .....	106
3.1 Introducción .....	106
3.2 Materiales y métodos:.....	108
3.3 Resultados y Discusión.....	116
3.4 Conclusiones .....	122
3.5 Referencias.....	123
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES GENERALES.....	126
1. Conclusiones .....	127
2. Recomendaciones .....	129
ANEXOS .....	131
ANEXO 1. Datos de elusión: experimentos de desplazamiento en columnas empacadas .....	132
ANEXO 2. Datos de elusión: experimentos de desplazamiento en columnas intactas.....	152
ANEXO 3. Tutorial para el uso del programa CXTFIT 2.1 .....	179
ANEXO 4. Relaciones entre algunas propiedades físicas del suelo .....	193

## LISTA DE CUADROS

Cuadro 1. Clases de tamaño de partículas de suelo según el sistema Internacional .....	9
Cuadro 2. Parámetros adimensionales para los modelos de transporte de no equilibrio químico y de no equilibrio físico. ....	39
Cuadro 1.1. Propiedades de los suelos estudiados .....	64
Cuadro 1.2. Características de las columnas experimentales sobre lixiviación de atrazina .....	66
Cuadro 1.3. Balance de masa de $H_2^{18}O$ , $Br^-$ y atrazina, y el tiempo medio de degradación de atrazina .....	70
Cuadro 1.4. Condiciones de los experimentos y propiedades de transporte de atrazina, trazadores de agua ( $H_2^{18}O$ y $Br^-$ ) y de los suelos Andosol y Vertisol .....	74
Cuadro 1.5. Propiedades medias de atrazina y de los suelos Andosol y Vertisol, e intervalos de confianza de su variabilidad en los experimentos .....	76
Cuadro 2.1. Características biofísicas de los suelos estudiados .....	83
Cuadro 2.2. Características físicas y químicas de los suelos estudiados .....	84
Cuadro 2.3. Características de las columnas experimentales del Andosol y del Vertisol sobre lixiviación de atrazina .....	87
Cuadro 2.4. Parámetros adimensionales para los modelos de transporte de dos regiones y dos sitios .....	89
Cuadro 2.5. Características de densidad, humedad a régimen permanente de flujo, humedad a capacidad de campo, humedad a punto de marchites permanente de los suelos estudiados .....	91
Cuadro 2.6. Balance de masa de $H_2^{18}O$ , $Br^-$ y atrazina, y el tiempo medio de degradación de atrazina .....	92
Cuadro 2.7. Velocidad de agua en los poros y propiedades de transporte de atrazina, trazadores de agua ( $H_2^{18}O$ y $Br^-$ ) y de los suelos Andosol y Vertisol .....	98
Cuadro 3.1. Características geofísicas y de cultivos de los suelos estudiados .....	109
Cuadro 3.2. Algunas características físicas y químicas de los suelos estudiados .....	109

Cuadro 3.3. Características de las columnas empacadas para el desplazamiento de atrazina .....	112
Cuadro 3.4. Características de las columnas intactas para el desplazamiento de atrazina .....	113
Cuadro 3.5. Valores de retardo obtenidos de experimentos en batch, columnas empacadas y columnas intactas .....	116

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura esquemática de haloisita .....	16
Figura 2. Estructura esquemática de smectita .....	17
Figura 3. Esquema de las fronteras superior e inferior en una columna de suelo de longitud L. ....	36
Figura 4. Esquema de la condicion de frontera inferior en la columna de suelo.....	38
Figura 5. Curvas de elusión de un trazador para tres tipos de procesos que intervienen en el transporte.....	44
Figura 6. Curvas de elusión obtenidas para un soluto con adsorción lineal reversible.....	45
Figura 7. Esquema de la estructura molecular de atrazina .....	46
Figura 1.1. Gráficas de elusión de atrazina y de los trazadores de agua ( $H_2^{18}O$ y $Br^-$ ) en las columnas del suelo empacado .....	72
Figura 2.1. Curvas de elusión observadas (símbolos) y simuladas (líneas) de $H_2^{18}O$ y $Br^-$ en los suelos estudiados.....	94
Figura 2.2. Curvas de elusión observadas (símbolos) y simuladas (líneas) de atrazina en un Andosol y un Vertisol.....	95

## SÍMBOLOS, ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

### Símbolos

$c$	Fracción de la concentración del soluto presente en la fase líquida
$c_1$	Fracción de la concentración del soluto plaguicida presente en la fase sólida
$P$	Número de Peclet
$R$	Retardo
$t$	Tiempo adimensional equivalente a número de volumen de poros que pasan por la columna de suelo a determinado tiempo
$z$	Profundidad adimensional de la columna
$\beta$	Fracción de sitios de adsorción con adsorción instantánea (modelo de no equilibrio químico) o bien fracción de agua móvil (modelo de no equilibrio físico)
$m_1$	Coefficiente de decaimiento de primer orden de la degradación del soluto en la fase líquida
$m_2$	Coefficiente de decaimiento de primer orden de la degradación del soluto en la fase sólida
$\omega$	Coefficiente de transferencia de masa de primer orden entre tipo de sitios de adsorción (modelo de no equilibrio químico) o entre tipo de regiones de movilidad del agua (modelo de no equilibrio físico)
$\gamma_1$	Ganancia o pérdida del soluto de la fase líquida
$\gamma_2$	Ganancia o pérdida del soluto de la fase sólida
$\gamma_w$	Extracción de agua por las raíces de las plantas
$C$	Concentración del soluto en la fase líquida del suelo ( $M L^{-3}$ )
$C_0$	Concentración del soluto en el pulso aplicado sobre la superficie de la columna ( $M L^{-3}$ )
$C_1$	Concentración del soluto en la fase sólida del suelo ( $M M^{-1}$ )
$C_{inic}$	Concentración inicial del plaguicida en el volumen de la columna de suelo al momento de aplicación ( $M L^{-3}$ )
$C_T$	Concentración del soluto en la columna después de un tiempo determinado ( $M L^{-3}$ )
$D$	Coefficiente de dispersión del soluto en el suelo ( $L^2 T^{-1}$ )
$h(\theta)$	Dependencia del potencial matricial del agua en suelo $h$ (L) en función de la humedad volumétrica $\theta$
$K_d$	Coefficiente de distribución del soluto entre la fase líquida y la fase adsorbida ( $M^{-1} L^3$ )
$K_f$	Coefficiente de distribución de Freundlich ( $M^{-1} L^3$ )
$K_s$	Conductividad hidráulica a saturación ( $L T^{-1}$ )
$K(\theta)$	Dependencia de la conductividad hidráulica del suelo insaturado $K$ en función de la humedad volumétrica del suelo $\theta$
$L$	Longitud de la columna de suelo donde se localiza el soluto en el tiempo $T$ (L)
$M_a$	Masa de agua en el suelo extraído del campo (M)
$M_{ent}$	Cantidad de la masa de soluto aplicado en la superficie de la columna (M)

$M_{sal}$	Cantidad de la masa del soluto saliente de la columna durante todo el experimento (M)
$M_{ret}$	Cantidad de masa del soluto retenido en la columna al final del experimento (M)
$M_{degr}$	Cantidad de masa del soluto degradado durante el experimento (M)
$M_s$	masa seca de partículas de suelo (M)
meq	Miliequivalente ( $M L^{-3}$ )
$q$	Velocidad del agua relacionada con la sección transversal de la columna de suelo incluyendo partículas del suelo y poros ( $L T^{-1}$ )
$T$	Tiempo al que se hizo la lectura de la muestra de lixiviado a la salida de la columna (T)
$T_{max}$	Tiempo total de duración del experimento de columna (T)
$T_p$	Tiempo necesario para que un volumen de poros de agua sea desplazado y sustituido en la columna de suelo (T)
$T_{0.5}$	Tiempo requerido para que la concentración inicial del soluto en la columna de suelo se reduzca a la mitad por efecto de degradación (T)
$v$	Velocidad media del agua en los poros ( $L T^{-1}$ )
$v_{atz}$	Velocidad media de atrazina en los poros del suelo ( $L T^{-1}$ )
$V_1$	Volumen del soluto lixiviado ( $L^3$ )
$V_p$	Volumen de poros del suelo rellenos con agua ( $L^3$ )
$V_s$	Volumen de partículas del suelo ( $L^3$ )
$V_t$	Volumen unitario de suelo como extraído del campo ( $L^3$ )
$V_v$	Volumen de los espacios vacíos o de poros total en el suelo ( $L^3$ )
$Z$	Longitud total de la columna de suelo o profundidad del suelo medido desde su superficie (L)
$\alpha$	Coefficiente de cinética de adsorción (modelo de no equilibrio químico) o coeficiente de transferencia de masa entre ambas regiones de agua ( $T^{-1}$ )
$f$	Fracción de la totalidad de sitios donde ocurre adsorción con adsorción instantánea (modelo de no equilibrio químico) o fracción de sitios con adsorción instantánea en la región de agua móvil (modelo de no equilibrio físico)
$\delta(h)$	Capacidad específica de almacenamiento de agua en el suelo ( $L^{-1}$ )
$\sigma$	Area superficial específica ( $L^{-1}$ )
$\eta$	Porosidad total del suelo como fracción de volumen
$\theta$	Humedad volumétrica del suelo ( $L^3 L^{-3}$ )
$\theta_g$	Humedad gravimétrica del suelo ( $M M^{-1}$ )
$\theta_m$	Humedad volumétrica en la región de agua móvil ( $L^3 L^{-3}$ )
$\rho$	Densidad aparente del suelo ( $M L^{-3}$ )
$\rho_r$	Densidad real de las partículas de suelo ( $M L^{-3}$ )
$\mu$	Coefficiente de degradación del plaguicida en la fase líquida o en la fase adsorbida ( $T^{-1}$ )
$\mu_l$	Coefficiente de decaimiento de la degradación del soluto en las fase líquida ( $T^{-1}$ )
$\mu_s$	Coefficiente de decaimiento de la degradación del soluto en las fase sólida ( $T^{-1}$ )

$\mu_e$	Coefficiente de decaimiento de la degradación del soluto con adsorción instantánea ( $T^{-1}$ )
$\mu_k$	Coefficientes de decaimiento de la degradación del soluto con adsorción dependiente del tiempo ( $T^{-1}$ ),
$\lambda$	Dispersividad (L)
Al	Aluminio
$Br^-$	ion Bromo
$CaCl_2$	Cloruro de calcio
$^{\circ}C$	Grado Celsius
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
CO	Carbono orgánico
Fe	Hierro
$H_2^{18}O$	Agua marcada con $^{18}O$ , un isótopo estable del oxígeno
KCl	Cloruro de potasio
M	Concentración molar
$MgCl_2$	Cloruro de magnesio
NaCl	Cloruro de sodio
pH	Potencial de Hidrógeno
%	por ciento

### Abreviaturas

cm	centimetro
$cm^3$	centimetro cúbico
cmol	centimol
g	gramo
kg	kilogramo
hrs	horas
l	Litro
m	metro
mg	miligramo
min	minuto
ml	mililitro
mm	milímetro
nm	nanómetro
s	segundo
$\mu g$	microgramo
$\mu m$	micrómetro
USD	Dólar estadounidense
UV	Ultravioleta
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Cromatografía líquida de alta resolución)

## **Acrónimos**

AERU	Agricultura & Environment Research Unit (Unidad de Investigación sobre Agricultura y Ambiente, Comunidad Europea)
CICOPLAFEST	Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (México)
ECD	Ecuación de Convección Dispersión
EPA	Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos)
FAO	Food and Agricultural Organization (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación)
INE	Intituto Nacional de Ecología (México)
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
UNESCO	United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura)
USDA	United Status Department of Agricultural (Departamento de Agricultura de los Estados Unidos)

## INTRODUCCION GENERAL

Los suelos Andosol y Vertisol forman parte importante de la base productiva de México. El 23.5 % de los suelos del Estado de México, ubicados en cuencas que son fuente importante de suministro de agua potable a más de 20 millones de personas, son Andosoles; y el 38 % de los suelos de la agricultura mexicana bajo riego son Vertisoles. En estos suelos, la atrazina es comúnmente utilizada para control de malezas de hoja ancha en cultivos de maíz, trigo y sorgo. Este herbicida ocupa el tercer lugar de uso en los campos agrícolas de México. Dada la peligrosidad al ambiente y a la salud humana que se ha reportado para este herbicida, así como su aparición en aguas subterráneas en otras regiones del mundo, conocer los procesos que rigen el transporte de atrazina en estos suelos de México, puede contribuir al propósito global de generar estrategias en el uso del herbicida como de manejo de los recursos suelo y agua para minimizar los riesgos de contaminación por atrazina.

Una de las teorías empleadas para conocer el transporte de solutos en el suelo está basada en el uso de la ecuación de transporte convectivo-dispersivo en una dimensión. Este modelo tiene como ventajas que permite incorporar el transporte por convección, el transporte por dispersión, la sorción en equilibrio o en no equilibrio y la degradación al proceso de transporte del plaguicida en el suelo; permite simular la distribución del plaguicida en el perfil del suelo; y, en consecuencia, permite predecir lo que sucederá con el plaguicida en el futuro sin esperar a que esto suceda realmente y por tanto sin arriesgar el ambiente ni la salud de las personas. Para utilizar este modelo, se precisa conocer determinados parámetros de transporte del suelo y del plaguicida.

El objetivo principal de este trabajo ha sido determinar los parámetros de transporte de atrazina en un Andosol y un Vertisol de México, con la finalidad de que puedan utilizarse posteriormente para predecir el transporte de este herbicida.

Para poder seguir el transporte de atrazina, o de cualquier soluto en el suelo, es necesario un soluto de referencia cuyo movimiento sea parecido lo más posible al movimiento del agua. Por ello es común el uso de trazadores como el  $\text{Cl}^-$  y el  $\text{Br}^-$ , cuando no son reactivos con el suelo, o

enriquecer el agua con isótopos estables de los elementos que lo componen, por ejemplo deuterio ( $^2\text{H}_2\text{O}$ ), tritium ( $^3\text{H}_2\text{O}$ ) u oxígeno 18 ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ). Para caracterizar el movimiento del agua se ha empleado aquí el  $\text{Br}^-$  en todas las columnas, y el  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  en una columna de cada tipo de suelo.

Experimentos de desplazamiento miscible del trazador del agua y de atrazina, se han realizado utilizando columnas intactas y columnas empacadas de dos estratos de cada suelo. Este tipo de columnas se utilizaron principalmente para conocer la distribución de atrazina en el suelo y para diferenciar la influencia de los procesos físicos respecto a los procesos químicos durante el movimiento de atrazina en el suelo.

El producto principal obtenido de los experimentos en columnas han sido las gráficas de elusión del  $\text{Br}^-$ , del  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  y de atrazina, las cuales se han analizado con el programa de cómputo CXTFIT 2.1 en su modo inverso para ajustar la solución analítica de la ecuación de transporte de convección-dispersión a los datos experimentales.

La utilización del  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  evidenció los casos en los cuales el movimiento del agua se dio en condiciones de equilibrio (caso de las columnas empacadas) y los casos en los cuales el agua se movió en condiciones de no equilibrio físico (caso de la mayoría de columnas intactas). Con respecto al análisis de atrazina, esto fue fundamental para decidir en que casos utilizar el modelo de transporte en no equilibrio químico o el modelo de transporte en no equilibrio físico.

Dada la discusión existente en la literatura respecto al tipo de experimentos que mejor representan la sorción de solutos en el suelo, se hizo una comparación del retardo en la movilidad de atrazina comparando valores de retardo obtenidos en ambos tipos de columnas con valores de retardo obtenidos de experimento en batch.

Los estudios sobre lixiviación de plaguicidas en suelo son muy escasos en México y sobre atrazina solamente se encuentran reportados dos estudios. En este trabajo resultó interesante la comparación entre tipo de suelos por las características marcadamente distintas de ambos suelos. El Andosol presenta arcillas del tipo alofán, alto contenido de carbono orgánico, alta capacidad de almacenamiento de agua y densidad aparente menor que uno. El Vertisol, por su parte,

presenta arcillas tipo smectitas, bajo contenido de materia orgánica, relativamente menor capacidad de almacenamiento de agua y densidad aparente mayor que uno.

Los resultados y la discusión generada de este trabajo se presentan en esta tesis, la cual está organizada en una introducción general, tres capítulos de resultados, y una serie de conclusiones y recomendaciones generales. En la introducción general, de la cual estos párrafos forman parte, se hace el planteamiento del problema de investigación, se presentan los objetivos y las hipótesis, se establecen los supuestos de la investigación y se presenta una breve revisión de literatura tratando de englobar conceptos, antecedentes y resultados obtenidos de otros estudios. El Capítulo I está dedicado a presentar y discutir los resultados obtenidos en los experimentos con columnas empacadas. En el Capítulo II se analizan los resultados obtenidos en los experimentos con columnas intactas. El Capítulo III hace un análisis de los resultados de retardo presentados en los capítulos anteriores comparándolos contra los resultados de retardo obtenidos de experimentos de sorción en batch realizados en otro trabajo. En las Conclusiones y recomendaciones generales se presenta una síntesis de los capítulos anteriores resaltando las conclusiones y las recomendaciones que se consideran más relevantes.

### **1. Planteamiento del problema**

En otras partes del mundo, principalmente de clima templado, se han realizado una serie de investigaciones enfocadas a entender los procesos que ocurren en el suelo y que determinan la acumulación de los plaguicidas y otros contaminantes en el suelo o bien su aparición relativamente rápida en las aguas superficiales y subterráneas. Detección de flujos preferenciales, cuantificación de la capacidad de adsorción y determinación de la tasa de degradación de estos plaguicidas son aspectos que se estudian para entender el destino de los plaguicidas en el perfil del suelo y del subsuelo. Para ello se emplea, entre otras, la teoría del transporte de solutos con el uso de la ecuación clásica de convección-dispersión unidimensional de la sustancia química en solución, que permite obtener los parámetros de transporte del suelo y del plaguicida. Tales parámetros se utilizan después para tratar de predecir la distribución del plaguicida en el perfil del suelo en el campo, y el riesgo de contaminación de las aguas superficiales y del acuífero.

Siendo que la Atrazina es el tercer herbicida más usado en México y que los suelos Andosol y Vertisol forma parte importante de su base productiva (el 23.5 % de los suelos del Estado de México ubicados en cuencas que son fuente importante de suministro de agua potable a más de 20 millones de personas son Andosoles, y el 38 % de los suelos de la agricultura mexicana bajo riego son Vertisoles), se plantea como problema de investigación:

Bajo las características fisicoquímicas de los suelos Andosol y Vertisol, y de los procesos de adsorción y de degradación a los que está sujeta la atrazina en estos suelos, cuáles son los parámetros de transporte de atrazina?

Para delimitar mejor los aspectos por medio de los cuales se intenta dar respuesta al problema de investigación, se han planteado las siguientes preguntas de investigación más específicas:

Hay diferencias en los parámetros de transporte de atrazina determinados en condiciones de columnas empacadas respecto a los mismos parámetros determinados en condiciones de columnas empacadas?

Existen flujos preferenciales de agua y, por consiguiente, de atrazina en el perfil de los suelos en estudio?

La variación de las condiciones experimentales de los suelos determina cambios en el valor del parámetro de retardo de atrazina?

## **2. Objetivos**

### **Objetivo general**

Estudiar la dinámica de lixiviación de atrazina en un Andosol y un Vertisol de México.

### **Objetivos particulares**

1. Determinar los parámetros de transporte de atrazina en columnas intactas y empacadas del Andosol y Vertisol seleccionados.

2. Definir si existen flujos preferenciales en el transporte de agua y de atrazina en columnas intactas de estos suelos.
3. Evaluar el retardo en el transporte de atrazina en el suelo utilizando distintas metodologías.

### **3. Hipótesis**

1. Los parámetros de transporte de atrazina en los dos suelos son determinados por el espacio poroso definido por el tipo de columna usada (intacta o empacada) y por las características fisicoquímicas del suelo.
2. El transporte de agua y de atrazina está determinado por flujos preferenciales en las columnas intactas de ambos suelos.
3. El valor del retardo en el transporte de atrazina en el suelo es distinto de acuerdo con el procedimiento usado para su evaluación.

### **4. Supuestos**

El transporte de agua y de solutos en el suelo se puede describir con la ecuación clásica de transporte de solutos unidimensional y determinista de convección-dispersión. Al aceptar esta ecuación, el transporte de agua y de solutos en el perfil del suelo es verdadero bajo los siguientes supuestos (Zataráin, 1996; Prado, 2006):

- a) El perfil de suelo está constituido por capas superpuestas, cada una de las cuales es un medio poroso isotrópico e indeformable.
- b) El agua es incomprensible.
- c) Toda el agua en el suelo está en la fase líquida despreciándose la fase de vapor.
- d) El flujo de agua y de solutos es unidireccional y vertical.

- e) En el proceso unidireccional de flujo de agua y de solutos bajo régimen permanente se puede ignorar el efecto de histéresis en la relación presión-contenido del agua.
- f) El flujo de agua y el transporte de solutos se puede considerar bajo condiciones isotérmicas.
- g) El tiempo requerido para mezclar el soluto en dirección normal al flujo convectivo y en poros de corriente de diferente velocidad, es corto comparado con el tiempo requerido por el soluto para moverse por convección.
- h) El proceso de adsorción-desorción de atrazina entre las fases líquida y sólida del suelo ocurre en forma líneal.
- i) Toda la atrazina en el suelo se mueve con los lixiviados, se adsorbe a las partículas del suelo o se biodegrada, despreciándose los procesos de volatilización y fotodegradación de atrazina en el suelo.
- j) Las soluciones analíticas existentes de la ecuación de convección-dispersión corresponden a las condiciones iniciales y de frontera de los experimentos en las columnas de suelo utilizadas en este trabajo.
- k) El volumen de las columnas de suelo en los experimentos constituye un *volumen elemental representativo* y por tanto los parámetros hidrodinámicos tienen un carácter continuo en este volumen y representativo para este tipo de suelos.

## **5. Revisión de literatura**

Sin ser exhaustivo, en esta revisión bibliográfica se presenta en forma breve el marco de conceptos de la teoría de transporte de solutos basada en la ecuación de convección-dispersión. De modo que se presenta una definición del suelo como medio poroso, se describen las propiedades físicas y químicas del suelo que interaccionan con un soluto determinado durante su movimiento y se establece la importancia de definir un “Volumen Elemental Representativo”. A partir de ello se hace una descripción resumida de los suelos Andosol y Vertisol. Se intenta también en esta breve revisión, dar una definición del modelo de transporte del plaguicida, presentar los modelos matemático más empleados para describir el transporte y establecer las ecuaciones de continuidad y de conservación de la masa que describen el movimiento del agua y del transporte de solutos en el suelo. Brevemente también se describen los experimentos

utilizados para estudiar el transporte de solutos, se asienta la importancia de la curva de elusión y su interpretación, y finalmente se presentan algunos datos y estudios sobre atrazina.

### 5.1 El suelo

Aunque existen muchas formas de definir el suelo de acuerdo con el punto de vista del autor (Tan, 1994), aquí particularmente nos interesa resaltar los componentes físicos que lo conforman. Diversos autores están de acuerdo que el suelo está compuesto de una fase sólida, una fase líquida y una fase gaseosa.

Es también familiar principalmente para las personas que viven en el campo, y mucho más para los agricultores, que si se tiene a mano una porción grande de suelo (un terrón), y se aplica suficiente agua en uno de sus extremos, parte de esta agua atravesará dicho suelo y escurrirá por su extremo inferior. El resto del agua quedará absorbido dentro de esta porción del suelo. Este conocimiento es el que permite decir que el suelo contiene poros vacíos o más bien ocupados por aire, y que ese aire fue desplazado al introducir agua. Esto también permite decir que esos espacios dentro del suelo están *interconectados* formando un ambiente continuo con una serie de “canales” a través de los cuales el agua fluye hasta salir del terrón. Ello permite categorizar al suelo como un “*medio poroso*”.

### 5.2 Medio poroso

De manera general, tres aspectos definen al suelo como un medio poroso. Estos aspectos son descritos a manera de referencia y para efectos de comparación más que en términos absolutos (Bear, 1972):

- a) La porción del espacio ocupado por el suelo es heterogéneo o multifase. Al menos una de las fases que comprende el suelo no es sólida, y la misma puede ser una fase gaseosa y/o una fase líquida. A la fase sólida se le llama *matriz sólida*. Al espacio dentro del dominio del suelo que no es parte de la matriz sólida es *espacio vacío* (o *espacio de poros*).
- b) La fase sólida está ampliamente distribuida en todo el dominio ocupado por el suelo; esta fase está presente dentro de un volumen mínimo denominado *volumen elemental representativo* (VER). La *superficie específica* de la matriz sólida es relativamente alta en comparación a la superficie circundante del VER del suelo. Otra característica básica del

suelo es que el diámetro de los poros que comprenden el espacio vacío es *relativamente pequeño* en comparación al diámetro de las partículas que componen la fase sólida.

- c) Al menos algunos de los poros que comprenden el espacio vacío deben estar interconectados y permitir el paso de flujo. El espacio poroso interconectado que permite el paso de flujo es algunas veces llamado el *espacio poroso efectivo*. Dentro de los límites del espacio poroso donde el flujo es de interés, los poros *no conectados* pueden considerarse como parte de la matriz sólida. Además, ciertas porciones del espacio poroso interconectado pueden, de hecho, también ser *no efectivas* para el paso de flujo, lo cual sucede cuando la interconexión es muy estrecha o hay poros interconectados sin salida de modo que no ocurre el paso de flujo en ellos.

Estos aspectos ponen de manifiesto que no toda el agua líquida participa en el transporte de solutos. La velocidad del agua en el suelo puede variar de cero hasta la velocidad por efecto gravitacional, según el tamaño y la conectividad de los poros. Para representar la movilidad del agua, algunos investigadores han dividido al suelo en dos regiones de agua (Bear, 1972):

- 1) El agua móvil, cuyo movimiento está determinado por la gravedad y por las fuerzas capilares.
- 2) El agua inmóvil que incluye el agua vinculada a las partículas de la matriz sólida por fuerzas de carácter electrostático, y que no contribuye al movimiento, ya que las moléculas que lo componen se fijan a las paredes de la fase sólida. El agua estancada puede también encontrarse en los agregados, en poros "sin salidas" o no conectados a los poros que participan en el movimiento, así como el agua de constitución.

La fase gaseosa está constituida generalmente por una mezcla de aire seco y vapor de agua que comprime el espacio de la matriz porosa libre de la fase líquida. Hay también gases resultantes de las reacciones químicas entre las disoluciones y la fase sólida, o de las transformaciones de cada una de las fases. Una cantidad del aire está disuelta en el agua del suelo.

### 5.3 Características físicas del suelo determinantes en el movimiento del agua y el transporte de solutos

El conjunto de propiedades físicas del suelo se pueden clasificar en propiedades fundamentales, propiedades derivadas, variables de estado y parámetros característicos del suelo (Oleschko, citado por Lomeli, 1996). Esta clasificación se enmarca en el tiempo característico de respuesta que estas propiedades físicas manifiestan a los factores externos del medio. Para los fines de este trabajo las propiedades o características físicas del suelo que son de interés en el estudio del suelo como un medio poroso se definen a continuación.

#### Textura

Se caracteriza por el tamaño y la distribución de las partículas con diámetros menores de 2 mm. Se divide en términos de porcentaje, en masa, de cada fracción según tamaño en el suelo. La clasificación más utilizada tiene que ver con las proporciones respectivas de arena, limo, y arcilla, de acuerdo al a clasificación del Cuadro 1.

**Cuadro 1.** Clases de tamaño de partículas de suelo según el sistema Internacional (Tan, 1994)

	Clase de tamaño	Tamaño (mm)
Piedras		> 2
Suelo fino	Arena gruesa	2 – 0.2
	Arena fina	0.2 – 0.06
	Limo	0.06-0.002
	Arcilla	< 0.002

Su importancia radica en que los tamaños de las partículas minerales afectan profundamente las propiedades físicas de los suelos: drenaje, la capacidad para almacenar agua para el uso de las plantas y la facilidad con la cual pueden cultivarse. También afectan las características químicas de lo suelos debido de las propiedades electroquímicas de las superficies de las partículas muy pequeñas.

#### Densidad real

Es la masa seca de partículas de suelo ( $M_s$ ) por unidad de volumen de las mismas partículas ( $V_s$ ), cuando en dicho volumen no existe espacio vacío (Skopp, 2002). Está definida por la relación

$$\rho_r = \frac{M_s}{V_s} \quad (1)$$

Para las partículas minerales, la  $\rho_r$  varía entre 2.5 a 2.75 g/cm<sup>3</sup>, en tanto que para las partículas orgánicas varía entre 1.2 a 1.8 g/cm<sup>3</sup> (Rowell, 1994). El conocimiento de la densidad real junto con la densidad aparente permite calcular la porosidad total del suelo.

### Densidad aparente

También se conoce como masa volumétrica seca. Se define como el peso o masa de partículas de suelo seco por unidad de volumen unitario del suelo extraído en condiciones de campo. Está definida por la relación

$$\rho = \frac{M_s}{V_t} \quad (3)$$

Es en general aproximadamente de 1.4 a 1.7 g cm<sup>3</sup> para los suelos arenosos y de 1 a 1.5 g cm<sup>3</sup> para los suelos arcillosos. Un caso especial son los Andosoles, cuyo valor de densidad aparente es inferior a 0.9 g cm<sup>3</sup> (Shoji *et al.*, 1993).

### Porosidad

La porosidad ( $\eta$ ) o la porosidad volumétrica, propiedad de un medio poroso macroscópico, se define como la relación del volumen de espacio vacío ( $V_v$ ) al volumen total ( $V_t$ ) del suelo (Bear, 1972).

$$\eta = \frac{V_v}{V_t} = \frac{(V_t - V_s)}{V_t} \quad (4)$$

Donde  $V_s$  es el volumen de partículas de suelo dentro del  $V_t$ . Usualmente la porosidad, una cantidad adimensional, es expresada en porcentaje.

Cuando  $V_v$  es el total del espacio vacío, ya sea que los poros estén interconectados o no, la porosidad es denominada *porosidad total o absoluta*. Sin embargo, desde el punto de vista del flujo a través del medio poroso, solamente los poros interconectados son de interés. Por consiguiente, se ha introducido el concepto de *porosidad efectiva*  $\eta_e$ , el cual se define como la relación del volumen de poros interconectados (o efectivos) ( $V_v$ )<sub>e</sub> al volumen total del medio.

$$\eta_e = \frac{(V_v)_e}{V_t} \quad (V_v)_e + (V_v)_{ne} = V_v \quad (5)$$

Donde  $(V_v)_{ne}$  es el volumen no efectivo (volumen de poros no interconectados).

### Área superficial específica

Las partículas de suelo tienen la capacidad de retener a un soluto por efecto de adsorción física. Esta adsorción física se produce en toda el área superficial expuesta de las partículas ( $\sigma$ ) y se define como el área superficial de las partículas de suelo ( $A_s$ ) por unidad de volumen total ( $V_t$ ) del suelo extraído del campo (Bear, 1972).

$$\sigma = \frac{A_s}{V_t}, \text{ en } L^2 L^{-3} \quad (2)$$

Por ejemplo, la superficie específica de un material poroso compuesto de esferas idénticas de radio  $R$  en un empaque cúbico es  $\sigma = 4\pi R^2 / (2R)^3 = \pi/2R$ . Así, el tamaño pequeño de las partículas de arcilla resulta en una gran área superficial, por unidad de masa conocida como área superficial específica. Para partículas esféricas de 2 mm de diámetro y densidad de  $2.65 \text{ g cm}^{-3}$ , su área superficial específica es de  $11.3 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ , mientras que partículas de 0.002 mm tienen un área superficial específica de  $11,300 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ . Así, las partículas más pequeñas, como las arcillas, presentan un área superficial específica más grande (Rowell, 1994).

### Contenido de agua del suelo

Es una de las variables de estado utilizada en la caracterización del suelo como medio poroso pues afecta la velocidad de desplazamiento del agua en el suelo. Frecuentemente después de la precipitación intensa o de la irrigación una fracción del agua infiltrada al suelo se percola a los estratos profundos a través de perfil del suelo. Este flujo de agua puede arrastrar y transportar la sustancia disuelta en agua (Bear, 1972). La humedad del suelo también influye en la degradación del plaguicida al facilitar la actividad microbial y permitir un medio acuoso dentro del suelo que facilita los procesos de reacción química.

El contenido de agua del suelo puede definirse en forma volumétrica o en forma gravimétrica (de masa). La humedad volumétrica  $\theta$  es una fracción del volumen de agua del suelo ( $V_a$ ) existente por unidad de volumen total de suelo. Se define por la siguiente relación:

$$\theta = \frac{V_a}{V_t}, \text{ en } L^3 L^{-3} \quad (6)$$

En tanto que la humedad gravimétrica  $\theta_g$ , es la fracción de la masa de agua ( $M_a$ ) por unidad de masa de suelo seco ( $M_s$ ). Se define por la relación:

$$\theta_g = \frac{M_a}{M_s}, \text{ en } M M^{-1} \quad (7)$$

### **Conductividad hidráulica, $K$**

El flujo de agua en el suelo se puede describir con la Ley de Darcy, que relaciona la densidad de flujo  $q$  ( $LT^{-1}$ ) a la conductividad hidráulica  $K(\theta)$  ( $LT^{-1}$ ) y al gradiente (*grad*,  $L L^{-1}$ ) de la presión total de agua del suelo o de la carga hidráulica  $H$  (L) (Richards, 1931). Para un flujo vertical

$$q = -K(\theta) \frac{\partial H}{\partial Z} \quad (8)$$

Donde la densidad flujo o velocidad de Darcy se define como el flujo que pasa a través del área de una sección transversal determinada de suelo por unidad de tiempo,  $q = Q/(AT)$ , donde  $Q$  ( $L^3$ ) es la cantidad de agua que pasa por el área de la sección transversal del suelo  $A$  ( $L^2$ ) durante el periodo de tiempo  $T$  (T);  $Z$  es el eje vertical orientado hacia abajo.  $\frac{\partial H}{\partial Z}$  es el gradiente de la carga hidráulica; La conductividad hidráulica  $K(\theta)$  se define como una medida de la capacidad del suelo de transmitir agua cuando está presente un gradiente hidráulico. Más específicamente, la conductividad hidráulica determina la capacidad del fluido en el suelo a fluir a través de la matriz del suelo bajo un gradiente hidráulico determinado (Amoozegar and Wilson, 1999).

Los valores de  $K$  no son constantes para un mismo suelo, sino que varían espacial y temporalmente debido a alguna de las siguientes razones: la estructura del suelo que involucra la geometría de la red porosa lo cual conduce a la heterogeneidad del medio poroso y a la anisotropía, interacciones entre el medio poroso y el líquido (expansión de las arcillas, deterioro debido al riego con aguas salinas, etc.), cierre de los poros por aire entrampado, y en muchos casos es fácilmente alterado por las actividades de manejo del suelo como la labranza, la aplicación de materia orgánica o la compactación por el paso del arado (Díaz *et al.*, 2003). Bajo condiciones saturadas, este parámetro es generalmente denotado como  $K_s$  y se asume que es

constante para un tiempo y espacio dado dentro del suelo; en este caso, el gradiente de la carga hidráulica es igual a uno.

### **Flujos preferenciales**

La conductividad hidráulica junto con la porosidad efectiva, dependen de la geometría, interconexión y la distribución del tamaño de poros dentro del suelo. Su conocimiento y medición es muy importante pues los plaguicidas, y solutos en general, se mueven disueltos o arrastrados con el agua del suelo. La presencia de macroporos interconectados, tienen relación directa con la agregación natural del suelo y pueden constituir rutas preferenciales de flujo dentro del suelo (Crescimanno *et al.*, 2007), mecanismo principal utilizado hoy día para explicar la aparición relativamente rápida de contaminantes en las aguas subterráneas.

El término *flujo preferencial* hace referencia a que el agua que se infiltra no tiene suficiente tiempo para entrar en equilibrio con el agua que permanece en la matriz del suelo moviéndose más lentamente. Estos flujos preferenciales pueden presentarse, por ejemplo, en suelos estructurados, donde los macroporos (grietas, túneles provocados por macroorganismos como lombrices e insectos, los agujeros de las raíces) dominan la hidrología del suelo, particularmente en suelos de textura fina, y operan como rutas de alta conductividad de flujo atravesando la matriz más densa y menos permeable del suelo. Estos flujos preferenciales pueden darse también en suelos arenosos no estructurados en forma de frentes inestables de humedecimiento, lo cual es causado por perfiles heterogéneos tales como las interfaces en los horizontes o por repelencia de agua (Jarvis, 1998). Una consecuencia de los flujos preferenciales es un frente heterogéneo de penetración de los solutos en el suelo, en comparación de lo que predice la ecuación de convección-dispersión (simple), lo cual modela un frente homogéneo de infiltración.

### **5.4 La escala de medición de las propiedades físicas del suelo**

Con fines experimentales o de modelación, el volumen de suelo a utilizar para la medición de las propiedades físicas del suelo (principalmente referidas a la porosidad, a la densidad de partículas y a la conductividad hidráulica), depende mucho del interés del estudio. En general se consideran tres escalas:

- 1) La escala microscópica (el poro),
- 2) La escala macroscópica (la columna de suelo) y
- 3) La escala megascópica (el campo).

En cualquiera de las escalas y para el fenómeno de interés, es preciso establecer el tamaño de la muestra de suelo (o medio poroso) referido en la literatura como *volumen elemental representativo* (VER). Este volumen considera el tamaño óptimo de la muestra de suelo en donde la propiedad que se mide tenga la mínima variación en la escala de trabajo (Amoozegar and Wilson, 1999).

*La escala de poro:* piénsese en una partícula de suelo que es el ensamble de muchas moléculas contenidas en un volumen pequeño (Bear, 1972). Por la diversidad de tipo de moléculas que componen la partícula de suelo, su arreglo define al mismo tiempo muchos poros que varían en tamaño. En este caso el VER es el tamaño de partícula que se debe considerar para poder representar estos diámetros de poros.

*La escala de la columna de suelo:* al cambiar de escala, hay un cambio principalmente referido a la distribución de la porosidad, principalmente porque las partículas se conforman en agregados y estos agregados también varían en tamaño. De nuevo, se requiere establecer un VER o un tamaño de columna que represente el conjunto de los distintos tamaños de agregados y en consecuencia los nuevos cambios en la porosidad que resulta de este.

*La escala de campo:* un suelo no es ni uniforme ni homogéneo. Sus propiedades físicas y químicas varían de un "punto macroscópico" a otro. Las propiedades del suelo no se distribuyen aleatoriamente en el espacio, sino presentan a menudo una estructura horizontal y/o vertical que conviene identificar para la descripción y la modelización del medio. En el medio ambiente natural, las condiciones en las fronteras pueden ser variables en el tiempo y el espacio (Prado, 2006). En estas condiciones es muy difícil determinar un VER sin que se tenga diseñado un protocolo de muestreo o de medición para determinar una propiedad tal como la conductividad hidráulica saturada o no saturada del suelo (Amoozegar and Wilson, 1999).

## 5.5 Características químicas del suelo relativas al movimiento de agua y el transporte de solutos

### Contenido de materia orgánica

La materia orgánica es el factor más importante que afecta la adsorción de solutos orgánicos en el suelo, por ello el estado en que se encuentra la materia orgánica y su cantidad impactan fuertemente en el destino de los plaguicidas. Por ejemplo, la materia orgánica hidrofóbica tiene una alta afinidad por muchos compuestos no polares y los procesos de sorción dominan en estos compuestos en suelos con contenidos de materia orgánica mayores de 1 % (Müller *et al.*, 2006). La adsorción de los plaguicidas por la materia orgánica del suelo, reduce su tasa de movimiento. Además, los suelos con altos contenidos de materia orgánica son capaces de retener más agua (debido a la formación de agregados), reduciendo el agua disponible para lixiviación.

### Tipo de minerales presentes

Esta característica del suelo está referida a la composición del tipo de arcillas presentes en el suelo, dada la naturaleza reactiva de las mismas y a su gran área superficial reactiva (Sposito, 1984). Cuatro grupos son considerados los principales minerales secundarios (Tan, 1994):

- 1) Arcillas amorfas o paracristalinas, entre las cuales incluye los tipos alofano e imogolita;
- 2) Las arcillas silicatadas cristalinas, como kaolinita, haloisita, esmectita, illita, vermiculita y clorita;
- 3) Arcillas sesquióxidos, como goetita ( $\alpha$ -FeOOH), hematina ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y gibsitita ( Al(OH)<sub>3</sub> ).
- 4) Minerales de sílice, compuestos totalmente de sílice.

Los minerales alofano, haloisita, y sesquióxidos están presentes en el suelo Andosol (Prado *et al.*, 2007) y la smectita está presente en el suelo Vertisol, en los cuales se ha hecho el estudio de dinámica y transporte de plaguicidas que se reporta aquí. Por ello se describen a continuación.

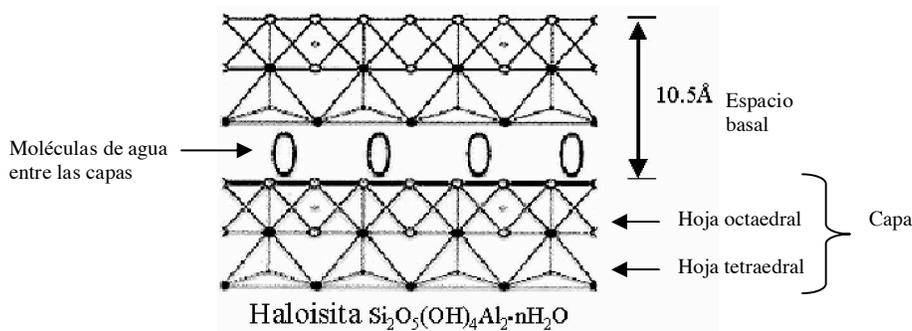
*Alofano*: se clasifica como una arcilla amorfa debido a que la difracción de rayos X de este mineral muestra curvas sin rasgos característicos. Su composición química se define como:



El alofano tiene una gran carga negativa variable y se comporta anfotericamente. También exhibe una alta capacidad de fijación de fósforo. Este mineral interactúa con la materia húmica del suelo. Los suelos que contienen alofano tienen usualmente horizontes A de color negro, ricos en materia orgánica (Tan, 1994). Además, las asociaciones ferrihidrita-alofano, pueden afectar la reactividad superficial del alofano, y jugar un rol clave en determinar la disponibilidad de nutrientes y en controlar el comportamiento de contaminantes en el suelo. (Cea *et al.*, 2007). El área superficial del alofano se ha calculado en  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Cea *et al.*, 2007).

*Haloisita*: tiene una composición general de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Es una arcilla con arreglo de capas tipo láctice 1:1. Cada unidad del cristal de haloisita está compuesta de una lámina de tetraedro apilada encima de una hoja octaédrica (Figura 1) exhibe cierta contracción-expansión, y contiene moléculas de agua entre las capas. Con aumento de calor, la haloisita puede ser deshidratada irreversiblemente y el mineral se convierte a meta-haloisita. Este mineral es considerado precursor de la kaolinita, bajo la siguiente secuencia de intemperización:

Rocas ígneas → esmectita → haloisita → meta-haloisita → kaolinita



**Figura 1.** Estructura esquemática de haloisita (García Navarro, 2005)

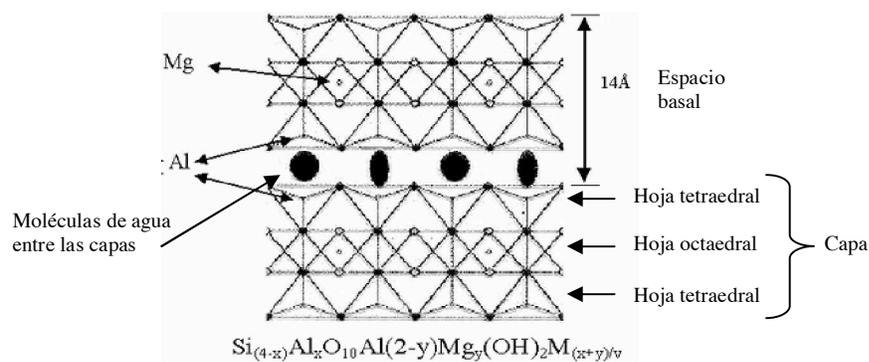
*Esmectita*: formalmente se llama montmorillonita. Es una arcilla expandible con arreglo de capas del tipo 2:1 (Figura 2). La composición química de la esmectita es variable, pero usualmente se expresa como  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + x\text{H}_2\text{O}$ . La unidad del cristal está compuesta de dos hojas tetraédricas de sílice con una hoja octaédrica de aluminio entre ellas. Las unidades del cristal provocan que una partícula de esmectita sea enlazada por el agua en el espacio intra-micelar. En consecuencia, este espacio puede expandirse o contraerse dependiendo de las condiciones de humedad el suelo. En concordancia, las unidades del cristal se pueden mover en cualquier

dirección, causando la alta plasticidad del mineral. Cuando húmedo, la esmectita es muy adhesiva y el mineral puede exhibir expansión interna.

La esmectita es un mineral que prevalece en Vertisol, molisol y algunos alfisol. La alta plasticidad y potencial de expansión-contracción del mineral hace que estos suelos sean plásticos cuando están húmedos y duros cuando están secos.

*Sesquióxidos*: las arcillas sesquióxidos no pertenecen a los filo-silicatos, en este grupo se incluyen la gibsita, la goetita y la hematina las cuales están bien cristalizadas, la ferrihidrita, que está pobremente cristalizada, y los óxidos de hierro y aluminio y/o hidróxidos de hierro y aluminio. Los sesquióxidos minerales son de carácter anfoterico y presentan carga variable. Estas arcillas, junto con las arcillas amorfas, se conocen como arcillas con carga variable, y los suelos donde se encuentran se denominan suelos con carga variable. Los sesquióxidos tienen también alta capacidad para fijar fosfato y metales.

Se considera que los óxidos de hierro pueden ser adsorbidos a las superficies minerales del suelo, induciendo un efecto de cimentación que produce una fuerte agregación y la formación de concreto y costra. Esta agregación más estable causa que los oxisoles en los trópicos sean friables, en vez que adhesivos y plásticos que se esperarían por su alto contenido de arcillas.



**Figura 2.** Estructura esquemática de smectita (García Navarro, 2005).

### **pH del suelo**

Se define como el logaritmo negativo de base 10 de la concentración de iones hidrógeno:  $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$  (Fassbender, 1975). En términos muy básicos, las sustancias capaces de liberar iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) son ácidas y las capaces de ceder grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) son básicas o alcalinas. Los valores del pH se reducen a medida que la concentración de los iones de hidrógeno incrementan, variando entre un rango de 0 a 14. Los valores por debajo de 7.0 son ácidos, valores superiores a 7.0 son alcalinos y/o básicos, mientras que los que rondan 7.0 son denominados neutrales (Fassbender, 1975). La importancia del pH radica en que modifica el grado de solubilidad de los minerales y de los solutos (Müller *et al.*, 2006).

En suelos con valores de pH altos, probablemente promueven la solubilización de la materia orgánica del suelo, con lo cual se promueve más área superficial para las interacciones con los plaguicidas. También se ha reportado que altos valores de pH y una alta concentración relativa de cationes monovalentes intercambiables (en relación a cationes multivalentes) conduce a dispersión y transporte de los coloides del suelo (Müller *et al.*, 2006).

Desde luego, el efecto del pH sobre la sorción del pesticida depende de las mismas propiedades químicas de la molécula del pesticida, por ejemplo, a pH neutros, la atrazina se comporta como una molécula neutra, en tanto que a valores ácidos de pH o altamente alcalinos, la atrazina es rápidamente hidrolizada o bien es fuertemente adsorbido a las superficies de las arcillas smectita (Armstrong *et al.*, 1967).

### **Carga electroquímica del suelo**

El suelo como sistema posee una carga eléctrica neutra a partir del balance que se crea entre las cargas particulares de sus distintos componentes. Esto significa que algunos componentes de la fase sólida del suelo presentan determinado tipo de cargas eléctricas, siendo los componentes principales los minerales de arcilla y la materia orgánica (Rowell, 1994).

Las arcillas del suelo ordinariamente presentan cargas electronegativas, las cuales son resultado de una o más reacciones diferentes, siendo las principales la *sustitución isomorfa* y la disociación

de los *grupos hidroxilos expuestos*. La sustitución isomorfa es la sustitución de átomos en la estructura del cristal por otros átomos sin afectar su estructura. Esto puede ocurrir tanto en los tetraedros de sílice o en los octaedros de aluminio de la arcilla. El cambio de átomos provoca un desbalance en la carga, lo cual deja una carga negativa no neutralizada. Este tipo de cargas son independientes del pH, y ocurren entre átomos de casi el mismo tamaño y cuando la diferencia en valencias no excede la unidad (Singh and Uehara, 1999).

Los grupos hidroxilos expuestos son aquellos que se encuentran en la superficie de las hojas octaédricas de aluminio. Estos grupos OH están en contacto con la solución del suelo y tienden a disociarse, liberando sus protones, lo cual deja una carga negativa no neutralizada en el octaedro. Tal reacción de disociación ocurre a alto pH y disminuye a bajo pH. En consecuencia, la carga negativa también aumenta o disminuye de acuerdo con el cambio en el pH. A bajo pH ocurre lo contrario, los grupos OH adsorben el  $H^+$  con enlaces relativamente débiles. Debido de esta adsorción de  $H^+$ , los grupos OH se sobresaturan con protones y la superficie de la arcilla se carga positivamente (Rowell, 1994).

Algo similar ocurre con la materia húmica, cuya reactividad química está determinada por su valor de acidez total. La disociación de protones de los grupos carboxilos, que comienza a pH 3.0, crea una carga negativa. Esta carga negativa aumenta en valor, y se vuelve más grande a pH 9.0. A este pH, el grupo OH fenólico también disocia su protón. La presencia de tal carga dependiente del pH, permite a la molécula húmica participar en muchas reacciones químicas, por ejemplo, adsorción de agua y de cationes. La magnitud de la CIC de la materia húmica se refleja en el valor de la acidez total, que es la suma de los grupos carboxilo y OH fenólicos. Esta acidez total, y por consiguiente la CIC, varía en el rango de 500 a 1200 meq/100g, que es el valor más alto de CIC de todos los coloides en el suelo. Cuando tanto los grupos carboxilo como OH fenólicos se disocian completamente, la materia húmica también es capaz de participar en reacciones complejas o reacciones de quelación con iones metales u otros constituyentes del suelo (Tan, 1994).

### **Capacidad de intercambio iónico**

Dependiendo de la carga que presentan las superficies de las arcillas, estas atraen cationes o aniones y es la forma natural de mantener la electroneutralidad del suelo. Se crea entonces un sistema en la frontera de la superficie sólida de las arcillas con una capa cargada negativamente neutralizada por una capa cargada positivamente (Singh and Ueare, 1999).

Cuando las superficies de las arcillas están cargadas negativamente, los iones atraídos son de carga positiva y se llaman cationes, los cuales están sostenidos electrostáticamente y pueden ser reemplazados por otros cationes del suelo. A los cationes adsorbidos se les llama *cationes intercambiables*, y la capacidad que tienen las arcillas de adsorber e intercambiar cationes se llama *capacidad de intercambio catiónico (CIC)*. Cuando las arcillas están cargadas positivamente, ocurre algo similar con los iones del suelo cargados negativamente. La capacidad de la arcilla para adsorber e intercambiar aniones se llama *capacidad de intercambio aniónico (CIA)*. La esmectita presenta una CIC de 20-25 cmol (+) kg<sup>-1</sup>, el alofan a pH ácido tiene una capacidad de intercambio aniónico de 50 cmol (+) kg<sup>-1</sup>, en tanto que a pH alto los aniones desaparecen y la CIC es de 100 cmol (+) kg<sup>-1</sup>. La haloisita por su parte, tiene una CIC que varía entre 20-25 cmol (+) kg<sup>-1</sup> (Fassbender y Bornemisza, 1994), y los sesquióxidos tienen una CIA en general de 1 cmol kg<sup>-1</sup> (Rowell, 1994).

### **5.6 El Andosol: propiedades fisicoquímicas y minerales principales**

Los Andosoles son suelos jóvenes que se originan en suelos de ceniza volcánica ricos en materia orgánica, lo cual le imparte al horizonte A su distintivo color oscuro del cual se deriva su nombre. (Tan, 1994). El contenido de carbono orgánico en el horizonte A de este suelo varía de 15 hasta 30 % en casos extremos. En suelo no cultivados, el pH del suelo varía de 4.5 a 5.1 para el horizonte A y de 5.0 a 5.7 en horizontes más profundos. La cantidad de bases intercambiables es baja, en el rango de 2 a 9 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> de suelo, y el Al intercambiable varía entre 3 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> hasta 8 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> (Shoji *et al.*, 1993). La presencia de gran cantidad de materia orgánica -junto con arcillas amorfas y paracrystalinas como el alofan y la imogolita- es la razón por una serie de propiedades únicas de estos suelos. Estos constituyentes son responsables por su carga superficial variable altamente dependiente del pH, su gran capacidad para retener agua, y una densidad aparente baja (Tan, 1994).

La densidad aparente varía en un rango típico de 0.4 a 0.8 g cm<sup>-3</sup> en Andosoles moderadamente intemperizados. La densidad aparente es menor que 0.9 g cm<sup>-3</sup> cuando el contenido de alofan es más grande que 5 %, y las densidades aparentes de los Andosoles alofánicos ricos en humus tienden a ser más bajos que en los Andosoles alofánicos pobres en humus. La densidad aparente en Andosoles no alofánicos está determinado por la materia orgánica del suelo. La densidad aparente de estos suelos se hace menor que 0.9 g cm<sup>-3</sup> cuando el contenido de carbono orgánico se hace mayor que 3 % (Shoji *et al.*, 1993). La porosidad de los Andosoles varía de 60 % en el horizonte C de Andosoles jóvenes hasta 80 % en los horizontes A y B de Andosoles moderadamente intemperizados. En general, los Andosoles retienen una considerable cantidad de agua disponible para las plantas y bajas cantidades de agua higroscópica. La permeabilidad del Andosol es en general alta. Para algunos Andosoles, se han reportado valores de conductividad hidráulica a saturación de 0.09 a 0.9 m d<sup>-1</sup> (Shoji *et al.*, 1993). Para el Andosol utilizado en este trabajo, Prado (2006) reportó una conductividad hidráulica a saturación de 1.6 m d<sup>-1</sup>.

En México, estos suelos ocupan el 3.6 % de la superficie agrícola (Lomeli, 1996).

### **5.7 El Vertisol: propiedades fisicoquímicas y minerales principales**

Un Vertisol es un suelo maduro que ha sido formados en regiones áridas o semiáridas, y es definido como un suelo profundo (más de 0.5 m) que contiene 30 % o más de arcilla y en el cual la smectita (o montmorillonita) es la arcilla principal. El alto contenido de arcillas del Vertisol incrementa la estabilidad de los agregados. Además, por el tipo de arcillas, este suelo presenta una gran capacidad de contracción-expansión, lo cual induce un efecto natural de arado sobre el suelo. Se forman amplias y profundas grietas cuando el suelo se contrae durante su secado, y los materiales de la superficie pueden entonces desmenuzarse o deslizarse al fondo de las grietas. Durante el humedecimiento, esos suelos se hinchan y los materiales del subsuelo son trasladados hacia arriba. El efecto global es como el efecto de volteo del arado. Además de su alta capacidad de expansión-contracción, los Vertisoles son adhesivos cuando están húmedos y muy duros cuando están secos. (Tan, 1994).

Aunque los Vertisoles pueden mostrar reacción ácida, neutra o alcalina, la mayoría de Vertisoles tiene pH neutro o alcalino. Tienen una alta capacidad de intercambio catiónico la cual varía en el rango de 20 a 45 cmol kg<sup>-1</sup> o más altos. Su densidad aparente varía en función del contenido de humedad. Con humedad a punto de marchitez permanente (15 a 35 % de humedad en peso), la densidad aparente varía de 1.6 a 2.0 g cm<sup>-3</sup>, en tanto que a contenido de humedad disponible para las plantas (35 a 75 % de humedad en peso) la densidad aparente varía de 0.9 a 1.2 cm<sup>-3</sup>. En cuanto a conductividad hidráulica a saturación, para este suelo se han reportado valores en el rango de 0.001 m d<sup>-1</sup> a 0.08 m d<sup>-1</sup> (Coulombe *et al.*, 1996). Otros investigadores han encontrado en Vertisoles conductividades hidráulicas a saturación en el rango de 0.06 a 0.9 m d<sup>-1</sup> (Crescimanno *et al.*, 2007). En cuanto a porosidad, Lomeli (1996) reportó valores de 0.42 a 0.52.

Desde el punto de vista del transporte de solutos, el estudio de los Vertisoles es importante dado los procesos de expansión-contracción que ocurren en los mismos. El proceso de contracción provoca la abertura de grietas, las cuales se forman en la medida en que el suelo pierde humedad. La importancia de contabilizar el volumen de grietas es porque las mismas pueden inducir flujo preferencial (Díaz *et al.*, 2003; Boivin, 2007).

En México, Lomeli (1996) reporta que los Vertisoles ocupan el 4.7 % de la superficie agrícola del país, y que el 38 % de la superficie bajo riego está compuesto de suelos Vertisol.

### **5.8 Procesos a los que está sujeto el soluto durante su transporte en el suelo**

El proceso de transporte de un soluto en el suelo incluye el transporte por convección, el transporte por dispersión, la sorción y la degradación.

Si bien la sorción es un término utilizado para englobar la serie de interacciones que ocurren entre las sustancias químicas presentes en el sistema suelo, este concepto puede dividirse en interacciones de tipo reversible (adsorción-desorción) y las interacciones no reversibles (absorción biológica, precipitación superficial, polimerización o transformaciones químicas) (Weber and Miller, 1989).

Aquí se discutirá brevemente el proceso de adsorción-desorción sobre la matriz del suelo, el cual es uno de los procesos que determina la cantidad de nutrientes disponibles para las plantas, y la cantidad de metales, de plaguicidas y de otras sustancias orgánicas que son retenidas en las superficies de las partículas del suelo. En consecuencia, es uno de los procesos principales que afectan el transporte de nutrientes y contaminantes en el suelo (Müller *et al.*, 2006).

La *adsorción* en el suelo puede definirse como la transferencia de una molécula de la fase líquida hacia la fase sólida, y la *desorción* es el proceso contrario. Este fenómeno obedece a las leyes de equilibrio entre la concentración en fase líquida y la concentración en fase sólida, sobre la superficie de las partículas de suelo. En este proceso, a la sustancia química que se acumula en la interfase sólido-líquido se denomina *adsorbato*, a la superficie sólida del suelo sobre la cual se acumula el adsorbato se le denomina *adsorbente*, y la molécula o ión de la sustancia química que tiene el potencial de ser adsorbido se le denomina *adsortivo*.

En el proceso de adsorción participan mecanismos de interacción de tipo físico o químico y el mecanismo dominante depende de la naturaleza y la estructura del adsorbente, de las propiedades fisicoquímicas del adsorbente y del medio en el cual la adsorción debe efectuarse. El medio puede intervenir modificando las propiedades físico-químicas del adsorbente (solubilidad, carga superficial, carácter hidrófobo/hidrófilo, etc.), modificando la accesibilidad a los sitios de adsorción por recubrimiento de la superficie externa del adsorbente o introduciendo compuestos susceptibles de entrar en competencia con la molécula o sustancia adsortiva. Una descripción amplia de los tipos de mecanismos de interacción pueden encontrarse en Calvet (1989); Zielke *et al.* (1989); Koskinen and Harpen (1990).

### **El equilibrio del proceso de adsorción-desorción**

Uno de los principales supuestos al caracterizar la adsorción de una sustancia química sobre la superficie del suelo es el establecimiento de un equilibrio entre la sustancia que permanece en la solución y la sustancia que se adsorbe a la superficie del suelo (Koskinen and Harper, 1990). Aunque es cuestionable que el equilibrio sea alcanzado en el sistema suelo-solución, el uso de un enfoque de equilibrio establece un punto en común para comparar la distribución de la sustancia en el suelo. Dicho equilibrio se expresa como

$$C \Leftrightarrow C_1 \quad (9)$$

Donde  $C$  es la concentración de la sustancia en la solución ( $M L^{-3}$ ) y  $C_1$  es la concentración de la sustancia adsorbida ( $M M^{-1}$ ).

Siguiendo la hipótesis que la adsorción sigue una isoterma lineal, la relación entre la concentración de la sustancia adsorbida ( $C_1$ ) y de la concentración de la misma sustancia en solución ( $C$ ) se expresa así (Koskinen and Harper, 1990):

$$C_1 = K_d C \quad (10)$$

Donde  $K_d$  es el coeficiente de distribución (o de adsorción) en caso de relación lineal entre  $C_1$  y  $C$ .

Este coeficiente de distribución  $K_d$  está en función del suelo así como de la sustancia. La isoterma lineal (Ecuación 10) se aplica razonablemente bien cuando la concentración del sorbato es pequeña debido a que el equilibrio en la sorción se alcanza casi instantáneamente (Pignatello, 1989).

Una forma más general para describir la concentración de la sustancia adsorbida al suelo respecto a la concentración de la misma sustancia en solución (isoterma de adsorción), para un amplio rango de concentraciones, es la isoterma de adsorción de Freundlich ( $K_f$ ):

$$C_1 = K_f C^n \quad (11)$$

Donde  $n$  es un exponente de la gráfica experimental de relación entre  $C_1$  y  $C$  y generalmente es menor que la unidad.

A nivel de laboratorio, la isoterma de Freundlich ha caracterizado bien el comportamiento de la adsorción de muchos compuestos orgánicos en el suelo los cuales muestran desviación de la linealidad (Jury and Grodhati, 1989).

### **5.9 La modelación del movimiento de agua y del transporte de solutos en el suelo**

Para describir la lixiviación de solutos en el suelo se han desarrollado una diversidad de modelos, los cuales de manera general pueden clasificarse en modelos deterministas y modelos estocásticos. Los modelos deterministas suponen que un sistema o proceso opera de tal forma que la ocurrencia de una serie dada de eventos conduce a un resultado que se puede definir en forma única, en tanto que los modelos estocásticos suponen que el resultado es incierto y están

estructurados para explicar esta incertidumbre (Addiscot and Wagenet, 1985; Wagenet and Rao, 1990).

Los modelos deterministas solamente simulan la respuesta del sistema a una serie simple de condiciones asumidas, y el uso práctico de sus predicciones depende de la naturaleza y la magnitud de la variabilidad de los procesos físicos, químicos y biológicos del sistema. Esta variabilidad ha conducido al desarrollo de modelos que consideran la validez estadística tanto de las condiciones de entrada como de las predicciones del modelo, enfoque que ha dado lugar a los modelos estocásticos. El conjunto de productos de un modelo estocástico proporciona los momentos y límites estadísticos de la respuesta del sistema, el cual debe converger hacia el producto del modelo determinista si las entradas usadas en el modelo determinista son las apropiadas (Addiscot and Wagenet, 1985).

Dentro de los modelos deterministas se encuentran los modelos mecanicistas y los modelos funcionales. Los modelos mecanicistas incorporan el conocimiento actual de los mecanismos fundamentales del proceso. Según este tipo de modelos, el desplazamiento de solutos en el suelo es el resultado de un proceso físico de convección, o flujo de masa, de agua y del proceso químico de difusión en respuesta a un gradiente de concentración. Para la lixiviación, esto implica el uso de ecuaciones que derivan de la Ley de Darcy para el flujo de agua y la expresión resultante del transporte de solutos por convección-dispersión. Los modelos funcionales incorporan tratamientos simplificados de soluto y flujo de agua, y por tanto requieren menos datos de entrada (Addiscot and Wagenet, 1985).

El modelo mecanicista se puede expresar como ecuaciones de convección-dispersión con derivadas parciales. Estas ecuaciones se resuelven analíticamente para condiciones iniciales y de frontera particulares, donde se satisfacen los supuestos requeridos. Por esta razón, el uso de las soluciones analíticas de la ecuación de convección-dispersión está restringido a columnas de laboratorio controladas cuidadosamente. Su validación en tales experimentos ha dado mucha credibilidad al marco de trabajo mecanicista en los cuales fue desarrollado, pero su uso práctico está limitado por las restricciones de las condiciones de frontera que se necesitan para su solución analítica. En condiciones de campo, donde las condiciones iniciales y de frontera

raramente se satisfacen, la ecuación de convección-dispersión para describir el movimiento de agua y de solutos solamente se resuelve por métodos numéricos. Algunos autores consideran como restricción al uso de estos modelos que algunas de las constantes que utilizan usualmente se obtienen ajustando el modelo a los datos experimentales (Addiscot and Wagenet, 1985).

### 5.9.1 Modelación del movimiento del agua a través del suelo

Tanto para condiciones saturadas como no saturadas, el flujo de agua se describe por la ley de Buckingham-Darcy relacionando la densidad de flujo o velocidad de flujo  $q$  a la conductividad hidráulica y el gradiente de la humedad volumétrica o del potencial de agua del suelo. Para el caso de un flujo unidimensional, esta relación se expresa así (Richards, 1931):

$$q = -K(\theta) \left[ \frac{\partial h(\theta)}{\partial Z} - 1 \right] \quad (12)$$

Donde:

$q$  = velocidad de percolación profunda del agua ( $LT^{-1}$ ),

$K(\theta)$  = Conductividad hidráulica del suelo insaturado  $K$  ( $LT^{-1}$ ) en función de la humedad volumétrica del suelo  $\theta$  ( $L^3L^{-3}$ ),

$h(\theta)$  = Potencial matricial del agua en suelo  $h$  (L) en función de la humedad volumétrica  $\theta$ , y

$Z$  = la profundidad del suelo medida desde la superficie (L).

Esta ecuación asume dos hipótesis principales:

- 1) La fuerza que provoca el flujo isotérmico del agua en un suelo rígido y no saturado, es la suma del potencial matricial (de presión) y el potencial gravitacional. El suelo no contiene membranas semipermeables para solutos y el potencial de presión del aire es cero.
- 2) La conductividad hidráulica del suelo no saturado es una función del contenido de agua o del potencial de presión.

Bajo el supuesto de que el agua es incomprensible, la aplicación del principio de conservación de masa al flujo de agua en un suelo indeformable permite establecer la ecuación de continuidad siguiente (Richards, 1931):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial Z} + \gamma_w = 0 \quad (13)$$

En donde  $\gamma_w$  es la extracción del agua por las plantas.

Sustituyendo la ecuación (12) en la (13) e introduciendo la derivada del tiempo del contenido de agua, se obtiene la ecuación diferencial de flujo insaturado del agua a través de perfil del suelo y subsuelo denominada la forma potencial matricial de la Ecuación de Richards (Jury *et al.*, 1991):

$$\delta(h) \frac{\partial h}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial Z} \left[ K(h) \left( \frac{\partial h}{\partial Z} - 1 \right) \right] - \gamma_w \quad (14)$$

Donde:

$\delta(h) = \partial \theta(h) / \partial h$  es la capacidad específica de almacenamiento del agua en el suelo ( $L^{-1}$ ),

$T$  = es el tiempo (T),

Los valores  $\theta$ ,  $h(\theta)$  o  $\theta(h)$  y  $K(\theta)$  son propiedades hidrofísicas del suelo;  $\gamma_w$  es una propiedad biológica del suelo.

Las fuertes variaciones de  $\delta(h)$  y  $K(h)$  con la presión o la humedad, confieren a esta ecuación un carácter fuertemente no lineal.

### 5.9.2 Modelación del transporte de solutos en el suelo

Los compuestos solubles en agua pueden existir en tres fases en el suelo: pueden estar disueltos en agua, como vapor en la atmósfera del suelo y como fase estacionaria adsorbida a la materia orgánica del suelo o en las superficies minerales de arcilla. La concentración total ( $C_t$ ) del compuesto, expresada en unidades de masa por volumen de suelo se representa así (van Genuchten and Wierenga, 1976):

$$C_t = aC_g + \theta C + \rho C_1 \quad (15)$$

Donde  $C_g$  es la concentración gaseosa del compuesto (masa del compuesto en vapor por volumen de aire);  $a$  es el contenido volumétrico de aire ( $L^3 L^{-3}$ );  $C$  es la concentración del compuesto en la solución del suelo expresada como masa del soluto por volumen de solución ( $M L^{-3}$ );  $C_1$  es la concentración del compuesto adsorbido expresada como masa del soluto por masa de suelo seco ( $M M^{-1}$ ).

Para el caso de un soluto poco o no volátil ( $C_g \cong 0$ ), caso que es de interés en este trabajo, se considera la migración del soluto solamente en la fase sólida y en la fase líquida. Entonces el flujo del soluto es igual al flujo del soluto presente en la solución del suelo.

$$C_t = \theta C + \rho C_1 \quad (16)$$

Para el caso de solutos inertes (no adsorbibles) y conservativos (no degradables) tres mecanismos principales propician el movimiento del soluto en la solución del suelo: el flujo difusivo, el flujo dispersivo y el flujo convectivo.

### 5.9.3 Ecuación de transporte unidimensional para solutos no reactivos

Este modelo está descrito por una ecuación diferencial parcial unidimensional de dos parámetros.

Esta ecuación se basa en tres supuestos:

- El flujo de agua ocurre en estado estacionario (régimen permanente).
- El contenido de agua en el suelo es constante y homogéneo.
- No hay interacción entre la fase sólida y el soluto, es decir, el soluto es inerte, no reactivo.

#### El componente de flujo por difusión ( $F_{dif}$ )

Este es el movimiento de los iones disueltos y moléculas del soluto que se produce por la existencia de gradientes de concentración y por la agitación térmica de las moléculas. Se representa de la siguiente manera (Leij and van Genuchten, 1999):

$$F_{dif} = -D_{mol}\theta \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (17)$$

Donde,

$F_{dif}$  = flujo del soluto por difusión ( $M L^{-2} T^{-1}$ ),

$D_{mol}$  = coeficiente de difusión molecular de la sustancia en el medio poroso ( $L^2 T^{-1}$ ),

$\theta$  = la humedad volumétrica del suelo ( $L^3 L^{-3}$ ),

$Z$  = distancia de la superficie del suelo (L).

Nótese que si el medio de transporte del soluto es agua estancada,  $D_{mol}$  es el valor de difusión para sustancias solubles en agua ( $D_{mol} = 10^{-9} m^2 s^{-1}$ ).

### El componente de flujo por dispersión ( $F_{disp}$ )

El soluto tiene un movimiento que se produce por las variaciones del medio donde se mueve. En el caso del suelo, este movimiento se da por cambios en el tipo, tamaño y orientación de los poros, y también por los cambios de velocidad que ocurren incluso en un mismo poro. Por ejemplo, la velocidad es menor cerca de la pared del poro. A este movimiento del soluto se le denomina *dispersión mecánica* y se describe con la siguiente ecuación (Leij and van Genuchten, 1999):

$$F_{disp} = -D_{mec}\theta \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (18)$$

Donde

$F_{disp}$  = flujo del soluto por dispersión mecánica ( $M L^{-2} T^{-1}$ ),

$D_{mec}$  = coeficiente de difusión molecular del medio poroso ( $L^2 T^{-1}$ ).

La dispersión mecánica ( $D_{mec}$ ) está linealmente relacionada con la velocidad del flujo de agua cuando la tasa de flujo de agua es alta. Se expresa así (Leij and van Genuchten, 1999):

$$D_{mec} = \lambda q \quad (19)$$

Donde

$\lambda$  = dispersividad (L),

$q$  = velocidad de Darcy del flujo de agua ( $L T^{-1}$ ).

A nivel macroscópico, la difusión molecular y la dispersión mecánica se adicionan en lo que se llama *dispersión hidrodinámica* ( $D$ ):

$$D = D_{mol} + D_{mec} \quad (20)$$

En las descripciones de movimiento de solutos en los suelos frecuentemente se ignora la componente  $D_{mol}$  por su valor significativamente menor de  $D_{mec}$  (Leij and van Genuchten, 1999).

### El componente de flujo másico o convectivo ( $F_c$ )

Este componente hace referencia al movimiento pasivo del soluto disuelto en el agua y se describe simplemente de la manera siguiente Leij and van Genuchten, 1999:

$$F_c = qC \quad (21)$$

Donde

$F_c$  tiene la dimensión ( $M L^{-2} T^{-1}$ ),

$q$  = velocidad de Darcy de flujo de agua ( $L T^{-1}$ ) que coincide con la dirección de  $Z$  hacia abajo.

En caso contrario en la ecuación (21) debe escribirse  $-qC$ .

$C$  = concentración del soluto ( $M L^{-3}$ ).

Debe tenerse presente que  $q = \frac{Q}{A}$ , donde  $Q$  = es el caudal de agua que ingresa al perfil o columna de suelo ( $L^3 T^{-1}$ ), y  $A$  es el área de la sección transversal del perfil o de la columna de suelo ( $L^2$ ).

### El flujo del soluto en el suelo ( $F_s$ )

Cuando el agua está en movimiento, los componentes anteriores se suman para obtener el flujo del soluto en el medio en el cual se mueven.

$$F_s = F_c + F_{dif} + F_{disp} \quad (22)$$

Sustituyendo (18), (20) y (21) en (22) se obtiene:

$$F_s = qC - D_{mol}\theta \frac{\partial C}{\partial Z} - D_{mec}\theta \frac{\partial C}{\partial Z}$$
$$F_s = qC - D\theta \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (23)$$

Esta ecuación refleja el flujo estacionario del soluto en el suelo (Leij and van Genuchten, 1999).

### Balance de masa

Para completar la ecuación general del transporte convectivo-dispersivo, se precisa introducir y garantizar la continuidad o conservación de la masa en el flujo. Es preciso establecer que el cambio de la concentración del soluto en solución en el tiempo es igual al cambio del flujo del soluto con la distancia.

$$\frac{\partial C}{\partial T} = - \frac{\partial F_s}{\partial Z} \quad (24)$$

Donde  $T$  es tiempo (T).

El cambio de flujo es negativo en función del punto de referencia, en este caso se supone para un perfil del suelo que el flujo del soluto se está moviendo hacia abajo en un eje  $Z$  (la profundidad) orientado verticalmente también hacia abajo.

Entonces sustituyendo (23) en (24) se obtiene:

$$\frac{\partial \theta C}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial Z} \left( qC - D\theta \frac{\partial C}{\partial Z} \right) \quad (25)$$

Como  $\theta$ ,  $q$  y  $D$  son constantes en el medio, la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\theta \frac{\partial C}{\partial T} = D\theta \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - q \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (26)$$

Esta ecuación corresponde al caso de transporte convectivo-dispersivo unidimensional de solutos no reactivos en el suelo cuando la dirección del flujo de agua ( $q$ ) va hacia abajo respecto a un eje  $Z$  orientado también hacia abajo. Para este mismo eje  $Z$ , en caso de evaporación, el flujo de agua es positivo. Debe notarse entonces que el flujo puede ir de los dos lados.

#### **5.9.4 Ecuación de transporte en una dimensión para para solutos reactivos con adsorción lineal en equilibrio**

Se introduce aquí el proceso de adsorción del soluto con el suelo donde se mueve. En este caso la ecuación de continuidad (24) debe escribirse así (van Genuchten y Wierenga, 1976):

$$\frac{\partial C}{\partial T} = -\frac{\partial F_s}{\partial Z} - \frac{\partial C_1}{\partial T} \quad (27)$$

Donde  $C_1$  es la concentración de la sustancia adsorbida ( $M M^{-1}$ ).

La ecuación (27) podemos reescribir en forma similar a al ecuación (26):

$$\theta \frac{\partial C}{\partial T} + \rho \frac{\partial C_1}{\partial T} = D\theta \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - q \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (28)$$

Donde  $\rho$  es la densidad aparente del suelo ( $M L^{-3}$ ).

Para dejar la concentración adsorbida en términos de la concentración en la solución se introduce la ecuación (10) del proceso lineal de adsorción-desorción de equilibrio a la ecuación (28):

$$\frac{\partial C}{\partial T} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial K_d C}{\partial T} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (29)$$

Como  $K_d$  es una constante, entonces se obtiene

$$\frac{\partial C}{\partial T} + \frac{\rho K_d}{\theta} \frac{\partial C}{\partial T} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (30)$$

Donde  $\rho K_d/\theta$ ,  $D$  y  $q/\theta$  son constantes.

### El componente de degradación

La degradación de un soluto orgánico se describe normalmente con la ecuación general que describe la degradación de la materia orgánica. Dos parámetros importantes que se obtienen de este análisis es la tasa  $\mu$  a la que se degrada el soluto y el tiempo necesario para que la concentración inicial se reduzca a la mitad, conocido como el tiempo de vida media,  $T_{0.5}$ . Esta ecuación frecuentemente se presenta en la forma siguiente (Rowell, 1994):

$$C_T = C_{inic} e^{-\mu T} \text{ o } C = C_{inic} e^{-0.693 \frac{T}{T_{0.5}}} \quad (31)$$

Donde:  $C_{inic}$  es la concentración inicial del plaguicida ( $M L^{-3}$ ) en el tiempo ( $T = 0$ )

$C_T$  es su concentración en el tiempo  $T > 0$ ,

$\mu = \ln 2/T = 0.693T/T_{0.5}$  es el coeficiente que expresa la velocidad de degradación del plaguicida ( $T^{-1}$ ),

$T_{0.5}$  es el tiempo de la degradación media del plaguicida (T).

Durante su movimiento en el suelo, una parte del soluto se encuentra en la solución y otra parte está adsorbida en la fase sólida, de modo que la degradación del soluto se da tanto en la fase líquida como en la fase sólida. La representación de la porción de las concentraciones respectivas que se ha degradado se expresa de la siguiente manera:

$$d_l = \theta \mu_l C \quad \text{y} \quad d_s = \rho \mu_s C_1 \quad (32)$$

Donde,

$d$  representa la degradación ( $M L^{-3} T^{-1}$ ),

Los subíndices  $l$  y  $s$  hacen referencia a las fases líquida y sólida, respectivamente;

$C$  se expresa en unidades ( $M L^{-3}$ ) y  $C_1$  en ( $M M^{-1}$ ).

Con la consideración de las expresiones (31) y (32) la ecuación (30) se escribe así (Toride *et al.*, 1999):

$$\frac{\partial C}{\partial T} + \frac{\rho K_d}{\theta} \frac{\partial C}{\partial T} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial Z} - \theta \mu_l C - \rho \mu_s K_d C \quad (33)$$

Donde  $\rho K_d/\theta$ ,  $D$ ,  $q/\theta$ ,  $\theta \mu_l$  y  $\rho \mu_s$  son constantes.

Para las ecuaciones (26), (30) y (33) existen soluciones analíticas para ciertas condiciones iniciales y de las fronteras superior e inferior (Toride *et al.*, 1999).

### El componente de producción o pérdida

Bajo ciertas condiciones y de acuerdo al tipo de solutos, es posible que las reacciones o transformaciones que ocurren en el suelo den lugar a producción del soluto. Por otra parte, hay otros procesos que involucran la pérdida del soluto del sistema como las precipitaciones, la absorción por las raíces de las plantas o por volatilización que se desprecia en el modelo. Del mismo modo que con la degradación, este componente se contabiliza para cambio de distancia en la fase líquida como en la fase sólida y se describen así (Toride *et al.*, 1999):

$$G_l = \theta \gamma_l(Z) \quad \text{y} \quad G_s = \rho \gamma_s(Z) \quad (34)$$

$G_l$  y  $G_s$  representan la ganancia o la pérdida del soluto en la fase líquida y en la fase sólida, respectivamente ( $M L^{-3} T^{-1}$ ). Los valores  $G_l$  y  $G_s$  pueden depender de la distancia  $Z$ .

$\gamma_l$  y  $\gamma_s$  son las intensidades específicas de la ganancia o la pérdida del soluto como función de la distancia  $Z$  en la fase líquida ( $M L^{-3} T^{-1}$ ) y en la fase sólida ( $T^{-1}$ ), respectivamente. Por lo menos una parte del componente  $\gamma_l$  se puede considerar como absorción del soluto por raíces del cultivo agrícola.

Finalmente, la ecuación completa que describe el proceso de transporte de un soluto reactivo en el suelo tiene la siguiente forma (Toride *et al.*, 1999):

$$\frac{\partial C}{\partial T} + \frac{\rho K_d}{\theta} \frac{\partial C}{\partial T} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial Z} - \theta \mu_l C - \rho \mu_s K_d C + \theta \gamma_l(Z) + \rho \gamma_s(Z) \quad (35)$$

Que es la ecuación de transporte convectivo-dispersivo para solutos reactivos con el medio.

Bajos los supuestos establecidos al inicio, la ecuación anterior puede escribirse también como:

$$R \frac{\partial C}{\partial T} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - v \frac{\partial C}{\partial Z} - \mu C + \gamma(Z) \quad (36)$$

Donde  $v = \frac{q}{\theta}$  es la velocidad promedio del agua en los poros del suelo.

$R$  es el parámetro de retardo y está dado por:

$$R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta} \quad (37)$$

Y los coeficientes  $\mu$  y  $\gamma$  se describen como:

$$\mu = \mu_l + \frac{\rho K_d \mu_s}{\theta} \quad (38)$$

$$\gamma(Z) = \gamma_l(Z) + \frac{\rho\gamma_s(Z)}{\theta} \quad (39)$$

Debe notarse que cuando los coeficientes de degradación en la fase líquida  $\mu_l$  y en la fase sólida  $\mu_s$  son idénticos:

$$\mu = \mu_l R \quad (40)$$

En algunos casos  $R$  es menor que 1, lo que ocurre cuando la sustancia química está sujeta a exclusión aniónica, es decir, por similitud de cargas electroquímicas negativas del soluto y de las partículas de adsorción del suelo, el soluto es sujeto a una adsorción negativa (exclusión o repulsión) por lo que se provoca su salida rápida del suelo. En este caso  $(1 - R)$  puede verse como el volumen relativo de exclusión aniónica, y  $(-K_d)$  puede verse como el volumen específico de exclusión aniónica expresado en volumen de agua por masa de suelo ( $L^3 M^{-1}$ ) (Toride *et al.*, 1999).

### 5.9.5 Modelos de transporte en condiciones de no equilibrio

Como un gran número de solutos reactivos no alcanzan el equilibrio en el proceso de adsorción-desorción en forma instantánea y la mayoría de los suelos realmente tienen una distribución heterogénea de sus partículas y de su porosidad, el modelo de transporte en equilibrio no describe adecuadamente el transporte de este tipo de solutos en los suelos con tales características (Singh *et al.*, 1996). Una serie de modificaciones se hicieron a la ecuación de transporte en equilibrio para incorporar los procesos de adsorción-desorción instantáneos y dependientes del tiempo y la heterogeneidad física del suelo (van Genuchten and Wierenga, 1976; Cameron and Klute, 1977) con lo cual se derivaron dos modelos: 1) el modelo de transporte con sorción en no equilibrio químico, y 2) el modelo de transporte con flujo en no equilibrio físico.

#### Modelo de no equilibrio químico (dos sitios)

El modelo de no equilibrio químico hace una distinción entre dos tipos de sitios de adsorción: los sitios tipo 1 donde la adsorción alcanza el equilibrio instantáneamente, y los sitios tipo 2 donde la adsorción sigue una cinética de primer orden y por tanto es dependiente del tiempo. Para flujo en estado estacionario, en un suelo homogéneo, el transporte de un soluto adsorbido linealmente se describe en la forma siguiente (Toride *et al.*, 1999):

$$\left(1 + \frac{f\rho K_d}{\theta}\right) \frac{\partial C}{\partial T} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - v \frac{\partial C}{\partial Z} - \frac{\alpha\rho}{\theta} [(1-f)K_d C - C_{1c}] - \mu_l C - \frac{f\rho K_d \mu_{s,e} C}{\theta} + \gamma_l(Z) + \frac{f\rho\gamma_{s,e}(Z)}{\theta} \quad (41)$$

$$\frac{\partial C_{1c}}{\partial T} = \alpha [(1-f)K_d C - C_{1c}] - \mu_{s,c} C_{1c} + (1-f)\gamma_{s,c}(Z) \quad (42)$$

Donde:

$\alpha$  es el coeficiente de cinética de adsorción de primer orden ( $T^{-1}$ ),

$f$  es la fracción de los sitios de adsorción que están siempre en equilibrio (adimensional),

Los subíndices  $e$  y  $c$  se refieren a los sitios de adsorción en equilibrio y con cinética, respectivamente.

Las ecuaciones anteriores usan la acostumbrada expresión de primer orden para describir la adsorción con cinética en los sitios tipo 2. Este modelo se reduce al modelo de adsorción cinética de un solo sitio cuando  $f = 0$ , es decir que solamente sitios de tipo 2 están presentes.

### Modelo de no equilibrio físico (dos regiones)

Este modelo asume que la fase líquida del suelo puede ser dividida en una región de agua móvil y una región de agua inmóvil. El intercambio de soluto entre las dos regiones líquidas se modela como un proceso de primer orden. El modelo de transporte de solutos de dos regiones está dado por el siguiente sistema de ecuaciones (Toride *et al.*, 1999):

$$\left(\theta_m + f\rho K_d\right) \frac{\partial C_m}{\partial T} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial Z^2} - \theta_m v \frac{\partial C_m}{\partial Z} - \alpha (C_m - C_{im}) - \left(\theta_m \mu_{l,m} - f\rho K_d \mu_{s,m}\right) C_m + \theta_m \gamma_{l,m}(Z) + f\rho\gamma_{s,m}(Z) \quad (43)$$

$$\left[\theta_{im} + (1-f)\rho K_d\right] \frac{\partial C_{im}}{\partial T} = \alpha (C_m - C_{im}) - \left[\theta_{im} \mu_{l,im} + (1-f)\rho K_d \mu_{s,im}\right] C_{im} + \theta_{im} \gamma_{l,im}(Z) + (1-f)\rho\gamma_{s,im}(Z) \quad (44)$$

Donde:

Los subíndices  $m$  y  $im$  se refieren a las regiones del agua móvil e inmóvil, respectivamente,

$f$  representa la fracción de sitios de adsorción que equilibran con la fase líquida móvil (adimensional),

$\alpha$  sigue siendo un coeficiente de transferencia de masa ( $T^{-1}$ ) que gobierna la tasa de intercambio de soluto entre las regiones de agua móvil e inmóvil.

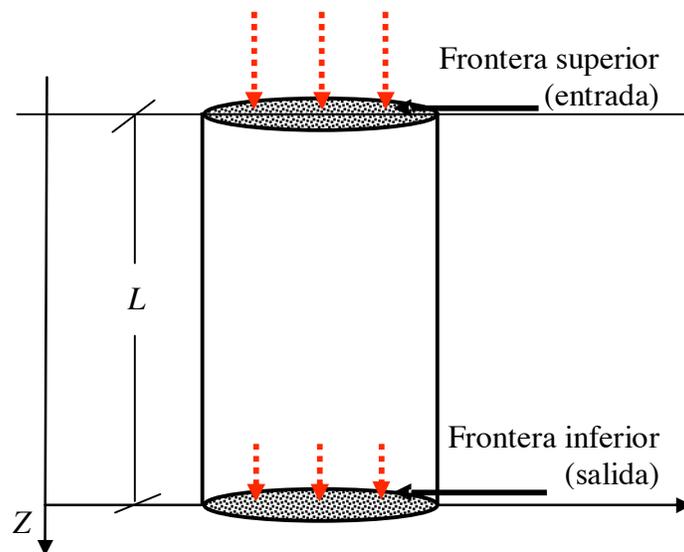
Debe notarse que  $\theta = \theta_m + \theta_{im}$ .

Para realizar los cálculos de la distribución  $C(Z, T)$  y  $C_I(Z, T)$  utilizando las ecuaciones mencionadas arriba y conociendo las propiedades  $\rho$ ,  $K_d$ ,  $D$ ,  $f$ ,  $\alpha$ ,  $\mu$  y  $\gamma$  con sus subíndices correspondientes, así como para determinar estas propiedades utilizando los datos experimentales sobre  $C(Z, T)$  y  $C_I(Z, T)$  o  $C(L, T)$  y  $C_I(L, T)$ , donde  $Z = L$  es el fondo de la columna del suelo, existe el programa de cómputo CXTFIT 2.1. (Toride *et al.*, 1999).

### Las condiciones iniciales y de frontera

Para iniciar la solución de las ecuaciones de transporte ya descritas, se precisa definir las condiciones iniciales y de frontera. Estas condiciones se refieren a lo que sucede con la concentración del soluto en la solución en determinados puntos del medio donde se mueve el soluto. Puntos que se expresan en términos de distancia ( $Z$ ) y tiempo ( $T$ ). Es decir,  $C(Z, T)$ .

Las condiciones iniciales y de frontera que se señalan acá están referidas a los experimentos de desplazamiento con columnas de suelo. Para este caso, se parte de conocer una condición inicial y dos condiciones de frontera.



**Figura 3.** Esquema de las fronteras superior e inferior en una columna de suelo de longitud  $L$ .

### ***Condición inicial***

En esta condición se establece lo que sucede con la concentración del soluto ( $C$ ) a cualquier distancia vertical a lo largo de la columna ( $Z$ ) en el tiempo 0. Para el caso de las columnas de desplazamiento como trabajadas en este estudio, en el tiempo 0 se asume que para cualquier distancia  $Z$  a lo largo de la columna, hay una concentración inicial ( $C_i$ ), que puede ser 0, es decir, se asume que no hay soluto dentro de la columna.

Esta condición de frontera se describe así (van Genuchten and Wagenet, 1989):

$$C(Z,0) = C_i = 0$$

### ***Condiciones de frontera superior $C(x = 0, t = 0)$***

Esta condición hace referencia a lo que sucede en la entrada o extremo superior de la columna,  $Z = 0$ , en cualquier tiempo  $T$  del experimento. Cuando se aplica el soluto en forma de pulso, esto abarca un periodo de tiempo muy pequeño en relación al tiempo de duración total del experimento, se establecen dos momentos para esta condición de frontera.

1) *Período de tiempo en el cual se aplica el pulso  $0 < T < T_1$*

$$Z = 0 \quad 0 < T < T_1 \quad C = C_0$$

Donde

$C_0$  es la concentración del soluto en el pulso que se aplica.

2) *Período de tiempo después de  $T_1$ .*

$$Z = 0 \quad T > T_1 \quad C = 0$$

Esto significa que después de  $T_1$ , la concentración del soluto en la parte superior de la columna es 0, es decir que la solución que se aplica a la columna está libre del soluto.

### ***Condición de frontera inferior $C(Z = L, T \geq 0)$***

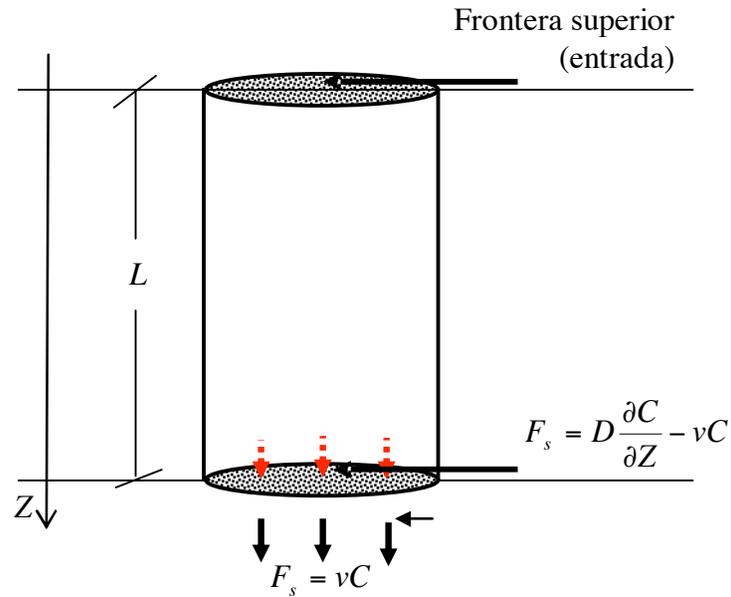
Esta condición de frontera se refiere a lo que sucede con la concentración del soluto a la salida o extremo inferior de la columna ( $Z = L$ ) en cualquier tiempo del experimento ( $T \geq 0$ ). Esta condición se describe así (van Genuchten and Wagenet, 1989):

$$Z = L \quad T \geq 0 \quad \frac{\partial C}{\partial Z} = 0$$

Para entender que sucede con el soluto en esta condición de frontera, se presenta el esquema de la Figura 4.

Ates de salir de la columna, cuando  $Z$  toma el valor de  $L$ , el flujo del soluto está descrito por la ecuación

$$F_s = D \frac{\partial C}{\partial Z} - vC \quad (45)$$



**Figura 4.** Esquema de la condición de frontera inferior en la columna de suelo.

Pero al instante de salir de la columna, desaparece la dispersión y el flujo del soluto se da solamente por flujo convectivo.

$$F_s = -vC \quad (46)$$

Sustituyendo (46) en (45)

$$vC = D \frac{\partial C}{\partial Z} - vC \quad (47)$$

Resolviendo la ecuación

$$vC - vC = D \frac{\partial C}{\partial Z}$$

$$0 = D \frac{\partial C}{\partial Z}$$

Que es la condición de frontera inferior.

### Equivalencia adimensional de los modelos de no equilibrio físico y químico

Con la finalidad de facilitar su solución matemática, Nkedi-Kizza *et al.* (1984) establecieron una serie de relaciones para adimensionalizar los distintos componentes de los modelos de no equilibrio físico y de no equilibrio químico, las cuales se muestran en el Cuadro 2.

**Cuadro 2.** Parámetros adimensionales para los modelos de transporte de no equilibrio químico y de no equilibrio físico.

Parámetro	Modelo de no equilibrio químico	Modelo de no equilibrio físico
$t$	$vT/L$	$vT/L$
$z$	$Z/L$	$Z/L$
$P$	$vL/D$	$v_m L/D_m$
$\beta$	$(\theta + f\rho K_d)/(\theta + \rho K_d)$	$(\theta_m + f\rho K_d)/(\theta + \rho K_d)$
$R$	$1 + \rho K_d/\theta$	$1 + \rho K_d/\theta$
$\omega$	$\alpha(1 - \beta)RL/v$	$\alpha L/\theta v$
$c$	$C/C_0$	$C_m/C_0$
$c_1$	$s_k/[ (1 - f)K_d C_0 ]$	$C_{im}/C_0$
$m_1$	$(\theta\mu_l + f\rho K_d\mu_{s,e})L/(\theta v)$	$(\theta_m\mu_{l,m} + f\rho K_d\mu_{s,m})L/\theta v$
$m_2$	$(1 - f)\rho K_d\mu_{s,k}L/(\theta v)$	$[ \theta_{im}\mu_{l,im} + (1 - f)\rho K_d\mu_{s,im} ]L/\theta v$
$\gamma_1$	$L(\theta\gamma_l + f\rho\gamma_{s,e})/[\theta v C_0]$	$L(\theta_m\gamma_{l,m} + f\rho\gamma_{s,m})/[\theta v C_0]$
$\gamma_2$	$L(1 - f)(\rho\gamma_{s,c})/[\theta v C_0]$	$L(\theta_{im}\gamma_{l,im} + f\rho\gamma_{s,im})/[\theta v C_0]$

La sustitución de estos parámetros adimensionales en las ecuaciones del modelo de no equilibrio físico (41) y (42) o en el modelo de no equilibrio químico (43) y (44), conduce al siguiente sistema de ecuaciones:

$$\beta R \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \beta)R \frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z} - m_1 c + \gamma_1(z) \quad (48)$$

$$(1 - \beta)R \frac{\partial c_1}{\partial t} = \omega(c - c_1) - m_2 c_1 + \gamma_2(z) \quad (49)$$

donde  $c$  es la fracción de la concentración del soluto en el agua del suelo;  $c_1$  es la fracción de la concentración del soluto adsorbida por el suelo;  $z$  es la fracción de la profundidad del suelo en donde se localiza el soluto;  $t$  es el tiempo adimensional o el número de volúmenes de poros de

lixiviados que han pasado por la columna o perfil a la profundidad  $z$  (volumen de poros hace referencia al volumen de agua o lixiviado que han pasado por los poros activos);  $P$  es el parámetro de Peclet;  $\beta$  es un coeficiente de división del soluto;  $\omega$  es un coeficiente adimensional de transferencia de masa;  $m_1$  y  $m_2$  son coeficientes de decaimiento de primer orden para la degradación del soluto, y  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son coeficientes de producción o pérdida del soluto.

### **5.10 Tipos de experimentos para estudiar el transporte de solutos en el suelo**

Conocer la distribución de cualquier soluto en el suelo precisa de obtener datos de concentración del soluto, distancia de ubicación en el perfil y tiempo de llegada. Estos datos son útiles para alimentar los modelos descritos arriba y obtener así soluciones para dichas ecuaciones. Las soluciones obtenidas a partir de los datos experimentales permiten después predecir el transporte de un soluto en el suelo. Es por ello muy importante la calidad de obtención de los datos y el tipo de experimento con el cual se obtienen dado que el transporte de solutos ocurre en condiciones de campo.

Los distintos experimentos de transporte de solutos se basan en monitorear el desplazamiento del soluto inducido por el movimiento del agua. Tres tipos de experimentos son los más comunes:

- Columnas empacadas,
- Columnas inalteradas y
- Lísímetros.

La columna empacada consiste en empacar homogéneamente suelo que ha sido pasado por una malla de determinado diámetro, a determinada densidad, en un tubo de vidrio o de plástico. El diámetro de la columna varía de 2 a 10 cm y su longitud varía de 10 a 30 cm. El diámetro máximo de partículas y la densidad del suelo en la columna se define en función de los intereses del estudio (tamaño y distribución de partículas y poros a estudiar).

La columna inalterada consiste en una columna de suelo que se extrae del campo con la mínima perturbación posible para preservar su estructura y su heterogeneidad. Esta columna, que se fija dentro de un tubo plástico o de vidrio, puede tener diámetro de 10 a 30 cm y longitud de 15 a 40 cm (White *et al.*, 1998).

Un lisímetro es una versión más grande de una columna inalterada. Su diámetro puede ser arriba de 1.0 m y su profundidad de 1.0 a 1.5 m (White *et al.*, 1998).

En los tres casos, el experimento consiste básicamente en inyectar una solución conteniendo un trazador del agua y del soluto de interés en la parte superior del suelo. En los experimentos en columnas empacadas y en columnas inalteradas, el desplazamiento del trazador y del soluto se realiza posteriormente a lo largo de la columna con un flujo de una solución que reproduce la solución del suelo a modo de no alterar las características fisicoquímicas en el interior de la columna. A la salida de la columna se colectan los lixiviados con cierta periodicidad y se determinan las concentraciones del trazador y del soluto. En el caso de los lisímetros, el desplazamiento del trazador y del soluto puede inducirse de la misma forma descrita para las columnas o bien se deja que ocurra naturalmente por efecto de la infiltración del agua de lluvia.

Los experimentos en columna pueden establecerse en laboratorio, bajo condiciones controladas, y tienen la ventaja de permitir la preponderancia de flujo unidireccional. Los lisímetros tienen la ventaja de que pueden instalarse en el campo con lo cual el estudio del transporte refleja mejor las condiciones reales del suelo. Además, los lisímetros permiten estudiar la evolución en el tiempo de la concentración de los solutos en el suelo, no así las columnas empacadas o intactas donde solamente se puede estudiar la concentración de los solutos en los lixiviados a la salida de la columna. La desventaja de los lisímetros son los problemas de imprecisión que causa el no controlar una serie de factores y de heterogeneidad presentes en el sistema (White *et al.*, 1998).

Con las columnas empacadas se puede evaluar cambios en la distribución de partículas y de poros sobre el transporte de solutos (Prado, 2006), pero principalmente permite diferenciar los efectos de los procesos físicos respecto a los efectos de los procesos químicos sobre el transporte de solutos. Por su parte, las columnas inalteradas permiten evaluar el efecto de la estructura natural del suelo sobre el transporte de solutos y por tanto valorar la distribución e interconexión de la porosidad del suelo no alterado.

La utilización de lisímetros o de columnas es una elección que obedece principalmente a facilidades de manejo y de tiempo experimental (White *et al.*, 1998).

También para estudiar con mayor detalle y en forma independiente procesos como la adsorción y la degradación, se utilizan experimentos específicos, tales como la adsorción con experimentos batch, y la degradación con experimentos de incubación.

Hay una controversia entre los investigadores respecto al tipo de experimentos de donde se obtienen los datos sobre los procesos de sorción y de degradación que se utilizan en los modelos de transporte. Hay una regla implícita de que cada uno de los parámetros que alimentan el modelo debe obtenerse de experimentos realizados de manera independiente. Así, muchos investigadores utilizan experimentos en batch para la obtención del parámetro de sorción, que se realiza en condiciones estáticas, y experimentos de incubación para determinar la tasa de degradación. Por otra parte, hay una tendencia en general a que la mayor parte de parámetros de transporte deben de determinarse en experimentos bajo condiciones de transporte porque reproducen mejor lo que sucede en el campo, en vez que con experimentos en condiciones estáticas. Aspectos más detallados de esta discusión pueden encontrarse en Maraqa *et al.* (1998) y Prado (2006).

#### **5.11 El uso de trazadores del agua en los experimentos de transporte de solutos**

Conocer con precisión el movimiento del agua en el suelo en los experimentos de transporte es básico en este tipo de estudios pues es con respecto al movimiento del agua que se describe el movimiento del soluto. Una manera directa de seguir el movimiento del agua es añadirle una sustancia miscible que pueda identificarse y medirse con facilidad, y que sea inerte. Esta sustancia es la que se conoce con el nombre de trazador.

Las características que debe cumplir el trazador del agua son las siguientes (Custodio, 1976):

- Viajar a la misma velocidad del agua
- Que no se separe del agua, no se precipite ni sufra retención por filtración mecánica.
- No interaccione con el suelo, no sea absorbido, ni sufra procesos de intercambio iónico o isotópico.
- Que sea estable, químicamente y biológicamente en el agua en el que sea utilizada, es decir que no se oxide, no se reduzca y no se degrade.
- Que al agregarse al agua, esta no sufra alteración física, o química de sus propiedades.

- Que no altere las propiedades del terreno, permeabilidad, ni porosidad.
- Que baste con utilizar pequeñas cantidades y aun así sea fácil su detección en forma cuantitativa
- Que sea de fácil manejo
- Que no sea tóxico
- Que sea relativamente barato y fácil de obtener
- Que no exista en el agua y que el suelo no lo aporte naturalmente.

Los trazadores del agua pueden ser de dos tipos: aniónicos o isotópicos. Los trazadores aniónicos principales son el  $\text{Cl}^-$  y el  $\text{Br}^-$  por su carácter conservativo y escasa presencia natural en los suelos. Tienen la desventaja de su reactividad en suelos con alto contenido de arcillas donde la carga electroquímica negativa de las arcillas induce exclusión aniónica, lo cual provoca una rápida salida de estos trazadores. Del mismo modo, presentan reactividad en suelos con arcillas de carga variable, pues las superficies de este tipo de arcillas, dependiendo del pH del suelo, tienen la particularidad de retener cationes o aniones provocando retardo en la salida del trazador.

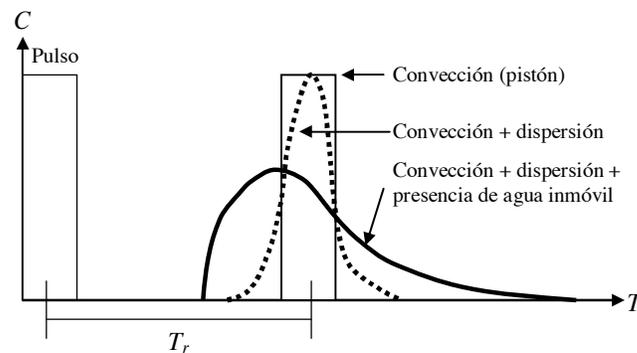
Los trazadores isotópicos del agua consisten en que alguno de los elementos que componen la molécula de agua (Hidrógeno u Oxígeno) es un isótopo con escasa presencia natural en el conjunto de moléculas del agua. En ello consiste su ventaja de trazador pues el agua utilizada en el experimento es enriquecida con moléculas de agua que contienen este tipo de isótopo. Los isótopos de los elementos que componen el agua son de dos tipos: radioactivos o estables. En el caso del Hidrógeno los trazadores radioactivos más usados son tritio o deuterio, y tienen la desventaja de que las metodologías de trabajo con estos isótopos son relativamente complicadas y requieren condiciones especiales para su uso debido al problema de seguridad sanitaria para las personas (Sparks, 1995). En el caso del Oxígeno, el isótopo más común en las investigaciones de transporte es el oxígeno 18 ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ).

### **5.12 Las curvas de elusión y su interpretación**

El producto final de los experimentos de desplazamiento son las curvas de elusión, la cual es una gráfica que se construye con la concentración del trazador del agua o del soluto a la salida de la

columna en función del tiempo de salida. El análisis de la curva de elusión del trazador del agua permite definir los procesos hidráulico-dispersivos, con el fin de desacoplarlos de los procesos químicos y biológicos. El análisis de las curvas de elusión del soluto permite la definición de los procesos implicados en el transporte del soluto a través de la matriz del suelo y la estimación de los parámetros que dan cuenta de estos procesos (Li *et al.*, 2007).

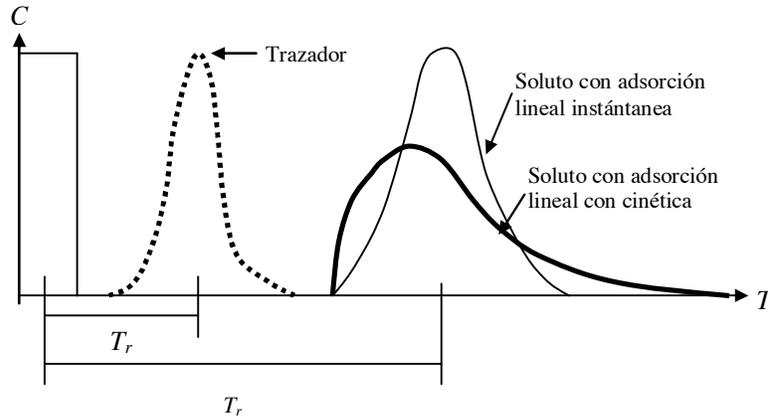
La forma de las curvas de elusión del trazador y del soluto refleja todos los procesos que afectan el movimiento del agua y del soluto. En caso de aplicación de una sustancia química sobre la superficie de una columna de suelo en forma de un pulso y la lixiviación de esta sustancia del suelo homogéneo bajo régimen permanente del flujo de agua, las formas posibles de las curvas de elusión se presentan en las Figuras 5 y 6.



**Figura 5.** Curvas de elusión de un trazador para tres tipos de procesos que intervienen en el transporte. Aquí el balance de masa es igual a 1 (es decir que la masa lixiviada del suelo es igual a la masa aplicada al suelo) y el tiempo de residencia del trazador ( $T_r$ ) es idéntico en los tres casos.

Observando el caso del trazador, si el movimiento fuera solamente por convección se observaría un efecto de pistón, es decir, el pulso aplicado a la entrada de la columna sería de forma igual a la salida, solamente desplazado por un tiempo  $T_r$  (tiempo de residencia). El efecto de dispersión hace que la salida del trazador tome la forma de una curva simétrica en torno a  $T_r$ . Si en la columna de suelo existen zonas de agua inmóvil, la curva de salida del trazado se achatará y será asimétrica en torno a  $T_r$ . El contenido de agua en la fase móvil influye sobre el tiempo de salida de la curva, el coeficiente difusión- dispersión de la fase móvil influye sobre la cuesta del frente

de adsorción, mientras que el coeficiente de intercambio entre las fracciones de agua móvil e inmóvil influye sobre el coleo a la derecha de la curva (Pallud, 2000, citado en Prado, 2006).

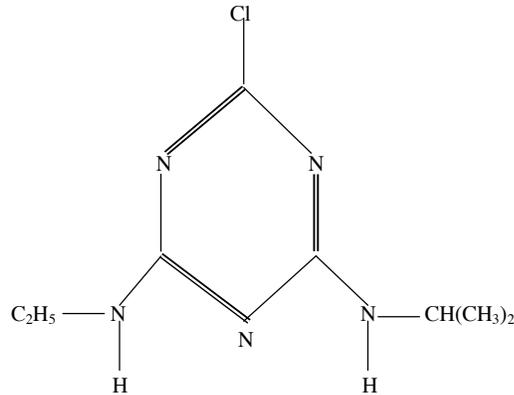


**Figura 6.** Curvas de elusión obtenidas para un soluto con adsorción lineal reversible. El balance de masa de cada curva es 1.  $T_r$  es el tiempo de residencia. El retardo ( $R$ ) del soluto reactivo se obtiene por la

$$\text{relación } R = \frac{T_r \text{ soluto}}{T_r \text{ trazador}}.$$

### 5.13 La Atrazina

Este es uno de los plaguicidas que más interés ha despertado en el mundo [6-cloro-N<sup>2</sup>-etil-N<sup>4</sup>-isopropil-1,3,5-triazina-2,4diamina] por el tiempo que lleva aplicándose en los campos agrícolas y por el incremento de las áreas agrícolas donde se utiliza. Su molécula base está compuesta de un ciclo aromático de seis miembros con tres átomos de nitrógeno (Weber *et al.*, 2006). Tiene acción herbicida y actúa inhibiendo la fotosíntesis en el fotosistema II con iones halógenos efectuando la acción herbicida (FAO, 2007). Este herbicida empezó a utilizarse en los años 1950's y a finales del siglo pasado era el herbicida más utilizado en el mundo, entre 70,000 a 90,000 ton por año (Graymore *et al.*, 2001), para el control de malezas en cultivos de hoja ancha en pre y post-emergencia, especialmente en los cultivos de maíz y soya.



**Figura 7.** Esquema de la estructura molecular de atrazina

Desde luego, una vez aplicado, la atrazina puede alcanzar plantas cercanas no objetivo, el suelo, y las aguas de superficie vía la dispersión durante la aplicación. La atrazina es aplicada directamente sobre las malezas durante la aplicación foliar o directamente al suelo durante las aplicaciones más frecuentes en pre-emergencia. La atrazina puede ser transportada indirectamente al suelo debido a la interceptación incompleta durante la aplicación foliar o por el lavado posterior a la aplicación foliar vía el riego o las lluvias.

#### **Algunas características del comportamiento de atrazina en el ambiente**

Atrazina es considerado un compuesto móvil y persistente en el ambiente. Diversos trabajos han confirmado su presencia en aguas subterráneas y superficiales (EPA, 2003; Graymore et al., 2001; Waring and Moore, 2004). La principal ruta de degradación de atrazina es la degradación microbiana bajo condiciones aeróbicas (EPA, 2003). Se considera también que atrazina sufre una rápida degradación sobre el follaje. Del mismo modo, la atrazina sufre una rápida volatilización debido a su relativo bajo valor de la constante de la Ley de Henry ( $2.6 \times 10^{-9} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).

La atrazina ha mostrado ser persistente en aguas subterráneas y en aguas superficiales donde hay limitaciones de transporte, porque los acuíferos tienen una muy baja conductividad hidráulica o las aguas superficiales están estancadas, por lo que el tiempo de residencia hidrológico se hace relativamente largo. En condiciones anaeróbicas, se ha reportado que el tiempo de vida media en agua, y su tiempo de vida media en sedimento es de alrededor de 578, y 330 días, respectivamente (EPA, 2003). Se ha reportado además que atrazina es resistente a la hidrólisis

abiótica (estable en los pHs 5, 7, y 9), y a la fotólisis directa en el medio acuoso (estable bajo la luz del sol en 7 de pH), y es solamente medianamente susceptible a la biodegradación en el suelo (tiempo de vida media en laboratorio en condiciones aeróbicas de 3-4 meses) (EPA, 2003; Hang y Nassetta, 2003).

La base de datos FOOTPRINT sobre propiedades de pesticidas (AERU, 2007) señala que atrazina tiene una vida media típica en el suelo de 75 días (moderadamente persistente), en laboratorio a 20 °C esta vida media en el suelo es de 66 días (moderadamente persistente) y en condiciones de campo es de 29 días (no persistente). Esta misma fuente señala que diversos estudios de laboratorio dan una vida media de atrazina en el rango de 28 a 150 días y en campo de 12 a 108 días.

Se reporta también que la división de atrazina entre el suelo y el agua es baja. El coeficiente de adsorción de Freundlich tiene valores  $< 3$  y a menudo  $< 1$  (EPA, 2003). La base de datos FOOTPRINT reporta un coeficiente de adsorción de Freundlich de 2.04 (AERU, 2007).

La volatilidad como una ruta de la disipación de atrazina en campo crea preocupaciones sobre el destino atmosférico de atrazina. No se sabe los efectos adversos que la deposición de atrazina puede causar a los cultivos. Atrazina y sus metabolitos desetilatrazina y desisopropilatrazina han sido detectados extensamente en el agua de lluvia en varias regiones de los Estados Unidos, donde la deposición masiva de atrazina y su metabolitos es más alta sobre las zonas donde se cultiva maíz, y disminuye con la distancia fuera de estas zonas de cultivo. Las altas tasas de desetilatrazina en estas zonas, se atribuyen a degradación de la atrazina en la atmósfera (EPA, 2003).

### **Implicaciones de atrazina sobre la salud humana**

Lo preocupante del destino que sigue la atrazina en el ambiente es el riesgo tóxico potencial a la salud humana y al ambiente. En los humanos puede provocar alteraciones del hígado y del corazón así como posibles efectos endocrinos y teratogénicos (CICOPLAFEST, 2004). En 2003, en los Estados Unidos había una fuerte discusión sobre si atrazina era responsable del cáncer de próstata en humanos (EPA, 2003). La Environmental Protection Agency (EPA) de los Estados

Unidos estableció una concentración máxima permisible en agua potable de  $3 \mu\text{g l}^{-1}$  y restringió su uso desde 1993 (Rusiecki *et al.*, 2004). Por su parte, la Comunidad Europea estableció un límite máximo de  $1 \mu\text{g l}^{-1}$  y recomendó la prohibición de su uso desde 1990 (Wikipedia, 2008).

### **El uso de atrazina en México**

En 1995, en la agricultura mexicana se utilizaron 54,579 toneladas métricas de plaguicidas (INE, 2000), correspondiendo el 28.7 % de este volumen a herbicidas. De este total de herbicidas, el ingrediente activo Atrazina constituyó el 12.8 %, y se colocó en ese año como el tercer plaguicida más usado en México.

Los estudios de monitoreo de atrazina tanto en el suelo como en las aguas superficiales o subterráneas son escasos en México. Jiménez (1991) estudió la persistencia de atrazina en el suelo y el movimiento de atrazina vía las aguas superficiales en un Luvisol de Chiapas. Un segundo estudio fue realizado por Ruiz (2001) en Colima evaluando el efecto de un abono verde sobre la degradación de atrazina.

#### **5.14 Los estudios de transporte de atrazina en el suelo**

De la serie de trabajos que se han hecho sobre el transporte de atrazina en diversos tipos de suelos, y bajo distintos tipos de experimentos, las columnas intactas de suelo, el uso de lisímetros y el monitoreo del perfil del suelo en el campo, han contribuido a demostrar la presencia de flujos preferenciales (Gaber *et al.*, 1995; Tindall and Vencill, 1997; Mersie *et al.*, 1999; Laabs *et al.*, 2004; Sonon and Schawb, 2004; Delphin and Chapot, 2006). Dichos flujos preferenciales han sido explicados por la presencia de grandes agregados en el suelo (Ma and Selim, 1997; Tindall and Vencill, 1997) o por los macroconductos formados por las raíces (Mersie *et al.*, 1999), o por inestabilidades del flujo en presencia de alto contenido de humedad del suelo (Sonon and Schawb, 2004).

La variabilidad espacial y temporal de las concentraciones de atrazina ha sido demostrada con experimentos en campo (Ghidey *et al.*, 1997; Müller *et al.*, 2003) y las mismas están

correlacionadas al pH, a la capacidad de intercambio catiónico y al contenido de materia orgánica del suelo (Ghidey *et al.*, 1997).

Las columnas empacadas de suelo y las columnas intactas han servido para evaluar y mejorar los modelos de transporte de solutos basados en la ecuación de convección-dispersión y representar mejor los procesos de transporte o sorción en no equilibrio y la degradación (Gamerdinger *et al.*, 1990; Gamerdinger *et al.*, 1991; Singh *et al.*, 1996; Chen and Wagenet, 1997; Ma and Selim, 1997; Montoya *et al.*, 2006). Estos estudios han remarcado la importancia de utilizar trazadores como los aniones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$ , o marcadores como deuterio ( $^2\text{H}_2\text{O}$ ), tritio ( $^3\text{H}_2\text{O}$ ) u oxígeno 18 ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) para describir el movimiento del agua. Estos trazadores utilizados en columnas empacadas y en columnas intactas son la única manera para diferenciar los efectos de los procesos físicos de los procesos químicos de no equilibrio en el transporte de atrazina.

El uso de los experimentos en batch se ha venido utilizando para evaluar la capacidad de sorción de los suelos sobre atrazina y la cinética de sorción. Gamerdinger *et al.* (1991), estudiando el transporte de atrazina en columnas empacadas de un suelo franco limoso y un suelo franco arcilloso no volcánicos, encontraron que las curvas simuladas se ajustan bien asumiendo sorción lineal que obtuvieron de isotermas experimentales. Otros estudios han encontrado que la sorción de atrazina es dependiente del tiempo y que el modelo de sorción de Freundlich se ajusta adecuadamente a las isotermas de sorción experimentales (Baskaran *et al.*, 1996; Chen and Wagenet, 1997; Mersie *et al.*, 1999). En modelos de transporte, Baskaran *et al.* (1996) encontraron que la curva simulada se ajusta bien a los datos utilizando valores de sorción de Freundlich o asumir sorción lineal tanto en un suelo alofánico como en un suelo no alofánico; Singh *et al.* (1996) han utilizado con éxito valores de sorción de isotermas lineales para modelar el transporte en no equilibrio en columnas empacadas de un suelo franco arenoso; en tanto que Chen and Wagenet (1997) encontraron que utilizar los valores de sorción de Freundlich refleja mejor la sorción que ocurre durante el transporte en un suelo franco limoso.

Respecto a la degradación, los resultados son diferentes de acuerdo al tipo de suelos y a las condiciones experimentales. Gamerdinger *et al.* (1991) encontraron mayor degradación en experimentos en incubación ( $T_{0.5} = 15$  días) que en experimentos con columnas empacadas ( $T_{0.5}$

= 29 días) en un suelo franco limoso no volcánico. Laabs *et al.* (2004), en condiciones de campo, encontraron mayor degradación de atrazina en suelos arcillosos ( $T_{0.5}$  entre 0.8 a 20 días) que en suelos arenosos ( $T_{0.5}$  entre 0.2 a 11 días) tropicales no volcánicos. Müller *et al.* (2003), bajo condiciones de campo de 0 a 4 cm de profundidad, de un suelo alofánico volcánico, encontraron vidas medias de atrazina de 9 a 12 días.

Algunos estudios de transporte de atrazina que se han realizado en suelos Andosol han mostrado los efectos de este particular tipo de suelos (Baskaran *et al.*, 1996; Stolpe and Kuzila, 2002; Close *et al.*, 2003; Müller *et al.*, 2003). Baskaran *et al.* (1996) y Müller *et al.* (2003) encontraron que el contenido de carbono orgánico y la presencia de arcillas alofánicas determina una mayor persistencia o sorción de atrazina en el suelo; Close *et al.* (2003) también encontraron una reducida movilidad de atrazina en un suelo alofánico; sin embargo, Stolpe and Kuzila (2002) encontraron que atrazina tiene mayor movilidad en suelos con arcillas alofánicas, alto contenido de materia orgánica y baja densidad aparente respecto a la movilidad que presenta en suelos de otro tipo que contienen contenidos de carbono orgánico y valores de pH similares.

Del resumen breve sobre distintos estudios de transporte de atrazina en el suelo que se reportan para distintas regiones del mundo, puede verse que los mismos se han realizado en diferentes tipos de suelos y bajo distintas condiciones experimentales. Si bien ello no permite una comparación adecuada, su contribución es importante para la comprensión del comportamiento de atrazina en el suelo. Pese a ello, los estudios sobre transporte de atrazina en el suelo son escasos en suelos tipo Andosol y en suelos de América Latina, de modo que los estudios en estos suelos, y en esta región, siguen siendo relevantes para la generación de estrategias adecuadas de uso de los plaguicidas, como de manejo de los recursos suelo y agua, con el propósito de minimizar los riesgos de contaminación.

### **5.15 La detección de atrazina en aguas y suelo: la cromatografía líquida de alta resolución**

Las dosis de aplicación de plaguicidas en los campos agrícolas varían de 5 g a 4 kg de ingrediente activo por hectárea. Cuando se incorporan en la capa arable del suelo (primeros 20 cm de profundidad) estas cantidades se convierten a concentraciones en el rango de  $2 \mu\text{g l}^{-1}$  a 2

mg  $l^{-1}$  a. Como los compuestos se dispersan y se degradan, las concentraciones en el suelo y en el agua se convierten extremadamente pequeñas y requieren técnicas analíticas sofisticadas para su medición (Rowell, 1994). De acuerdo con los grupos químicos de los plaguicidas, se desarrollan técnicas analíticas específicas.

La detección de atrazina de muestras de suelo o agua, se realiza con cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC/MS) (Auersperger *et al.*, 2005) o bien con cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) (Tran *et al.*, 2007), y más recientemente con métodos de inmunoensayos (Baranowska *et al.*, 2007). Una de las ventajas de HPLC es que no requiere la extracción de atrazina en forma no acuosa pues esta técnica permite trabajar con inyecciones de atrazina en forma acuosa y no acuosa. La desventaja principal de HPLC es su pobre sensibilidad a concentraciones muy bajas de atrazina. Para superar esta desventaja, se ha desarrollado un paso previo de concentración de atrazina a partir de muestras de agua o de extractos de suelo. El procedimiento de este paso de concentración es conocido como extracción en fase sólida (EFS) cuyo principio es la extracción de atrazina (un compuesto orgánico no polar) de la muestra utilizando un solvente orgánico. Este procedimiento también permite la limpieza de la muestra, principalmente de extractos acuosos de suelo, los cuales contienen sustancias húmicas solubles que provocan fuertes interferencias en la determinación de concentraciones bajas del plaguicida (Espinoza and Báez, 2003).

## 6. Referencias

- Addiscott TM, Wagenet RJ (1985) Concepts of solute leaching in soils: a review of modelling approaches. *Journal of Soil Science*. 36: 411-424.
- Agriculture & Environment Research Unit (2007) *The FOOTPRINT pesticide properties database: Atrazine*. Disponible en: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/index.htm>.
- Amoozegar A, Wilson GV (1999) Methods for measuring hydraulic conductivity and drainable porosity. En Skaggs RW, van Shilfgaarde J, (Eds.). *Agricultural Drainage*. Madison, Wisconsin, USA. pp. 1149-1205.
- Armstrong DE, Chesters G, Harris, RF (1967) Atrazine hydrolysis in soil. *Soil Science Society of America Proceedings*. 31: 61-66.

- Auersperger P, Lah K, Kus J, Marsel J (2005) High precision procedure for determination of selected herbicides and their degradation products in drinking water by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1088: 234-241.
- Baranowska I, Barchanska H, Abuknesha RA, Price RG, Stalmach A (2008) ELISA and HPLC methods for atrazine and simazine determination in trophic chains samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 70: 341-8.
- Baskaran S, Bolan NS, Rahmanb A, Tillman RW (1996) Non-equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils. *Pesticide Science*. 46: 333-343
- Bear J (1972) *Dynamics of fluids in porous media*. Dover Publications, Inc. New York, USA. 764 p.
- Boivin P (2007) Anisotropy, cracking, and shrinkage of Vertisol samples experimental study and shrinkage modeling. *Geoderma*. 138: 25–38.
- Calvet R (1989) Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*. 83: 145-177.
- Cameron DA, Klute A (1977) Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. *Water Resources Research*. 13: 197-199.
- Cea M, Seaman JC, Jara AA, Fuentes B, Mora ML, Diez MC (2007) Adsorption behavior of 2,4-dichlorophenol and pentachlorophenol in an allophanic soil. *Chemosphere*. 67: 1354–1360.
- CICOPLAFEST (2004) *Catálogo de plaguicidas*. Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas, México, D. F. Versión electrónica.
- Close ME, Magesan GN, Lee R, Stewart MK, Hadfield JC (2003) Field study of pesticide leaching in an allophanic soil in New Zealand. 1: Experimental results. *Australian Journal of Soil Research*. 41: 809-824.
- Correia FV, Macrae A, Guilherme LRG, Langenbach T (2007) Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. *Chemosphere*. 67: 847-854.
- Crescimanno G, de Santis A, Provenzano G (2007) Soil structure and bypass flow processes in a Vertisol under sprinkler and drip irrigation. *Geoderma*. 138: 110–118.
- Chen W, Wagenet RJ (1997) Description of atrazine transport in soil with heterogeneous nonequilibrium sorption. *Soil Science Society of American Journal*. 61:360-371.
- Coulombe CE, Wilding LP, Dixon JB (1996) Overview of Vertisols: characteristics and impacts on society. En *Advances in Agronomy*. Sparks DL (Ed.). 57: 290-375.

- Custodio E, Llamas MR (1975) *Hidrología subterránea*. Tomo II. Ed. Omega. Barcelona, España. pp. 1196-1209.
- Delphin JE, Chapot JY (2006) Leaching of atrazine, metolachlor and diuron in the field in relation to their injection depth into a sil loam soil. *Chemosphere*. 64: 1862-1869.
- Díaz E, Duarte O, Cerana J, Fontanini P (2003) Ajuste metodológico en la medición de la conductividad hidráulica saturada “*in situ*” en suelos Vertisoles y entisoles de la república Argentina mediante el permeámetro de Guelph. *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo*. 6: 153-158.
- Environmental Protection Agency (2003) *Decision Documents for Atrazine*. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C. USA. 285 p.
- Espinoza J, Báez ME (2003) Determination of atrazine in aqueous soil extracts by High-Performance Thin-Layer Chromatography. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 48: 19-23.
- Fassbender, H. W. y Bornemisza, E. 1994. Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. 2ª. Ed. San José Costa Rica, IICA. 274 p
- Food and Agricultural Organization (2007) *Clasificación de Herbicidas*. Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/T1147S/t1147s0e.htm#caracterización%20de%20los%20principales%20grupos%20de%20herbicidas>.
- Gaber HM, Inskip WP, Comfort SD, Wraith JM (1995) Nonequilibrium transport of Atrazine through large intact soil cores. *Soil Science Society of America Journal*. 59: 60-67.
- Gamerding AP, Wagenet RJ, van Genuchten MTh (1990) Application of two-site/two-region models for studying simultaneous nonequilibrium transport and degradation of pesticides. *Soil Science Society of America Journal*. 54: 957-963.
- Gamerding AP, Lemley AT, Wagenet RJ (1991) Nonequilibrium sorption and degradation of three 2-chloro-s-triazine herbicides in soil water systems. *Journal of Environmental Quality*. 20: 815-822.
- García Navarro A (2005) *Lección 4: componentes del suelo*. Área de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Extremadura, Extremadura, España. Disponible en: <http://www.unex.es/edafo/ECAP/ECAL4FSCMMinPrim.htm>.
- Ghidey F, Alberts EE, Lerch RN (1997) Spatial and temporal variability of herbicides in a claypan soil watershed. *Journal of Environmental Quality*. 26: 1555-1564.
- Hang S, Nasseta M (2003) Evolución de la degradación de la atrazina en dos perfiles de suelo de la provincia de Córdoba. INTA, Argentina. *Revista de Investigaciones Agropecuarias*. 3: 29-48.

- Instituto Nacional de Ecología (2000) *Características de peligrosidad ambiental de los plaguicidas*. Ed. INE, México, D. F. 270 p.
- Jarvis N (1998) Modeling the impact of preferential flow on nonpoint source pollution. En Selim HM, Ma L (Eds.). *Physical Nonequilibrium in Soils: Modelling and Application*. Chelsea, Michigan, USA. pp. 311-347.
- Jiménez J (1991). *Persistencia y movimiento de atrazina en un Luvisol de la Fraylesca, Chiapas*. Tesis MC. Colegio de Postgraduados, Montecillo, Texcoco, Estado de México. 80 p.
- Jury WA, Gardner WR, Gardner WH (1991) *Soil Physics*. Fifth Ed. John Wiley & Sons INC, New York, USA. 328 p.
- Jury WA, Ghodrati M (1989) Overview of organic chemical environmental fate and transport modeling approaches. En Sawhney BL, Brown, K (Eds.). *Reactions and Movement of Organic Chemical in Soils*. Madison, Wisconsin, USA. Pp. 271-304.
- Koskinen WC, Harper SS (1990) En Cheng H (Ed.). *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*. Madison, Wisconsin, USA. pp. 51-101.
- Laabs V, Amelung W, Pinto A, Zech W (2002) Fate of Pesticides in Tropical Soils of Brazil under Field Conditions. *Journal of Environmental Quality*. 31: 256–268.
- Leij FJ, van Genuchten MTh (1999) Principles of solute transport. En Skaggs RW, van Schilfgaarde J (Edit.). *Agricultural drainage, agronomy series, No. 38*. ASA, CSSA and SSSA Publ. Madison, Wisconsin, USA. pp. 331-359.
- Li MH, Wang TH, Teng SP (2007) Experimental and numerical investigations of effect of column length on retardation factor determination: a case study of Cesium transport in crushed granite. *Journal of Hazardous Materials*. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.05.076.
- Lomelí Vega G (1996). *Cambios antropogénicos de la cuenca del arroyo Ucum, Quintana Roo*. Tesis MC. Colegio de Postgraduados, Montecillo, Estado de México. 228 p.
- Maraqa MA, Zhao X, Wallace RB, Voice TC (1998) Retardation coefficients of nonionic organic compound determined by batch and column techniques. *Soil Science Society of America Journal*. 62: 142-152.
- Ma L, Selim HM (1997) Evaluation of nonequilibrium models for predicting atrazine transport in soils. *Soil Science Society of America Journal*. 61: 1299-1307.
- Mao M, Ren L (2004) Simulating nonequilibrium transport of atrazine through saturated soil. *Ground Water*. 42: 500-508.

- Mersie W, Seybold C, Tsegaye T (1999) Movement, adsorption and mineralization of atrazine in two soils with and without switchgrass (*Panicum virgatum*) roots. *European Journal of Soil Science*. 50: 343-349.
- Montoya JC, Costa JL, Liedl R, Bedmar F, Daniel P (2006) Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. *Geoderma*. 137: 161-173.
- Müller K, Smith RE, James TK, Holland PT, Rahman A (2003) Spatial variability of atrazine dissipation in an allophanic soil. *Pest Management Science*. 59: 893-903.
- Müller K, Magesan GN, Bolan NS (2006) A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 120: 93-116.
- Nkedi-Kizza P, Biggar JW, Selim HM, van Genuchten MTh, Wierenga PJ, Davidson JM, Nielsen DR (1984) On the equivalence of two conceptual models for describing ion Exchange during transport through an aggregated Oxisol. *Water Resources Research*. 20: 1123-1130.
- Pignatello JJ (1989) Sorption Dynamics of Organic Compounds in Soils and Sediments. En Sawhney BL, Brown, K (Eds.). *Reactions and Movement of Organic Chemical in Soils*. Madison, Wisconsin, USA. Pp. 45-80.
- Prado Pano BL (2006) *Etude du mouvement de l'eau et du transfert réactif du nitrate dans les sols volcaniques du bassin versant élémentaire de la Loma, Mexique*. Tesis Doctoral. Université Joseph Fourier-Grenoble I, Francia. 231 p.
- Prado B, Duwig C, Hidalgo C, Gómez D, Yee H, Prat C, Esteves M, Etchevers JD (2007) Characterization, functioning and classification of two volcanic soil profiles under different land uses in Central Mexico. *Geoderma*. 139: 300-313.
- Richards LA (1931) Capillary conduction of liquids through porous mediums. *Physics*. 1: 318-333.
- Ruiz R (2001) *Efecto de niveles de abono verde sobre la degradación de Atrazina en un suelo agrícola no esterilizado y esterilizado*. Tesis Doctoral. Universidad de Colima, Colima, México. 61 p.
- Rusiecki JA, de Roos A, Lee WJ, Dosemeci M, Lubin JH, Hoppin JA, Blair A, Alavanja MCR (2004) Cancer incidence among pesticide applicators exposed to atrazine in the agricultural health study. *Journal of the National Cancer Institute*. 96: 1375-1382.
- Shoji, S., Nanzyo, M. and R.A. Dahlgren, 1993c. Volcanic Ash Soils. Genesis, properties and utilization. Elsevier Science Publishers. The Netherlands, 288 p.

- Singh G, van Genuchten MTh, Spencer WF, Claiath MM, Yates SR (1996) Measured and predicted transport of two s-triazine herbicides through soil columns. *Water, Air and Soil Pollution*. 86: 137-149.
- Singh U, Uehara G (1999) Electrochemistry of the double layer: principles and applications to soils, 2<sup>nd</sup> Edition. En Sparks DL (Ed.). *Soil Physical Chemistry*. University of Delaware, Newark, Delaware, USA. pp. 1-46.
- Skopp JM (2002) Physical properties of primary particles. En Warrick AW (Ed.). *Soil Physics Companion*. Boca Raton, Florida, USA. pp. 1-16.
- Sonon LS, Schwab AP (2004) Transport and persistence of nitrate, atrazine, and alachlor in large intact soil columns under two levels of moisture content. *Soil Science*. 169: 541-553.
- Sparks DL (1995) *Environmental soil chemistry*. Publ. Academic Press, USA, 267 p.
- Sposito, G. 1984. *The Surface Chemistry of Soils*. University of California, Riverside, USA. Pp. 1-46
- Stolpe NB, Kuzila MS (2002) Relative movility of Atrazine, 2,4-D and Dicamba in volcanic soils of south-central Chile. *Soil Science*. 5: 338-345.
- Tan KH (1994) *Environmental Soil Science*. Marcel Dekker Inc. New York, USA. 304 p.
- Tindall JA, Vencill WK (1995) Transport of atrazine, 2,4-D, and Dicamba through preferential flowpaths in an unsaturated claypan soil near Centralia, Missouri. *Journal of Hidrology*. 166: 37-59.
- Toride N, Leij FJ, van Genuchten MTh (1999) *The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments*. USDA Publ., USA. 119 p.
- Tran ATK, Hyne RV, Doble P (2007) Determination of commonly used polar herbicides in agricultural drainage waters in Australia by HPLC. *Chemosphere*. 67: 944-953.
- van Genuchten MTh (1981) *Non-equilibrium transport parameters from miscible displacement experiments*. Research report no. 119. Riverside, California, USA. 88 p.
- van Genuchten MTh, Wierenga PJ (1976) Mass transfer studies in sorbing porous media I. analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 40: 473-480.
- van Genuchten MTh, Wagenet RJ (1989) Two site/two region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*. 53: 1303-1310.
- Wagenet RJ, Rao PSC (1990) Modeling pesticide fate in soils. En Cheng HH (Ed.). *Pesticide in the Soil Environment*. SSSA Book Series, no. 2. Madison, Wisconsin, USA. pp. 351-399.

- Waring CP, Moore A (2004) The effect of atrazine on Atlantic salmon (*Salmo salar*) smolts in fresh water and after sea water transfer. *Aquatic Toxicology*. 66: 93–104.
- Weber JB, Miller CT (1989) Organic chemical movement over and through soil. En Sawhney BL, Brown K (Eds.). *Reactions and Movement of Organic Chemical in Soils*. SSSA Publication No. 22. Madison, Wisconsin, USA. pp. 304-334.
- Weber, J. B., Taylor, K. A., and Wilkerson, G. G. 2006. Soil and Herbicide Properties Influenced Mobility of Atrazine, Metolachlor, nad Primisulfuron-Methyl in Field Lysimeters. *Agronomy Journal*, 98:8-18.
- White RE, Heng LK, Edis RB (1998) Transfer function approaches to modeling solute transport in soils. En Selim HM, Ma L (Eds.). *Physical Nonequilibrium in Soils: Modelling and Application*. Chelsea, Michigan, USA. pp. 311-347.
- Wikipedia (2008) *Atrazina*. Disponible en <http://it.wikipedia.org/wiki/Atrazina>.
- Zielke RC, Pinnavaia TJ, Mortland MM (1989) Adsorption and reactions of selected organic molecules on clay mineral surfaces. En Sawhney BL, Brown K (Eds.). *Reactions and Movement of Organic Chemical in Soils*. SSSA Publication No. 22. Madison, Wisconsin, USA. pp. 81-98.

# CAPÍTULO I: TRANSPORTE DE ATRAZINA EN COLUMNAS EMPACADAS EN UN ANDOSOL Y UN VERTISOL DE MÉXICO<sup>1</sup>

Atrazine Transport in a Mexican Andosol and Vertisol of Mexico

## Resumen

El problema de migración de plaguicidas en los campos agrícolas se estudia tradicionalmente a través del muestreo periódico de suelos, aguas y cultivos. Existen métodos más avanzados que permiten reducir el costo de los análisis en campo y pronosticar el riesgo de contaminación del medio ambiente. Estos métodos están basados en simulación matemática del movimiento de plaguicidas. Se ha estudiado el proceso de migración de atrazina en un suelo volcánico Andosol y un Vertisol de México por medio de experimentos de laboratorio en columnas empacadas. En estos experimentos se han aplicado diferentes dosis de atrazina y se ha establecido flujo insaturado del agua bajo régimen permanente. Se han utilizado los marcadores del agua  $H_2^{18}O$  y  $Br^-$  para comparar los procesos de movimiento del agua y atrazina. Se han medido los componentes del balance de masa de atrazina y agua y su dinámica de elusión. Se ha aplicado la teoría del movimiento de sustancias químicas para interpretar los resultados experimentales y obtener las propiedades principales de transporte de atrazina en ambos suelos. Los resultados señalan que la atrazina se mueve en el Andosol 10 a 16 veces más lentamente que el agua, y en el Vertisol es 2.5 veces más lento. Se han determinado valores de cinco propiedades de transporte de atrazina las cuales permiten utilizarse posteriormente para predecir la migración del plaguicida, minimizar muestreo en el campo y estimar el riesgo de contaminación del suelo y del acuífero aplicando los métodos de cálculo existentes en la literatura.

**Palabras clave:** *CXTFIT, herbicida, dispersividad, adsorción, columnas empacadas*

## Summary

The problem of pesticide migration in agricultural lands traditionally is studied by means of periodical soil, water and plants sampling. There are more advanced methods which permits to reduce the cost of field analysis and to predict environmental contamination risk. These methods are based on mathematical simulation of pesticides movement. The process of atrazine migration

---

<sup>1</sup> Este artículo está siendo sometido a arbitraje por la Revista INTERCIENCIA, con sede en Caracas, Venezuela, bajo el título: "Transporte de Atrazina en un Andosol y un Vertisol de México".

in volcanic soil Andosol and Vertisol of Mexico was studied by means of laboratory experiments in packed columns. Different atrazine doses and steady state unsaturated water flow were applied in those experiments. The  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  y  $\text{Br}^-$  water tracers were used to compare atrazine and water movement. The atrazine and water mass balance components were measured as well as the dynamic of elution. The chemical substances movement theory was applied to interpret the experimental results and to obtain principal properties of atrazine transport in both soils. The results show that atrazine is moved in Andosol 10 to 16 times slower than water, and it is moved 2.5 times slower in Vertisol. It was determined five properties of atrazine transport which can be used in future to predict this pesticide migration, to minimize sampling in the field, and to assess the risk of soil and aquifer contamination by means of application of calculation methods existing in the literature.

**Key words:** *CXTFIT, herbicide, dispersivity, adsorption, packed columns*

## **1.1 Introducción**

Para aumentar la productividad agrícola, cada vez más se intensifica la aplicación de fertilizantes, minerales y plaguicidas (herbicidas, funguicidas, insecticidas, etc.) en los campos agrícolas. Una parte de estos agroquímicos puede infiltrarse en el perfil de los suelos y lixiviarse a través del perfil del suelo y los estratos del subsuelo llegando a contaminar las aguas subterráneas (Jiménez-Cisneros, 2001; FAO-UNESCO, 2002). Las sustancias más tóxicas para el medio ambiente y la salud humana son los plaguicidas (Rubin *et al*, 1998). Además los productos de degradación de algunos plaguicidas son más tóxicos que los productos originales (Chang, 1990). En México se aplican anualmente 55,000 toneladas de plaguicidas (Instituto Nacional de Ecología, 2000), de los cuales el 28.7 % corresponde a herbicidas. La atrazina constituye el 12.8 % de los herbicidas utilizados y ocupa el tercer lugar de uso en México. Este herbicida puede provocar alteraciones del hígado y del corazón así como posibles efectos endocrinos y teratogénicos en las personas (CICOPLAFEST, 2004). Es por ello que la lixiviación de los plaguicidas es un problema ambiental de sumo interés para diferentes especialistas: ecólogos, edafólogos, agrónomos, agroquímicos, hidrólogos, hidrogeólogos, etc. El transporte de los plaguicidas a través de perfil del suelo y los estratos subterráneos está relacionado con la percolación del agua y depende de las condiciones climáticas y topográficas del terreno donde se aplican, la tecnología de aplicación del plaguicida, las propiedades físico-

químicas, mineralógicas e hidro-físicas del suelo y las características propias del plaguicida (Prata *et al.*, 2003).

Los estudios del proceso de lixiviación de plaguicidas son caros (el costo de determinación de cualquier plaguicida en una muestra de agua es de hasta U\$D 150) y bastante difíciles debido al comportamiento complicado de los plaguicidas en el suelo: adsorción por las partículas del suelo, degradación, volatilización, etc. (Jiménez-Cisneros, 2001). Estos estudios se realizan de manera empírica tomando muestras del suelo, agua o plantas periódicamente y midiendo su contenido de plaguicida.

Para avanzar en la comprensión conceptual y el entendimiento de los procesos realizados en el sistema natural: plaguicida – suelo – agua, durante los últimos 70 años se han desarrollado modelos matemáticos del proceso de movimiento de solutos en el suelo (Cheng, 1990; Toride *et al.*, 1999). Para usar estos modelos matemáticos, hay que seguir un proceso de verificación y validación para utilizarlos posteriormente con el objetivo de estudiar el proceso de transporte de un plaguicida, por ejemplo, en las condiciones correspondientes al campo agrícola y además pronosticar el riesgo de contaminación de acuíferos. La aplicación de este enfoque permite minimizar el costo de las investigaciones en campo, a través de la definición previa del número mínimo de muestras (Cheng, 1990). Lamentablemente este enfoque ha tenido escasa aplicación en México y en América Latina.

Con los objetivos de obtener las propiedades de transporte para atrazina en un suelo volcánico Andosol y un Vertisol, y comparar las velocidades de movimiento de la atrazina y del agua en el perfil del suelo, se han realizado experimentos de desplazamiento bajo diferentes dosis de aplicación de atrazina y diferentes velocidades de flujo de agua, utilizando columnas empacadas de ambos suelos tomados de sitios de referencia en México.

### ***Aspectos teóricos***

El modelo matemático basado en la ecuación de convección-dispersión para el movimiento de cualquier soluto en el suelo considera: a) el movimiento pasivo de solutos conjuntamente con el agua del suelo (transporte convectivo), b) el movimiento de iones disueltos y de las moléculas debido a la existencia de gradientes de concentración y a la agitación térmica, lo que conjuntamente con el movimiento tortuoso de la sustancia, debido a la influencia de la geometría de los poros del suelo en la velocidad del fluido, forma el transporte dispersivo; c) los procesos de adsorción de la sustancia en el suelo, que pueden ser de dos tipos: instantáneo y relativamente

lento en comparación con la velocidad de percolación del agua ya sea por razones propiamente químicas o por heterogeneidad del espacio poroso del suelo; y d) la degradación paulatina en el tiempo del plaguicida en el suelo. Bajo los supuestos de flujo en régimen permanente, suelo homogéneo y adsorción lineal del soluto al suelo, este modelo se presenta en forma de un sistema de dos ecuaciones diferenciales las cuales en su forma adimensional se presentan así (Nkedi-Kizza *et al.*, 1984; Leij and van Genuchten, 1999):

$$\beta R \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \beta) R \frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z} - m_1 c \quad (1.1)$$

$$(1 - \beta) R \frac{\partial c_1}{\partial t} = \omega(c - c_1) - m_2 c_1 \quad (1.2)$$

donde  $c = C/C_0$  es la concentración  $C$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) del plaguicida (u otra sustancia química) en el agua del suelo en la profundidad  $Z$  en el momento de tiempo  $T$ , expresada como fracción de la concentración  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) aplicada en la superficie del suelo;  $c_1 = C_1/C_0$  es la concentración  $C_1$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) del plaguicida (u otra sustancia química) adsorbida por el suelo en la profundidad  $Z$  en el momento de tiempo  $T$ , expresada como fracción de la concentración  $C_0$ ;  $z = Z/L$  es la profundidad del estrato del suelo  $Z$  (cm) como fracción de la profundidad máxima de referencia  $L$  (longitud de la columna del suelo, profundidad del nivel de acuífero, etc., en cm);  $t = vT/L$  es el tiempo adimensional;  $T$  es el tiempo absoluto (min);  $v = q/\theta =$  velocidad media del agua en los poros ( $\text{cm min}^{-1}$ ) en el perfil del suelo con longitud  $L$ ;  $q$  es la velocidad del agua relacionada con la sección transversal incluyendo partículas del suelo y sus poros ( $\text{cm min}^{-1}$ );  $\theta$  es la humedad volumétrica del suelo ( $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ );  $P$  es el parámetro de Peclet el cual expresa la longitud de la columna o de la profundidad total del perfil del suelo de interés como fracción de una propiedad física del suelo llamada “dispersividad” ( $\lambda$ , en cm) que depende de la estructura del espacio poroso del suelo:

$$P = vL/D = L/\lambda \quad (1.3)$$

donde  $D$  es el coeficiente de dispersión del soluto de plaguicida en el suelo ( $\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$ ). Frecuentemente se considera que  $D = \lambda v$  (Leij and van Genuchten, 1999, Shukla *et al.*, 2003, Bromyl *et al.*, 2007).

$R$  es el parámetro de retardo de los transportes dispersivo y convectivo del plaguicida:

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_d \quad (1.4)$$

donde  $K_d$  es el coeficiente de distribución del soluto entre la fase líquida y la fase adsorbida ( $\text{g}^{-1} \text{cm}^3$ ), y  $\rho$  es la densidad aparente del suelo ( $\text{g cm}^{-3}$ );  $\beta$  es un parámetro que describe la proporción entre las partes de plaguicida adsorbibles instantáneamente y paulatinamente por el suelo y se define por la expresión:

$$\beta = \frac{\theta + f\rho K_d}{\theta + \rho K_d} \quad (1.5)$$

donde  $f$  es la superficie de las partículas del suelo donde se realiza la adsorción instantánea (como fracción de toda la superficie de las partículas del suelo donde ocurre adsorción).

$\omega$  se define por la siguiente expresión:

$$\omega = \frac{\alpha(1 - \beta)RL}{v} \quad (1.6)$$

donde  $\alpha$  es un coeficiente de cinética de adsorción.

$m_1$  y  $m_2$  se definen por las siguientes expresiones:

$$m_1 = \frac{L\mu(\theta + f\rho K_d)}{\theta v} \text{ y } m_2 = \frac{L(1 - f)\rho K_d \mu}{\theta v} \quad (1.7)$$

donde  $\mu$  es el coeficiente de degradación del plaguicida en la fase líquida y adsorbida. En el trabajo presente fue asumido que la dinámica de degradación del plaguicida adsorbido y en la fase líquida son iguales. El concepto similar se considera en varias publicaciones (Toride *et al.*, 1999).

La situación cuando la sustancia no se adsorbe o se adsorbe instantáneamente se llama la condición de equilibrio, lo cual hace referencia a que existe equilibrio entre la concentración de la sustancia disuelta en el agua del suelo y la concentración de la sustancia adsorbida. En este caso  $f = 1$  y  $\beta = 1$ . Y cuando la sustancia que se mueve en el suelo es no degradable,  $m_1 = m_2 = 0$ , con lo cual el sistema de ecuaciones (1.1) y (1.2) se convierte a:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} \quad (1.8)$$

En Toride *et al.* (1999) se presentan soluciones analíticas del sistema de ecuaciones (1.1) y (1.2) y de la ecuación (1.8), en forma de distribución de la concentración  $c(z, t)$  a lo largo de la columna (o de perfil del suelo) en diferentes momentos de tiempo y además en forma de la dinámica de elusión del plaguicida en la parte inferior de la columna  $c(L, t)$ , considerando

diferentes condiciones iniciales y de las fronteras. Los mismos autores desarrollaron el programa de cómputo CXTFIT 2.1 que permite facilitar los cálculos de las concentraciones  $c(z, t)$  y  $c(L, t)$ . Para aplicar en la práctica las soluciones del sistema de las ecuaciones (1.1) y (1.2) (o del programa de cómputo CXTFIT 2.1) y pronosticar la distribución de las concentraciones  $C$  y  $C_1$  del plaguicida en el perfil del suelo y del subsuelo en función de la profundidad  $Z$  y tiempo  $T$ , a partir de datos experimentales es necesario determinar cinco propiedades del plaguicida y del suelo:  $\lambda$ ,  $K_d$ ,  $f$ ,  $\alpha$  y  $\mu$ . En tanto que para el transporte de las sustancias no adsorbibles o con adsorción instantánea y no degradables, cuando  $f = 1$ ,  $\beta = 1$ ,  $\omega = 0$  y  $m_1 = m_2 = 0$  solamente es necesario determinar dos propiedades:  $\lambda$  y  $K_d$ .

## 1.2 Materiales y métodos

### *Los sitios de referencia y algunas propiedades de los suelos estudiados*

Se estudiaron los suelos Andosol y Vertisol tomados en los siguientes sitios de referencia:

- Andosol de la cuenca del Valle de Bravo, de una parcela agrícola de la microcuenca La Loma ubicada en Amanalco de Becerra, Estado de México, con coordenadas geográficas  $19^\circ 16' 48.6''$  de latitud norte y  $99^\circ 58' 13.17''$  de longitud oeste, a 2755 m de altitud. Esta parcela se utiliza para producir maíz en condiciones de temporal. La pendiente superficial de esta parcela es del orden de 28 %.
- Vertisol del Bajío Guanajuatense de una parcela de Providencia de Negrete, Penjamo, Estado de Guanajuato con coordenadas geográficas  $20^\circ 18' 58.9''$  de latitud norte y  $101^\circ 46' 59.5''$  de longitud oeste, a 1713 m de altitud. Esta parcela se utiliza para producir maíz, trigo y sorgo en sucesión bajo riego por gravedad. La pendiente superficial de esta parcela es de 6%.

En el Andosol se seleccionaron dos horizontes: superficial (A2) entre 20 a 35 cm de profundidad, y subsuperficial (A5) entre 80 a 95 cm. En el Vertisol se ha estudiado un horizonte subsuperficial (B2) situado a 90 y 105 cm de la superficie. A estas profundidades se determinaron la densidad aparente y humedad gravimétrica y se tomaron muestras disturbadas de suelo. Después el suelo se tamizó a 2 mm y se determinaron las siguientes propiedades para cada horizonte seleccionado: textura, pH, capacidad de intercambio catiónico (CIC) y contenido de carbono orgánico (CO), y se caracterizaron los principales minerales arcillosos presentes. Para determinar la CIC se siguió el método descrito por Zelazny (1996). Las demás características se determinaron siguiendo los

métodos descritos en Prado *et al.* (2006, 2007). Luego el suelo fue almacenado a 4 °C para conservar sus propiedades hasta su uso posterior en las columnas empacadas.

El Cuadro 1.1 muestra diferencias marcadas en la textura, pH, CO, CIC y contenido de arcillas en ambos suelos. Como se ve, el Andosol es ligeramente ácido, con una textura franca, presenta un contenido de arcillas de 10 a 11 %. El Vertisol es ligeramente alcalino con una textura franco-arcillosa, tiene un contenido de arcillas (principalmente monmorillonitas) del orden de 30%. El Andosol contiene significativamente más CO (de orden del 6%) que el Vertisol (0.2 %). Según las investigaciones de Prado (2007) el Andosol, en los horizontes mencionados, contiene 23-28% de alofanos. Este tipo de arcillas no se registran en el Vertisol.

**Cuadro 1.1.** Propiedades de los suelos estudiados

Horizonte	Profundidad Cm	Textura (%)			Clase textural	pH	CO (%)	CIC (Meq/100g)
		Arena	Limo	Arcilla				
Andosol								
A2	20-35	23	66	11	Franco limoso	6.2	6.6	30.8
A5	80-95	22	68	10	Franco limoso	6.5	5.6	28.3
Vertisol								
B2	90-105	46	23	31	Franco-arcilloso	8.3	0.2	23.3

Nota: CO = carbono orgánico; CIC = capacidad de intercambio catiónico.

### ***Los experimentos sobre lixiviación de atrazina en columnas de suelos***

Para cada horizonte seleccionado se trabajaron tres columnas de suelo utilizando consecutivamente una columna de vidrio, de 2.5 cm de diámetro interno y 25 cm de longitud. La columna de suelo se empacó con una longitud de 13 cm. El procedimiento de empacado y el establecimiento del flujo de agua bajo régimen permanente se realizó de la manera descrita en Prado *et al.* (2006) o Müller *et al.* (2007), con lo cual se estableció la condición inicial para las ecuaciones (1.1), (1.2) y (1.8):  $t = 0, z \geq 0, c = c_1 = 0$ .

En el flujo se utilizó una solución reconstituyente. Para el Andosol, esta solución se compuso de 0.00015 M de KCl, 0.0006 M de CaCl<sub>2</sub>, 0.0002 M de MgCl<sub>2</sub>, y 0.0002 M de NaCl; y para el Vertisol se compuso de 0.0005 M de KCl, 0.003 M de CaCl<sub>2</sub>, 0.0006 M de MgCl<sub>2</sub>, y 0.009 M de NaCl. Esta solución reconstituyente fue necesaria para simular las condiciones de la solución del suelo y mantener condiciones estables de pH y fuerza iónica en la columna. La intensidad de aplicación de esta agua en diferentes experimentos varió de 0.009 a 0.018 cm min<sup>-1</sup>. Estas intensidades (relativamente altas) fueron seleccionadas para establecer la humedad del suelo,

facilitar la conservación del flujo permanente del agua a través de las columnas y reducir el tiempo de duración del experimento para no tener una degradación importante de la atrazina.

Para determinar experimentalmente el volumen de poros del suelo rellenos con agua ( $V_p$ ,  $\text{cm}^3$ ), se asumió que este volumen es equivalente a la humedad volumétrica del suelo en la columna multiplicada por el volumen del suelo en la columna. Para medir la humedad del suelo, la columna (suelo más columna de vidrio) se pesó antes de aplicar el agua en la parte superior. Una vez alcanzado el régimen permanente del flujo de agua, se detuvo este flujo y se tomó nuevamente el peso de la columna (suelo húmedo más columna de vidrio). De la diferencia entre el peso húmedo de la columna de suelo y el peso seco de la misma se obtuvo la humedad gravimétrica la cual fue transformada a humedad volumétrica. Después se reinició nuevamente el flujo de agua en la columna, y entonces se aplicó un pulso de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  y/o  $\text{Br}^-$ , como trazadores del agua, y atrazina.

Por lo oneroso de los análisis del  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , solamente se utilizó en dos columnas experimentales para verificar la condición de equilibrio dada su naturaleza no reactiva y prácticamente no absorbible. El  $\text{Br}^-$  fue utilizado dado su amplio uso en estudios de este tipo como trazador de agua, porque no tiene presencia natural en el suelo y porque su determinación es relativamente fácil y barata. Este anión, presentó reacción con los suelos estudiados en este trabajo, y su retardo fue determinado por comparación con el  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ .

La aplicación de atrazina,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  y/o de  $\text{Br}^-$  se realizó en la parte superior de la columna en forma de un pulso (es decir, durante un período muy corto de tiempo con relación a la duración del experimento), con varias dosis y concentraciones  $C_0$ . Se estableció así la condición de la frontera superior:  $0 < t \leq t_1$ ,  $z = 0$ ,  $c = 1$  para las ecuaciones (1.1) y (1.2) para atrazina y (1.8) para  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  y  $\text{Br}^-$ . Las concentraciones  $C_0$  y las cantidades de atrazina (o las dosis) utilizadas corresponden a las aplicadas en el campo.

Se continuó con el flujo establecido permanente de agua para lograr el desplazamiento de atrazina y el trazador del agua de la columna del suelo, estableciendo la condición de la frontera superior:  $t_1 < t < \infty$ ,  $z = 0$ ,  $c - \frac{1}{P} \frac{\partial c}{\partial z} = 0$  y en la frontera inferior  $z = 1$ ,  $\frac{\partial c}{\partial z} = 0$  para las ecuaciones (1.1) y (1.2) en caso de atrazina y (1.8) para  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  y  $\text{Br}^-$ .

Se colectaron muestras del lixiviado a la salida de la columna para su análisis químico. Este muestreo terminó cuando la concentración de atrazina,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  y/o  $\text{Br}^-$  no cambió

significativamente en las muestras consecutivas. La duración de monitoreo de cambio de las concentraciones de  $H_2^{18}O$  y  $Br^-$  fue de 3 y 0.5 días en el Andosol y el Vertisol, respectivamente; mientras los experimentos con lixiviación de atrazina duraron hasta 19 días en el Andosol y 2 días en el Vertisol. Las características de las columnas de desplazamiento se presentan en el Cuadro 1.2.

**Cuadro 1.2.** Características de las columnas experimentales sobre lixiviación de atrazina

Columna	Sustancia	$\rho$ ( $g\ cm^{-3}$ )	$\theta$ ( $cm^3\ cm^{-3}$ )	$v$ ( $cm\ min^{-1}$ )	$C_0$ ( $mg\ l^{-1}$ )	$V_s/V_p$ (adim)	$T_{max}$ (días)
Andosol (20-35 cm)							
1	$Br^-$	0.794	0.731	0.012	1150.0	0.332	1.35
1	Atrazina	0.794	0.731	0.012	7.0	0.332	18.93
2	$Br^-$	0.800	0.658	0.013	842.5	0.369	1.50
2	Atrazina	0.800	0.658	0.013	7.0	0.369	13.86
3	$H_2^{18}O$	0.564	0.744	0.014	10000.0	0.213	1.33
3	$Br^-$	0.564	0.744	0.014	1083.9	0.213	3.03
3	Atrazina	0.564	0.744	0.014	11.5	0.213	15.30
Andosol (80-95 cm)							
4	$Br^-$	0.794	0.663	0.020	527.9	0.364	1.0
4	Atrazina	0.794	0.663	0.020	7.9	0.364	10.62
5	$Br^-$	0.790	0.681	0.018	855.3	0.359	2.16
5	Atrazina	0.790	0.681	0.018	7.9	0.359	10.90
13	$Br^-$	0.570	0.723	0.018	936.6	0.546	1.79
6	$H_2^{18}O$	0.566	0.683	0.018	10000.0	0.230	0.98
6	$Br^-$	0.566	0.683	0.018	1119.5	0.230	1.75
6	Atrazina	0.566	0.683	0.018	12.5	0.230	11.11
Vertisol (90-105 cm)							
10	$Br^-$	1.185	0.505	0.038	1552.4	0.269	0.42
10	Atrazina	1.185	0.505	0.038	12.5	0.269	1.3
11	$Br^-$	1.190	0.444	0.035	1552.4	0.528	0.52
11	Atrazina	1.190	0.444	0.035	7.9	0.528	2.00
12	$Br^-$	1.189	0.471	0.039	1578.3	0.333	0.43
12	Atrazina	1.189	0.471	0.039	12.4	0.333	2.14

Nota:  $\rho$  = densidad aparente;  $\theta$  = humedad volumétrica;  $v$  = velocidad media del agua en los poros;  $C_0$  = concentración de la sustancia en el pulso aplicado;  $V_s/V_p$  = volumen del pulso inyectado con atrazina como fracción del volumen total de los poros de la columna;  $T_{max}$  = máxima duración del experimento.

### ***Análisis de la atrazina y trazadores del agua***

El  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  se determinó mediante espectrometría de masas en el laboratorio de Geoquímica Isotópica del Instituto de Geología la Universidad Autónoma de México (UNAM). El  $\text{Br}^-$  se determinó por conductimetría utilizando un electrodo específico. La concentración de atrazina se determinó por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), utilizando una columna Simmetry  $\text{C}_{18}$  con un diámetro de 4.6 mm y una longitud de 15 cm. La fase móvil, a una tasa de flujo de  $1 \text{ ml min}^{-1}$ , estuvo compuesta de metanol y agua en una proporción 60:40 (volumen/volumen) a una tasa de flujo de  $1 \text{ ml min}^{-1}$ . El volumen de inyección de la muestra fue de  $20 \mu\text{l}$ . La detección se realizó con un detector de absorción UV a una longitud de onda de 220 nm. La cuantificación de atrazina se realizó utilizando estándares externos con un límite mínimo de  $25 \mu\text{g l}^{-1}$ . El tiempo de retención para la atrazina fue 5.1 min.

Procesos de limpieza, extracción y concentración del lixiviado de las columnas, así como la extracción de atrazina en el suelo, fueron necesarios para su lectura en HPLC. El procedimiento de extracción de atrazina fue como el descrito por Müller et al. (2003), con excepción de que el tiempo de separación de las fases líquida y sólida después de la agitación fueron 2 horas para el suelo Andosol y 12 horas para el suelo Vertisol debido a que a estos tiempos se obtuvo una mejor separación de las fases.

### ***Tratamiento de los datos***

Tanto para los trazadores ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , el  $\text{Br}^-$ ) como para la atrazina, se elaboraron curvas de elusión presentándolas en forma de la dinámica de cambio de las concentraciones  $c_1$  de atrazina,  $\text{Br}^-$  y  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  en función del volumen del soluto lixiviado ( $V_l$ ) como fracción del volumen del espacio poroso de los suelos en las columnas ( $V_l/V_p$ ), considerando que la fracción  $V_l/V_p$  sirve como análogo del tiempo o de la duración de la lixiviación  $t$ .

Para verificar la calidad de los experimentos se aplicó a los datos de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{Br}^-$  y atrazina el principio de conservación de la masa. El balance de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{Br}^-$  y atrazina en la columna al final del experimento ( $T = T_{\text{max}}$ ) se expresa en la forma siguiente:

$$M_{\text{ent}} = M_{\text{sal}} + M_{\text{ret}} + M_{\text{degr}} \quad (1.9)$$

donde  $M_{\text{ent}}$  es la masa de la sustancia aplicada en la superficie de la columna (mg);  $M_{\text{sal}}$  es la masa de la sustancia saliente de la columna durante todo el experimento (mg) y fue obtenido por el método de momentos (Kamra *et al.* 2001);  $M_{\text{ret}}$  es la masa de la sustancia retenida en la columna al final del experimento (mg) y  $M_{\text{degr}}$  es la masa de la sustancia degradada durante el

experimento (mg). En los experimentos con  $H_2^{18}O$  y  $Br^-$  no se midió  $M_{ret}$  debido a que se concluyó el muestreo para observar cambios de las concentraciones de  $H_2^{18}O$  y  $Br^-$  pero se continuó con el monitoreo de las concentraciones de atrazina. Considerando que  $M_{degr} = 0$  para  $H_2^{18}O$  y  $Br^-$ , el valor  $M_{ret}$  fue estimado de la ecuación (1.9):

$$M_{ret} = M_{ent} - M_{sal} \quad (1.10)$$

Considerando la necesidad de cumplir el balance (1.9) para atrazina, lo que es importante para el tratamiento posterior de sus curvas de elusión,  $M_{degr}$  fue determinado como los valores restantes a los medidos  $M_{ent}$ ,  $M_{sal}$  y  $M_{ret}$  de esta ecuación:

$$M_{degr} = M_{ent} - M_{sal} - M_{ret} \quad (1.11)$$

La diferencia  $M_{ent} - M_{degr}$  corresponde a la cantidad de atrazina que permanece en la columna del suelo después de la degradación parcial al momento de tiempo  $T = T_{max}$  en caso de ausencia de lixiviación. Además, se sabe que el proceso de degradación de plaguicidas se describe con la ecuación siguiente (Hang y Nassetta, 2003):

$$C_T = C_{inic} e^{-0.693 \frac{T}{T_{0.5}}} = C_{inic} e^{-\mu T} \quad (1.12)$$

donde  $C_{inic}$  es la concentración inicial del plaguicida (en el momento de tiempo  $T = 0$  cuando esta concentración se midió),  $C_T$  es la concentración en el tiempo  $T$ ,  $\mu = 0.693/T_{0.5}$  es el coeficiente que expresa la velocidad de degradación del plaguicida ( $min^{-1}$ ) en la ecuación (1.7). Los valores de  $\mu$  y  $T_{0.5}$  fueron obtenidos a partir de las concentraciones de atrazina calculadas:

$$C_{inic} = M_{ent}/V_c \text{ para } T = 0 \quad \text{y} \quad C_{fin} = (M_{ent} - M_{degr})/V_c \text{ para } T = T_{max} \quad (1.13)$$

donde  $V_c$  es volumen del suelo en la columna ( $cm^3$ ).

Entonces, de (1.12) se obtiene:

$$\mu = \frac{1}{T_{max}} \ln \frac{C_{inic}}{C_{fin}} \text{ y } T_{0.5} = \frac{0.693}{\mu} \quad (1.14)$$

Este valor de  $\mu$  (distinto para cada columna) se ha utilizado en la ecuación (1.7) para obtener los valores de  $m_1$  y  $m_2$ .

Utilizando las gráficas de elusión de  $H_2^{18}O$ ,  $Br^-$  y atrazina y el programa de cómputo CXTFIT 2.1 correspondiente a las condiciones de frontera mencionadas anteriormente (Toride *et al.*, 1999) en su modo inverso, se procedió a la determinación de las propiedades de transporte del plaguicida de la manera siguiente:

- a) Dada la simetría mostrada por las curvas de elusión del  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , se utilizó la parte de este programa correspondiente al transporte en equilibrio basado en la ecuación (1.8) para estimar el parámetro de transporte  $P$ , fijando  $R$  en 1. A partir de  $P$  se obtuvo la dispersividad  $\lambda$  a través de la ecuación (1.3) conociendo  $L$ . El mismo valor  $\lambda$  se utilizó posteriormente para obtener el parámetro  $R$  para la curva de elusión del  $\text{Br}^-$  en el mismo estrato y con el mismo modelo. A partir del parámetro  $R$  se obtuvo la propiedad  $K_d$  a través de la relación (1.4) y conociendo  $\rho$  y  $\theta$ .
- b) Se utilizaron las curvas de elusión de atrazina para determinar los parámetros  $R$ ,  $\beta$ ,  $\omega$ ,  $m_1$  y  $m_2$  aplicando otra parte de este programa correspondiente al modelo de transporte de no equilibrio basado en el sistema de ecuaciones (1.1) y (1.2). Se utilizaron los valores conocidos de  $\lambda$  (determinado del valor de  $P$  obtenido con las curvas de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) y  $\mu$ . El proceso de determinación de estos parámetros fue repetido hasta obtener buena concordancia de las curvas de elusión calculadas de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  y  $\text{Br}^-$  y atrazina con los datos observados.
- c) A través de los parámetros  $R$ ,  $\beta$ ,  $\omega$ ,  $m_1$  y  $m_2$  se obtuvieron las propiedades  $K_d$ ,  $f$  y  $\alpha$ . Con los valores de  $\lambda$  y  $\mu$  determinados adicionalmente se obtiene el conjunto de cinco propiedades de atrazina en el Andosol y el Vertisol necesarios para pronosticar posteriormente la migración de este plaguicida en los perfiles de los suelos y subsuelos.
- d) Con el valor del parámetro de retardo  $R$  (el cual indica el centro de “gravedad” del área marcada por la curva de elusión en función del número de cambio del volumen de poros ( $V_l/V_p$ ) o en función de duración del proceso de lixiviación  $T$ ), se compararon las velocidades de flujo de agua  $v$  (o mas bien de marcador de agua  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{Br}^-$ ) y de atrazina  $v_{atr}$  en los poros para cada columna de suelo.

### 1.3 Resultados

#### *Balance de atrazina y trazadores y determinación del tiempo medio degradación de atrazina*

En el Cuadro 1.3 se presentan los balances de masa para cada sustancia y los valores de  $T_{0.5}$  para atrazina.

Como se puede observar en el Cuadro 1.3, el tiempo medio degradación de atrazina  $T_{0.5}$  en el Andosol varía de 10 a 17 días (12.4 días en promedio), mientras que en el Vertisol alcanza hasta 35 días. Según datos bibliográficos, el período medio de degradación (o de “vida media”)  $T_{0.5}$  de

atrazina en los suelos varía en el rango relativamente amplio de 12 a 60 días (Rowell, 1994; Hang y Nassetta, 2003), con los cuales los resultados de esta investigación son coincidentes.

**Cuadro 1.3.** Balance de masa de  $H_2^{18}O$ ,  $Br^-$  y atrazina, y el tiempo medio de degradación de atrazina

No.	Sustancia	$v$ ( $cm\ min^{-1}$ )	$C_0$ ( $mg\ l^{-1}$ )	$M_{ent}$	$M_{sal}$	$M_{ret}$	$M_{degr}$	$T_{0.5}$ (días)
				mg				
Andosol (20-35 cm)								
1	$Br^-$	0.012	1150.0	17.83	17.60	0.23	0	$\infty$
1	Atrazina	0.012	7.0	0.109	0.036	0.023	0.050	9.9
2	$Br^-$	0.013	842.5	13.06	10.59	2.47	0	$\infty$
2	Atrazina	0.013	7.0	0.109	0.049	0.021	0.039	17.3
3	$H_2^{18}O$	0.014	10000.0	101.0	88.4	12.6	0	$\infty$
3	$Br^-$	0.014	1083.9	10.95	10.79	0.16	0	$\infty$
3	Atrazina	0.014	11.5	0.116	0.091	0.012	0.013	17.3
Andosol (80-95 cm)								
4	$Br^-$	0.020	527.9	8.13	6.5	1.63	0	$\infty$
4	Atrazina	0.020	7.9	0.122	0.075	0.008	0.039	9.9
5	$Br^-$	0.018	855.3	13.34	12.76	0.58	0	$\infty$
5	Atrazina	0.018	7.9	0.123	0.078	0.009	0.036	9.9
13	$Br^-$	0.018	936.6	23.60	21.50	2.10	0	$\infty$
6	$H_2^{18}O$	0.018	10000.0	100.0	90.0	10.0	0	$\infty$
6	$Br^-$	0.018	1119.5	11.19	10.11	1.08	0	$\infty$
6	Atrazina	0.018	12.5	0.125	0.083	0.008	0.034	9.9
Vertisol (90-105 cm)								
10	$Br^-$	0.038	1552.4	12.42	12.37	0.05	0	$\infty$
10	Atrazina	0.038	12.5	0.100	0.107	0	0	Nd
11	$Br^-$	0.035	1552.4	21.42	20.33	1.09	0	$\infty$
11	Atrazina	0.035	7.9	0.109	0.110	0	0	Nd
12	$Br^-$	0.039	1578.3	15.78	14.00	1.78	0	$\infty$
12	Atrazina	0.039	12.4	0.124	0.085	0.036	0.003	34.7

Nota: No. = número de columna;  $v$  = velocidad media del agua en los poros;  $C_0$  = concentración de la sustancia en el pulso aplicado;  $M_{ent}$  = masa de la sustancia aplicada;  $M_{sal}$  = masa de la sustancia saliente;  $M_{ret}$  = masa de la sustancia retenida en la columna;  $M_{degr}$  = masa de la sustancia degradada durante el experimento;  $T_{0.5}$  = tiempo medio degradación de atrazina; Nd = no determinado;  $\infty$  se aplica considerando la sustancia no degradable.

Las cantidades de las sustancias retenidas en las columnas al momento de determinación de la última concentración en la curva de elusión con respecto a la cantidad entrante ( $M_{ret}/M_{ent}$ ) varía para diferentes sustancias en el rango amplio de 1 a 20%, (aún de  $Br^-$  en la columna 4). En el caso del  $Br^-$  este se atribuyó a que el tiempo de observación del proceso de elusión fue relativamente corto o insuficiente para lixiviar toda la masa de  $Br^-$  aplicada.

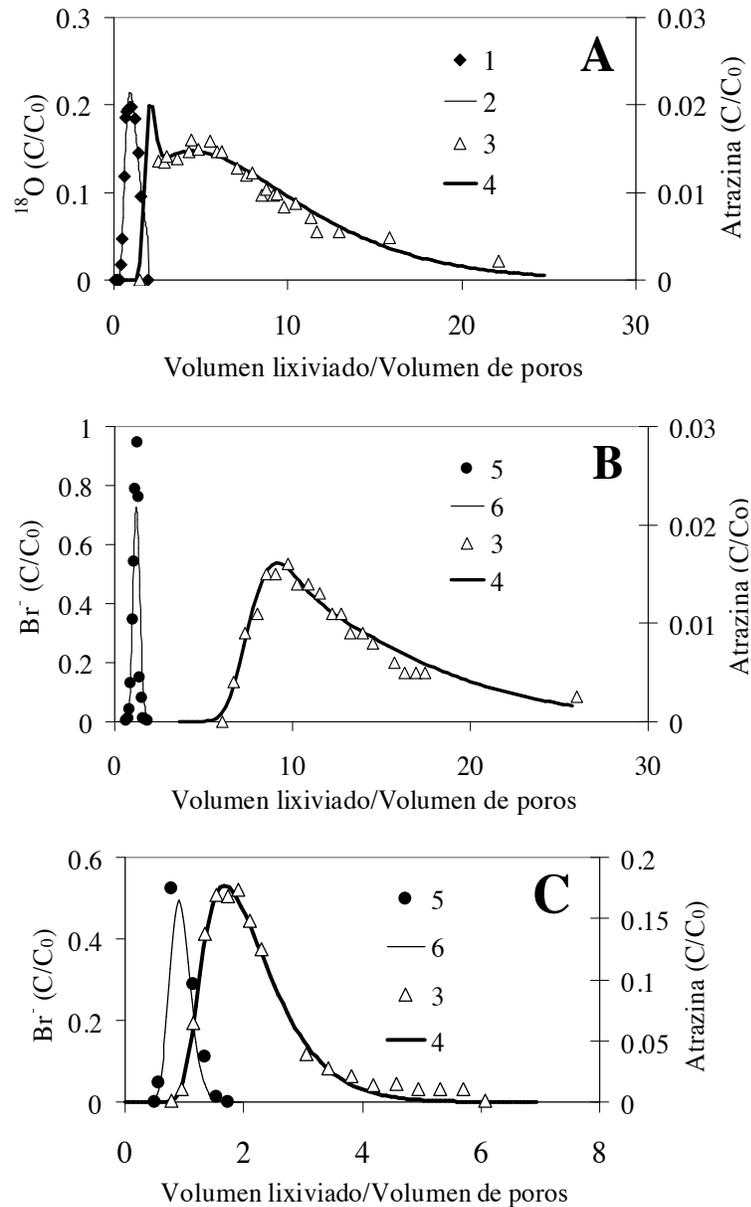
### ***Dinámica de elusión de los trazadores de agua y atrazina***

En la Figura 1.1 se puede ver, como ejemplo, algunas gráficas de elusión simultánea de atrazina conjuntamente con el trazador de agua  $H_2^{18}O$  o de atrazina con el  $Br^-$ . Estas gráficas presentan la dinámica de cambio de las concentraciones observadas  $C$  del soluto lixiviado en los experimentos de laboratorio y las curvas de elusión calculados con el programa de cómputo CXTFIT 2.1 (Toride *et al.*, 1999).

La Figura 1.1A muestra la elusión del  $H_2^{18}O$  y atrazina en la columna del Andosol del estrato de 80-95 cm. La gráfica de elusión del  $H_2^{18}O$  es simétrica lo cual significa el flujo en equilibrio. El centro de gravedad de esta gráfica se ubica en un volumen de poros lo que permitió asumir la no adsorción. La gráfica de elusión de atrazina se situó a la derecha de la curva del  $H_2^{18}O$ , y apareció a partir del segundo volumen de poros y su centro de gravedad se ubica después de 5 volúmenes de poros, indicando sorción parcial del herbicida y por esto una reducción en su movilidad. También la gráfica de elusión de atrazina mostró un coleo hacia la derecha que se prolongó más de allá de 25 volúmenes de poros, lo cual evidencia transporte en no equilibrio debido a procesos de sorción paulatina en el tiempo.

La Figura 1.1B muestra la elusión del  $Br^-$  y atrazina en una columna del Andosol 20-35 cm. En este caso, la gráfica del  $Br^-$  también es simétrica indicando transporte en equilibrio, con un centro de gravedad situado después de un volumen de poros. El comportamiento de la gráfica de elusión de atrazina también es similar a la de la columna 80-95 cm en cuanto a su asimetría y coleo hacia la derecha con la diferencia que en el estrato 20-35 cm la gráfica de elusión de atrazina inició aproximadamente a los 5 volúmenes de poros y su centro de gravedad se situó después de 10 volúmenes de poros, indicando procesos más fuertes de retención y reducción en la movilidad que en el estrato 80-95 cm. Posiblemente esta diferencia se explica por un ligero mayor contenido de materia orgánica (6.6 %) que en el estrato inferior de 80-95 cm (5.6 %). Además, por cierta dificultad de empacado apareció mayor densidad aparente en la columna empacada de 20-35 cm ( $0.79 \text{ g cm}^{-3}$ ) que en la columna de 80-95 cm ( $0.57 \text{ g cm}^{-3}$ ).

La Figura 1.1C muestra la elusión del  $\text{Br}^-$  y atrazina en una columna del Vertisol 90-105 cm. En este caso, la gráfica de elusión del  $\text{Br}^-$  también es simétrica indicando transporte en equilibrio, pero con un centro de gravedad situado antes de un volumen de poros lo que significa efecto de exclusión aniónica debido a la carga negativa de las partículas de arcilla.



**Figura 1.1.** Gráficas de elusión de atrazina y de los trazadores de agua ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$  y  $\text{Br}^-$ ) en las columnas del suelo empacado: A. Andosol (80-95 cm); B. Andosol (20-35 cm); C. Vertisol (90-105 cm). 1 y 2 –  $^{18}\text{O}$ ; 3 y 4 – atrazina; 5 y 6 –  $\text{Br}^-$ ; 1, 3 y 5 – observado; 2, 4 y 6 – modelado.

La gráfica de elusión de atrazina en Vertisol muestra asimetría y coleo hacia la derecha. Su comportamiento es distinto del Andosol. En el Vertisol la atrazina aparece en el lixiviado aproximadamente antes de un volumen de poros, aún antes del centro de gravedad de la curva de elusión del  $\text{Br}^-$ . La atrazina termina de lixiviar aproximadamente en 6 volúmenes de poros y su centro de gravedad se sitúa ligeramente después del segundo volumen de poros. Esto significa que la retención y reducción de la movilidad de la atrazina en el Vertisol es significativamente menor que en el Andosol.

La atrazina se mueve 5 veces más lento en el Andosol que en el Vertisol, lo cual se explica por el mayor contenido de materia orgánica en el Andosol y a la presencia de arcillas alofanos que presentan el área superficial de 700 a 1000  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (Cea *et al.*, 2004) lo que es mayor de las smectitas del Vertisol: 380 a 750  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (Laird *et al.*, 1992).

El hecho de que el centro de gravedad de las gráficas de elusión del  $\text{Br}^-$  se ubica después de un volumen de poros en el Andosol y antes de un volumen de poros en el Vertisol, indica reacción del anión con el suelo y por tanto no es un marcador adecuado del movimiento del agua. En el Andosol esta situación se explica por las cargas variables de este suelo, reportadas por Magesan *et al.* (2003), Prado *et al.* (2006) y Müller *et al.* (2007); en el Vertisol, esto evidencia exclusión aniónica por efecto de las cargas similares de las arcillas.

Los coeficientes de determinación de las curvas calculadas de elusión ( $r^2$ ) en la Figura 1.1 son mayores de 0.95 excepto la curva de elusión de  $\text{Br}^-$  en la Figura 1B.

### ***Propiedades de atrazina y los suelos Andosol y Vertisol***

El Cuadro 1.4 muestra cinco propiedades de migración de atrazina y del agua ( $\lambda$ ,  $K_d$ ,  $f$ ,  $\mu$  y  $\alpha$ ) necesarias para pronosticar con el programa CXTFIT procesos de lixiviación de atrazina en los suelos Andosol y Vertisol de México y estimar el riesgo de contaminación de acuíferos en los campos agrícolas.

Como se ve, la propiedad más estable de cada suelo es la dispersividad  $\lambda$  la cual varía entre 0.113 y 0.178 cm en el Andosol y 0.198 y 0.229 cm en el Vertisol. Los experimentos mostraron cierta variabilidad del coeficiente de la degradación de la atrazina  $\mu$ :  $(2.78-4.86) \cdot 10^{-5} \text{min}^{-1}$  en el Andosol. En el Vertisol todos los experimentos dieron un único valor de esta propiedad igual  $1.39 \cdot 10^{-5} \text{min}^{-1}$ . La observación que  $\mu$  en el Andosol es significativamente mayor del Vertisol

posiblemente se explica por mayor contenido de materia orgánica en Andosol, lo que pudo conducir a una mayor actividad microbiológica.

**Cuadro 1.4.** Condiciones de los experimentos y propiedades de transporte de atrazina, trazadores de agua ( $H_2^{18}O$  y  $Br^-$ ) y de los suelos Andosol y Vertisol, necesarias para pronosticar transporte de atrazina a través de perfil del suelo y subsuelo

No.	Sustancia	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\theta$ (cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> )	$v$ (cm min <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (cm)	$\mu*10^{-5}$ (min <sup>-1</sup> )	$K_d$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$f$ (adim.)	$\alpha*10^{-3}$ (min <sup>-1</sup> )	$r^2$
Andosol (20-35 cm)										
1	$Br^-$	0.794	0.731	0.012	0.161		0.04			0.85
1	Atrazina	0.794	0.731	0.012	0.161	4.86	14.30	0.508	0.25	0.95
2	$Br^-$	0.800	0.658	0.013	0.113		0.33			0.70
2	Atrazina	0.800	0.658	0.013	0.113	2.78	14.45	0.532	0.22	0.97
3	$H_2^{18}O$	0.564	0.744	0.014	0.147		0			0.92
3	$Br^-$	0.564	0.744	0.014	0.147		0.46			0.92
Andosol (80-95 cm)										
4	$Br^-$	0.794	0.663	0.020	0.178		0.25			0.89
4	Atrazina	0.794	0.663	0.020	0.178	4.86	7.98	0.547	0.47	0.97
5	$Br^-$	0.790	0.681	0.018	0.167		0.18			0.98
5	Atrazina	0.790	0.681	0.018	0.167	4.86	7.71	0.509	0.54	0.97
13	$Br^-$	0.570	0.723	0.018	0.198		0.31			0.93
6	$H_2^{18}O$	0.566	0.683	0.018	0.139		0			0.96
6	Atrazina	0.566	0.683	0.018	0.139	4.86	10.19	0.124	0.58	0.94
Vertisol (90-105 cm)										
10	$Br^-$	1.185	0.505	0.038	0.229		-0.093			0.96
10	Atrazina	1.185	0.505	0.038	0.229	1.39	0.41	0.345	11.06	0.99
11	$Br^-$	1.190	0.444	0.035	0.198		-0.003			0.90
11	Atrazina	1.190	0.444	0.035	0.198	1.39	0.54	0.153	4.73	0.99
12	Atrazina	1.189	0.471	0.039	0.225	1.39	0.85	0.324	2.36	0.90

Nota: No. = número de columna;  $\rho$  = densidad aparente del suelo;  $\theta$  = humedad volumétrica del suelo;  $v$  = velocidad media del agua en los poros;  $\lambda$  = dispersividad;  $\mu$  = coeficiente de la degradación de la atrazina. Los valores de  $\mu$  en las celdas es necesario multiplicar por  $10^{-5}$ .  $K_d$  = coeficiente de distribución del soluto entre la fase líquida y la fase sólida (adsorbida) o coeficiente de isoterma de adsorción;  $f$  = fracción del toda la superficie de las partículas del suelo disponibles para adsorción donde se realiza la adsorción instantánea;  $\alpha$  = coeficiente de cinética de adsorción. Los valores de  $\alpha$  en las celdas es necesario multiplicar por  $10^{-3}$ .  $r^2$  = coeficiente de determinación de las curvas calculadas de elusión.

Los valores de  $K_d$  son estables dentro de cada estrato estudiado del Andosol, pero se observa cambio drástico del valor de  $K_d$  entre los estratos de este suelo: el valor de  $K_d$  en el estrato de 20-35 cm es aproximadamente el doble del valor de  $K_d$  del Andosol 80-95 cm. Posiblemente esto se explica considerando que el  $K_d$  del mismo suelo es mayor cuando hay mayor superficie de contacto entre soluto y partículas del suelo. En los Cuadros 1.1 y 1.2 se ve que el estrato superior del Andosol de 20-35 cm tiene mayor contenido de carbono orgánico que el estrato inferior de 80-95 cm (6.5 y 5.5 %, respectivamente), mayor capacidad de intercambio catiónico (30.8 y 28.3 Meq/100 g), mayor humedad volumétrica (0.711 y 0.688 cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>) y menor velocidad de percolación del agua en los poros (0.013 y 0.019 cm min<sup>-1</sup>).

En el estrato 80-95 cm, se obtuvo un valor mayor de  $K_d$  en la columna 6 comparadas al  $K_d$  de las columnas 4 y 5. Esta diferencia pueden explicarse por dos razones: a) en la columna 6 se utilizó una  $C_0$  de atrazina mayor a la utilizada en las otras columnas, lo cual sugiere, para regimenes de flujo similares, que la adsorción de la atrazina al suelo no sigue una isoterma lineal; y b) la columna 6 se trabajó a una densidad menor comparada a las columnas 4 y 5 (0.56 y 0.79, respectivamente). Esto sugiere que una menor densidad provoca que los sitios de adsorción estén más accesibles y en consecuencia se aumenta el  $K_d$  en comparación a un mismo suelo con mayor densidad (columnas 4 y 5).

En el Vertisol los valores de  $K_d$  son menores que 1, lo que indica relativamente poca capacidad de retención de atrazina en comparación con el Andosol. Esto se explica por significativamente menor cantidad de carbono orgánico en el Vertisol (0.2%) en comparación con el Andosol (5.5 a 6.5 %). Aunque el Vertisol tiene mayor densidad aparente que el Andosol y tiene alto contenido de arcillas, la superficie de adsorción en el Vertisol es mucho menor a la que presentan los alofanos del Andosol. La humedad del Andosol es alrededor 1.6 veces mayor que el Vertisol. Esto significa que en el Vertisol hay mucho menor espacio por donde se mueve el agua con lo cual la velocidad del agua en los poros se incrementa en dos veces causando menor tiempo de contacto del soluto con las partículas del suelo, lo que disminuye el  $K_d$ .

Con relación a la fracción  $f$  de sitios (superficie) con adsorción instantánea, esta propiedad también es estable en ambos suelos, y puede decirse que en el Andosol predominan los sitios de adsorción instantánea ( $f \geq 0.5$ ), en relación al Vertisol donde predominan los sitios de adsorción paulatina en el tiempo ( $f < 0.5$ ). Esta situación también se justifica con los valores del coeficiente cinético  $\alpha$ , pese a que esta propiedad mostró menor estabilidad. Los menores valores de  $\alpha$

corresponden al Andosol. Esto indica que las moléculas de atrazina pasan de los sitios de adsorción paulatina a los sitios de adsorción instantánea en el Andosol mas lentamente que en el Vertisol. Al tener el Andosol mayor contenido de materia orgánica hay mayor difusión al interior de la materia orgánica sorbente del Andosol lo que reduce la tasa de paso de atrazina de la adsorción paulatina a la adsorción instantánea.

Considerando cierta variabilidad de las propiedades  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $K_d$ ,  $f$  y  $\alpha$  dentro de cada estrato entre los experimentos, se ha hecho un tratamiento estadístico de los datos. Se determinaron los valores medios aritméticos de cada propiedad en cada estrato de los suelos y se normalizaron los datos dividiéndolos por los valores medios. Los valores adimensionales (normalizados) se asumieron como pertenecientes a la misma generalidad estadística de cada propiedad. Se determinaron los valores de la desviación estándar para cada generalidad y se determinaron como primera aproximación los intervalos de confianza. En el Cuadro 1.5 se presentan los valores medios de las propiedades del transporte de atrazina en el Andosol y Vertisol y los intervalos de confianza de su variabilidad. Aquí también se presentan los resultados de estimación de la velocidad de movimiento de atrazina en perfil del suelo expresada como fracción de la velocidad de movimiento del agua.

**Cuadro 1.5.** Propiedades medias de atrazina y de los suelos Andosol y Vertisol, e intervalos de confianza de su variabilidad en los experimentos

Estrato (cm)	$\lambda$ (cm)	$\mu \cdot 10^{-5}$ (min <sup>-1</sup> )	$K_d$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$f$ (adim.)	$\alpha \cdot 10^{-3}$ (min <sup>-1</sup> )	$v_{atr}/v$ (adim.)
Andosol						
20-35	0.15 ± 0.02	4.34 ± 0.15	14.38 ± 3.16	0.52 ± 0.18	0.24 ± 0.02	0.06 ± 0.01
80-95			8.63 ± 1.90	0.39 ± 0.14	0.53 ± 0.05	0.10 ± 0.01
Vertisol						
90-105	0.22 ± 0.03	1.39 ± 0.00	0.60 ± 0.13	0.27 ± 0.10	6.05 ± 2.84	0.41 ± 0.06

Como se observa en el Cuadro 1.5, las propiedades  $\lambda$  y  $\mu$  en el perfil del Andosol varían poco y supuestamente pueden asignarse a todo el perfil estudiado de la superficie del suelo hasta 1 m de profundidad o aún posiblemente más profundo, considerando la homogeneidad relativa de este perfil en el sitio de referencia. Las otras tres propiedades tienen mayor variabilidad y por eso se asignan por separado a cada estrato estudiado.

La fracción de la velocidad de movimiento de atrazina en el suelo respecto a la velocidad del agua resume la movilidad de la atrazina entre los suelos estudiados. Estas velocidades fueron calculadas utilizando las gráficas de elusión de estas sustancias y la relación  $L/(R \cdot T_p)$ , donde  $L$  es la longitud de la columna (13 cm),  $R$  es el parámetro de retardo (1.4) y  $T_p$  es el tiempo necesario para que un volumen de poros de agua sea desplazado y sustituido en la columna.  $T_p$  se obtuvo directamente de los datos experimentales donde se registró la duración del proceso de lixiviación.

Lógicamente, la atrazina se mueve a menor velocidad que el agua. Según los resultados de la presente investigación, en el Andosol, la atrazina se mueve 10 a 16 veces más lento que el agua, y en el Vertisol es 2.5 veces más lento. La atrazina se mueve en el Andosol a una velocidad 4 a 7 veces menor que en el Vertisol debido a que el  $K_d$  del Andosol es mayor del Vertisol y la velocidad de agua en los poros en el Andosol es 2 a 3 veces menor que en el Vertisol.

#### **1.4 Conclusiones**

1. Se han determinado cinco propiedades de transporte de atrazina en el suelo volcánico Andosol a dos profundidades y un Vertisol subsuperficial ( $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $K_d$ ,  $f$  y  $\alpha$ ) con las cuales -y considerando adicionalmente la dosis y concentración de aplicación de este herbicida, la densidad aparente del suelo y los valores promedio anuales de la humedad del perfil del suelo e intensidad de recarga del acuífero-, se puede predecir la migración del plaguicida en perfil del suelo *in situ* y estimar el riesgo de contaminación del suelo y del acuífero.
2. Los dos suelos estudiados tienen significativamente diferentes valores de las propiedades  $\mu$ ,  $K_d$ ,  $f$  y  $\alpha$ . La propiedad  $\lambda$  (dispersividad) varía poco en el perfil del Andosol y entre el Andosol y el Vertisol. En caso de posibles pronósticos posteriores de migración de atrazina se puede asignar los valores determinados de  $\lambda$  y  $\mu$  al perfil del Andosol por lo menos de 1 m de profundidad. Las tres propiedades restantes deben tomarse por separado para cada estrato del suelo.
3. La atrazina se mueve en los suelos a menor velocidad que el agua. En el Andosol la atrazina se mueve 10 a 16 veces más lento que el agua, y en el Vertisol es 2.5 veces más lento. Esto permite concluir que el Andosol presenta una gran capacidad de amortiguar el riesgo de contaminación del acuífero, en tanto que el Vertisol presenta un gran potencial de lixiviación del plaguicida y por tanto de contaminación del acuífero.

## Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) de México, a través del proyecto SEP-CONACYT-47293; al Institut de Recherche pour le Développement (IRD) de Francia; al Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo y Campus Tabasco, México; y al International Fellowships Program de la Ford Foundation, Estados Unidos, por el apoyo económico para realizar esta investigación.

A Jorge Antonio López Ortiz, y a Juan Hernández Vargas, por su colaboración en la conducción y toma de datos de los experimentos. A Karin Müller, por su asesoría en el proceso de extracción de atrazina en el suelo.

## 1.5 Referencias

- Bromyl M, Hinz C, Aylmore LAG (2007) Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns. *European Journal of Soil Science*. 58: 293-301.
- Cea M, Seaman JC, Jara AA, Fuentes B, Mora ML, Diez MC (2007) Adsorption behavior of 2,4-dichlorophenol and pentachlorophenol in an allophanic soil. *Chemosphere*. 67: 1354-1360.
- Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) (2004) *Catálogo de plaguicidas*. Ed. CICOPLAFEST, México, D. F. Versión electrónica en [www.cofepris.gob.mx](http://www.cofepris.gob.mx).
- Cheng HH (Ed.) (1990) *Pesticides in the soil environment. Processes, impacts and modelling*. Soil Science Society of America Inc., Madison, Wisconsin, USA. 530 p.
- FAO-UNESCO (2002) *Encyclopedia of life support systems (EOLSS)*: Versión electrónica en <http://www.eolss.net>.
- Hang S, Nasseta M (2003) Evolución de la degradación de atrazina en dos perfiles de suelo de la Provincia de Córdoba. *Revista de Investigación Agropecuaria*. 32: 57-69.
- Instituto Nacional de Ecología (2000) *Características de peligrosidad ambiental de los plaguicidas*. Ed. INE, México, D. F., 270 p.
- Jiménez-Cisneros BE (2001) *La contaminación ambiental en México. Causas, efectos y tecnología*. Ed. Limusa, México. 925 p.
- Kamra SK, Lennartz B, van Genuchten MTh, Widmoser P (2001) Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*. 48: 189-212.
- Laird DA, Barriuso E, Dowdy RH, Koskinen WC (1992) Adsorption of Atrazine on smectites. *Soil Science Society of America Journal*. 56: 62-67.

- Leij FJ, van Genuchten MTh (1999) Principles of solute transport. En Skaggs RW, van Schilfgaarde J (Edit.). *Agricultural drainage, agronomy series, No. 38*. ASA, CSSA and SSSA Publ. Madison, Wisconsin, USA. Pp. 331-359.
- Magesan GN, Vogeler I, Clothier BE, Green SR, Lee R (2003) Solute movement through an allophanic soil. *Soil Science Society of America Journal*. 32: 2325-2333.
- Müller K, Smith RE, James TK, Holland PT, Rahman A (2003) Spatial variability of Atrazine dissipation in an allophanic soil. *Pest Management Science*. 59: 893-903.
- Müller K, Duwig C (2007) Transport and sorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid in allophanic soils. *Soil Science*. 172: 333-348.
- Nkedi-Kizza P, Biggar JW, Selim HM, van Genuchten MTh, Wierenga PJ, Davidson JM, Nielsen DR (1984) On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated oxisol. *Water Resources Research*. 20: 1123-1130.
- Prado B, Duwig C, Escudéy M, Esteves M (2006) Nitrate Sorption in a Mexican allophanic andisol using intact and packed columns. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 37: 2911-2925.
- Prado B, Duwig C, Hidalgo C, Gómez D, Yee H, Prat C, Esteves M, Etchevers JD (2007) Characterization, functioning and classification of two volcanic soils profiles under different land uses in Central Mexico. *Geoderma*. 139: 300-313.
- Prata F, Lavorenti A, Vanderborght J, Burauel P, Vereecken H (2003) Miscible displacement, sorption and desorption of Atrazine in a Brazilian Oxisol. *Vadose Zone Journal*. 2: 728-738.
- Rowell, D. L. 1994. *Soil Science: methods and applications*. Longman Scientific & Technical, Harlow, England. 350 p
- Shukla MK, Ellsworth TR, Hudson RJ, Nielsen DR (2003) Effect of water flux on solute velocity and dispersion. *Soil Science Society of America Journal*. 67: 449-457.
- Rubin H, Narkis N, Carbery J. (Eds.) (1998) *Soil and aquifer pollution: non-aqueous phase liquids – contamination and reclamation*. Publ. Springer-Verlag, New York, USA, 412 p.
- Toride N, Leij FJ, van Genuchten MTh (1999) *The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments*. USDA Publ., USA. 119 p.
- Zelazny LW, He L, Vanwormhoudt A (1996) Charge analysis of soils and anion exchange. En Sparks DL (Ed.). *Methods of Soil Analysis, Part 3, Chemical Methods*. Madison, Wisconsin: SSSA. pp. 1231-1253.

## CAPÍTULO II: ATRAZINA Y FLUJOS PREFERENCIALES EN UN ANDOSOL Y UN VERTISOL DE MÉXICO<sup>2</sup>

Atrazine and Preferential flows in Mexican Andosol and Vertisol

### Resumen

La aparición relativamente rápida de atrazina en las aguas subterráneas se explica hoy en día por macroconductos interconectados que originan los flujos preferenciales. Puesto que la atrazina es el herbicida más utilizado en el mundo y el tercer herbicida más utilizado en México, con evidencias que sugieren potencial cancerígeno en humanos, los objetivos de este trabajo han sido evidenciar la presencia de flujos preferenciales y determinar los parámetros de transporte de atrazina en un Andosol y un Vertisol de México. Se utilizaron experimentos de desplazamiento con columnas intactas estableciendo flujo insaturado del agua en régimen permanente.  $H_2^{18}O$  y  $Br^-$  fueron utilizados como marcadores del agua para comparar los procesos de movimiento del agua y atrazina. Con la teoría del movimiento de sustancias químicas se han analizado las curvas de elusión experimental de cada soluto y se han obtenido las propiedades principales de transporte de atrazina en ambos suelos. Los resultados muestran que los flujos preferenciales dominan el transporte de atrazina en el Vertisol en comparación al Andosol. También el Vertisol mostró una capacidad de adsorción de atrazina baja, en contraste con el Andosol que mostró una alta capacidad de retención. Estos resultados sugieren que se debe poner atención en los riesgos de contaminación de las aguas subterráneas que podrían estar ocurriendo en los suelos tipo Vertisol.

**Palabras clave:** *CXTFIT, columnas intactas, alofanos, smectitas*

### Summary

The relatively quick appearance of atrazine in the groundwaters is explained nowadays by interconnected macroconducts in soils that lead to preferential flows. Since the atrazine is the herbicide most used in the world and the third herbicide more used in Mexico, with evidences that suggest carcinogenic potential in humans, the objectives of this work were to evidence the presence of preferential flows and to determine the parameters of atrazine transport in an Andosol and a Vertisol of Mexico. Displacement experiments were conducted on intact columns

---

<sup>2</sup> Artículo en preparación.

establishing unsaturated permanent water flow.  $H_2^{18}O$  was used as water tracer to compare the processes of movement of water and atrazine. Experimental breakthrough curves of each solute were fitted to an analytical solution of the convection-dispersion equation and the main properties describing atrazine transport were obtained for both soils. Results show that preferential flows dominate the atrazine transport in Vertisol in comparison to Andosol. Vertisol also showed a low adsorption capacity of atrazine, in contrast with Andosol that showed a high retention capacity. These results suggest that it is necessary to pay attention to the risks of groundwater contamination when applying atrazine to Vertisols.

**Key words:** *CXTFIT, intact columns, alofan, smectite*

## 2.1 Introducción

La atrazina [6-cloro- $N^2$ -etil- $N^4$ -isopropil-1,3,5-triazina-2,4diamina] es una molécula cuya estructura está compuesta de un ciclo aromático de seis miembros con tres átomos de nitrógeno. Tiene acción herbicida y es utilizado ampliamente para el control de malezas en cultivos de hoja ancha en pre y post-emergencia. Pertenece a la familia de las s-triazinas, es una base débil, con un  $pK_a$  de 1.68 y de baja solubilidad en agua ( $33 \text{ mg } l^{-1}$  a pH 7) (Weber *et al.*, 2006).

La atrazina tiene potencial cancerígeno y su uso está prohibido en algunos países de la comunidad europea (Wikipedia, 2008) donde la concentración máxima permisible en agua potable es de  $0.1 \text{ } \mu\text{g } l^{-1}$ , en tanto que en Estados Unidos es de  $3 \text{ } \mu\text{g } l^{-1}$  (EPA, 2003). Hoy día, 90 mil toneladas de atrazina se consumen anualmente en el mundo, de las cuales en México se utilizan aproximadamente 2,020 toneladas (INE, 2000).

La aparición relativamente rápida de atrazina en las aguas subterráneas es un hecho confirmado en varias regiones del mundo (Goodrich *et al.*, 1991; Tindall and Vencill, 1995; Close *et al.*, 2003). Ello ha conducido a una serie de estudios para eficientar el uso de este herbicida, reducir su acumulación en el suelo y también para minimizar su transporte hacia las aguas superficiales y subterráneas.

En sus inicios, la modelación matemática a través de una ecuación diferencial parcial de dos parámetros se utilizó para describir el transporte convectivo-dispersivo unidimensional (ECD) de los solutos en el suelo, el cual se limitó a condiciones de flujo de agua en régimen permanente y suelos homogéneos con procesos de adsorción en equilibrio instantáneo. Este modelo es exitoso para escenarios de transporte que involucran solutos no reactivos y perfiles de suelo

relativamente uniformes, pero no responde adecuadamente para modelar el transporte de solutos reactivos como atrazina (Singh *et al.*, 1996). La técnica principal para caracterizar los procesos de flujo y transporte son las curvas de elusión (Langner *et al.*, 1999; Williams *et al.*, 2003). Para curvas de elusión asimétricas y con coleo prolongado hacia la derecha (como las observadas para la atrazina) la ECD no funciona. Una serie de modificaciones se hicieron a esta ecuación para incorporar los procesos de adsorción-desorción instantáneos y dependientes del tiempo, la heterogeneidad física del suelo y la degradación del soluto (van Genuchten and Wierenga, 1976; Cameron and Klute, 1977). El nuevo modelo, denominado modelo de transporte de no equilibrio, ha sido probado varias veces para simular el transporte de atrazina (Gamerding *et al.*, 1990, Singh *et al.*, 1996; Ma and Selim, 1997, Montoya *et al.*, 2006).

El modelo de no equilibrio asume que el transporte del soluto en el perfil del suelo es afectado por una variedad de procesos químicos y físicos en no equilibrio. El no equilibrio químico ocurre por procesos de adsorción que dependen del tiempo, en tanto que el no equilibrio físico ocurre por regímenes de flujo heterogéneo. El modelo de no equilibrio químico más común es el modelo de dos sitios el cual asume que del total de sitios de adsorción, hay una fracción de sitios donde la adsorción ocurre instantáneamente mientras que en la fracción restante la adsorción ocurre con cinética de primer orden. Por otra parte, el no equilibrio físico se modela a menudo utilizando el modelo de dos regiones, el cual considera que el suelo (o medio poroso) tiene dos distintas regiones de agua, una en donde el agua se mueve y otra en donde el agua está inmóvil. La transferencia del soluto entre estas dos regiones se modela generalmente como un proceso lineal (Toride *et al.*, 1999).

En México, los estudios de monitoreo de atrazina tanto en el suelo como en las aguas superficiales o subterráneas son escasos. Jiménez (1991) estudió la persistencia de atrazina en el suelo y el movimiento de atrazina vía las aguas superficiales en un Luvisol de Chiapas. Un segundo estudio fue realizado por Ruiz (2001) en Colima evaluando el efecto de un abono verde sobre la degradación de atrazina. A nivel de Latinoamérica, solamente Colombia (Fuentes *et al.*, 2003), Chile (Stolpe and Kuzila, 2003), Argentina (Hang and Nasseta, 2003; Montoya *et al.*, 2006) y Brazil (Laabs *et al.*, 2002; Correia *et al.*, 2007), estudiaron el comportamiento de la atrazina en los suelos, y puede decirse que el conocimiento de lo que ocurre con la atrazina en los suelos tropicales de América mere más atención dado el uso que tiene en la agricultura.

Con la curva de elusión experimental y el modelo de transporte en no equilibrio, mediante el programa CXTFIT 2.1, se ha estudiado la dinámica de lixiviación de atrazina en un Andosol y en un Vertisol de México en columnas de suelo intactas, bajo régimen de flujo permanente en condición no saturada. Los suelos han sido seleccionados por su representatividad de la agricultura de México (el 38 % de los suelos bajo riego son Vertisoles) y por sus diferencias contrastantes en términos de textura, contenido y tipo de arcillas, y contenido de carbono orgánico. Los objetivos fueron determinar los parámetros de transporte de atrazina en ambos suelos y evidenciar la presencia de flujos preferenciales. La importancia del estudio radica en que aportará conocimientos referentes al comportamiento de un plaguicida específico en su movimiento por un suelo volcánico como el Andosol. Además los parámetros de transporte permitirán simular bajo distintos escenarios de flujo, de manejo de los suelos y de aplicación del plaguicida lo que podría suceder con atrazina una vez ingrese al perfil del suelo.

## 2.2 Materiales y métodos

### *Los suelos estudiados*

Se estudiaron dos estratos de un Andosol y un Vertisol de México. Las parcelas de donde se obtuvieron los suelos presentan las características biofísicas y de cultivo que se señalan en el Cuadro 2.1.

**Cuadro 2.1.** Características biofísicas de los suelos estudiados

	Andosol	Vertisol
Ubicación	Amanalco de Becerra, Estado de México	Pénjamo, Estado de Guanajuato
Localización	19° 16' 48.6" Norte 99° 58' 13.17" Oeste	20° 18' 58.9" Norte 101° 46' 59.5" Oeste
Altitud (m)	2755	1713
Pendiente (%)	28	6
Cultivos agrícolas al año	Maíz de temporal	Maíz, trigo y sorgo en sucesión. Riego por gravedad

En el Andosol se aplica atrazina una vez al año a una dosis de 1.0 kg ha<sup>-1</sup> de ingrediente activo, en tanto que en el Vertisol este herbicida tiene un registro de aplicación de 40 años, se aplica al menos tres veces al año a una dosis de 1.0 kg ha<sup>-1</sup> de ingrediente activo en cada aplicación.

En el Andosol se seleccionó un estrato superficial (correspondiente a un horizonte A2) entre 20 y 35 cm de la superficie, y otro subsuperficial (correspondiente a un horizonte A5) de 80 a 95 cm de la superficie. En el Vertisol, el estrato superficial se situó entre 25 a 40 cm (correspondiente a un horizonte AB) y el estrato subsuperficial se situó entre 90 a 105 cm (correspondiente a un horizonte B2). Se excluyeron los estratos más superficiales debido a su alteración por los procesos de labranza agrícola y porque su menor grado de humedad no permitieron la elaboración de columnas intactas.

Las características físicas y químicas principales de estos suelos (Prado *et al.*, 2007; Raymundo *et al.*, 2008, datos sin publicar) se muestran en el Cuadro 2.2.

**Cuadro 2.2.** Características físicas y químicas de los suelos estudiados

Horizonte	Profundidad Cm	Textura (%)			Clase textural	pH	CO (%)	CIC (meq/100g)
		Arena	Limo	Arcilla				
Andosol								
A2	20-35	23	66	11	Franco limoso	6.2	6.6	30.8
A5	80-95	22	68	10	Franco limoso	6.5	5.6	28.3
Vertisol								
AB	25-40	32	26	42	Arcilloso	8.2	1.4	26.6
B2	90-105	46	23	31	Franco-arcilloso	8.3	0.2	23.3

Nota: CO = carbono orgánico; CIC = capacidad de intercambio catiónico.

De cada estrato se tomaron muestras de suelo con un cilindro de volumen conocido para determinación de densidad aparente; muestras de suelo intacto, insertando a presión tubos plásticos de 9 cm de diámetro y 10 cm de longitud, para determinación de la conductividad hidráulica a saturación con el método de carga constante usando la botella de Mariote; y muestras de suelo disturbadas para determinar la densidad real de las partículas ( $\rho_r$ ) (Rowell, 1994) y la curva de retención de humedad a 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 1, 3, 5, 10 y 15 bares de presión. Cada medición se realizó en tres replicas.

#### ***Los experimentos de desplazamiento de atrazina en columnas de suelo***

Tres columnas intactas, de 8.5 cm de diámetro interno y 15 cm de longitud, fueron obtenidas para cada estrato seleccionado. Para ello se excavó una zanja de 1 m x 1 m x 1 m, con escalones ubicados en los estratos de 0-50 y 50-100 cm.

Para elaborar las columnas “intactas”, en cada estrato se tallaron tres monolitos de suelo utilizando, intercambiadamente, un cuchillo normal para hacer cortes y una cuchilla de hierro en

forma de anillo (de 8,5 cm de diámetro interno y 5 cm de longitud) la cual fue utilizada para ajustar el diámetro y la forma del monolito. El suelo se mojó periódicamente durante este proceso para tallar el monolito sin provocar fisuras, grietas o roturas en el mismo. La cuchilla de anillo fue importante para no disturbar la parte externa del monolito.

Los monolitos elaborados, se introdujeron en tubos de acrílico (de 9 cm de diámetro interno, 10 cm de diámetro externo y 15 cm de longitud) cuidando de no alterar las paredes del monolito y conservarla intacta. Se anotó también su orientación vertical. El espacio entre el monolito y el tubo se llenó con parafina químicamente pura la cual se fusionó a 75 °C a modo de facilitar su inyección con el uso de jeringas plásticas y su cuantificación. La función de la parafina fue fijar el monolito de suelo dentro del tubo y garantizar que durante los experimentos de desplazamiento no ocurrieran flujos laterales.

La columna se colocó finalmente en un contenedor plástico con tapas en ambos extremos. Previo a su introducción al contenedor, el extremo del fondo se rellenó con el mismo suelo del horizonte, se insertó la columna, se colocó nuevamente suelo en el extremo superior y se tapó. Las tapas fueron selladas con cinta adhesiva y se procedió a identificar el envase con el código de la columna respectiva. De esa manera se trasladaron las columnas al laboratorio, donde se conservaron a -4 °C hasta los experimentos de desplazamiento.

Previo al montaje de cada columna, se retiró el suelo colocado a los extremos, asimismo del monolito se extrajeron 20 g de suelo de cada extremo para determinación de humedad y se tomó el peso de la columna (peso del suelo, peso de la parafina y peso del tubo). Se insertaron seis tensiómetros en cada columna para monitorear la tensión del agua del suelo. Seguidamente se instaló la columna sobre una base convexa en la cual se colocó una plancha metálica y una tela de malla fina (60  $\mu\text{m}$  de diámetro) sobre la cual se colocó la columna, manteniendo su orientación vertical de campo. Sobre la parte superior de la columna se colocó una capa de arena de aproximadamente 0.5 cm de espesor para evitar el golpe directo de la lluvia simulada a la superficie del suelo. Entonces se colocó el simulador de lluvia consistente de un contenedor de 500 ml y nueve agujas de goteo de 0.5 mm de diámetro.

Con el simulador de lluvia, una tasa de flujo permanente se pasó a través de las columnas utilizando una bomba peristáltica a la entrada y a la salida de la columna para lograr la condición no saturada. La solución utilizada en el flujo de paso se elaboró a partir del

conocimiento de los cationes mayores de la solución del suelo en campo, los cuales se determinaron siguiendo la metodología de Etchevers (1992).

El volumen de poros del suelo (poros ocupados por agua) se cuantificó multiplicando la humedad volumétrica del suelo en la columna por el volumen total de la columna. La determinación de la humedad del suelo en la columna, se hizo por diferencia de peso inicial de la columna y el peso una vez alcanzado el régimen permanente.

Alcanzado el régimen permanente en la columna, se inyectó un pulso de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  y/o  $\text{Br}^-$ , como marcadores de agua, y de atrazina en una proporción mínima al volumen de poros de la columna. Este pulso fue desplazado de acuerdo al flujo y a la solución reconstituyente inicial. El lixiviado se colectó en forma automática en tubos de ensayo de 10 ml de capacidad y se pusieron a congelar a  $-4^\circ\text{C}$  hasta su análisis para cuantificación del  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  y/o  $\text{Br}^-$  y de atrazina. También se tomaron muestras del suelo de los extremos de las columnas al finalizar los experimentos a las cuales se determinó su contenido de atrazina. El procedimiento para ello fue como el descrito por Müller (2003). Las características de las columnas experimentales se muestran en el Cuadro 2.3.

#### ***Determinación de los trazadores y de atrazina***

El  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  se determinó mediante espectrometría de masas en el laboratorio de Geoquímica Isotópica del Instituto de Geología de la Universidad Autónoma de México (UNAM). El  $\text{Br}^-$  se determinó por conductimetría utilizando un electrodo específico. La atrazina se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) de acuerdo a las especificaciones citadas por Müller (2003).

#### ***Las curvas de elusión y su tratamiento***

Se utilizaron los modelos de transporte en equilibrio y no equilibrio para describir las curvas de elusión de los trazadores del agua ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , el  $\text{Br}^-$ ) y la atrazina. El programa CXTFIT 2.1 se utilizó en modo inverso para estimar los parámetros de transporte mediante un proceso de ajuste de los parámetros a los datos experimentales obtenidos de las columnas de desplazamiento.

El modelo en equilibrio físico se ajustó bien a las curvas de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  del Andosol 20-35 cm, no así a las curvas de elusión del  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  del Andosol 20-35 cm ni a las curvas de elusión del  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  en los estratos del Vertisol, donde se tuvo que aplicar el modelo en no equilibrio.

**Cuadro 2.3.** Características de las columnas experimentales del Andosol y del Vertisol sobre lixiviación de atrazina

Columna	Sustancia	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\theta$ (cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> )	$v$ (cm min <sup>-1</sup> )	$C_0$ (mg l <sup>-1</sup> )	$V_s/V_p$ (adim)	$T_{max}$ (días)
Andosol 20-35 cm							
1	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	0.580	0.69	0.014	1000.0	0.017	1.7
1	Atrazina	0.580	0.69	0.014	46.4	0.017	7.5
2	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	0.560	0.66	0.005	1000.0	0.018	5.9
2	Atrazina	0.560	0.66	0.005	92.7	0.018	25.4
3	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	0.536	0.68	0.013	10000.0	0.018	2.1
3	Atrazina	0.536	0.68	0.013	92.7	0.018	18.8
Andosol 80-95 cm							
4	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	0.570	0.729	0.011	1000.0	0.016	0.62
4	Atrazina	0.570	0.729	0.011	64.0	0.016	8.1
5	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	0.635	0.683	0.016	10000.0	0.017	1.51
5	Br	0.635	0.683	0.016	1467.1	0.017	1.20
5	Atrazina	0.635	0.683	0.016	133.3	0.017	19.6
6	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	0.560	0.725	0.005	10000.0	0.017	3.9
6	Br	0.560	0.725	0.005	1803.3	0.017	11.7
6	Atrazina	0.560	0.725	0.005	121.5	0.017	38.7
Vertisol 25-40 cm							
7	Br	1.381	0.358	0.004	978.1	0.029	4.0
7	Atrazina	1.381	0.358	0.004	130.4	0.029	22.6
8	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1.381	0.357	0.008	2.0	0.033	1.7
8	Br	1.381	0.357	0.008	978.1	0.033	2.8
8	Atrazina	1.381	0.357	0.008	65.2	0.033	6.8
9	Br	1.381	0.250	0.004	1469.9	0.054	4.1
9	Atrazina	1.381	0.250	0.007	86.439	0.054	12.1
Vertisol 90-105 cm							
10	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1.408	0.410	0.014	1000.0	0.029	2.3
10	Atrazina	1.408	0.410	0.014	58.0	0.029	4.9
11	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1.396	0.370	0.004	1000.0	0.032	7.7
11	Atrazina	1.396	0.370	0.004	32.0	0.032	13.0
12	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1.345	0.436	0.013	1000.0	0.030	1.3
12	Br	1.345	0.436	0.013	1302.3	0.030	2.0
12	Atrazina	1.345	0.436	0.013	126.0	0.030	3.9

Nota:  $\rho$  = densidad aparente;  $\theta$  = humedad volumétrica;  $v$  = velocidad media del agua en los poros;  $C_0$  = concentración de la sustancia en el pulso aplicado;  $V_s/V_p$  = volumen del soluto lixiviado de la columna como fracción del volumen total de los poros en la columna;  $T_{max}$  = máxima duración del experimento.

El sistema adimensional de ecuaciones que representa el transporte en no equilibrio, el cual puede ramificarse en un modelo de transporte en no equilibrio químico (dos sitios) y en un modelo de transporte en no equilibrio físico (dos regiones), dado la equivalencia demostrada por Nkedi-Kizza *et al.*(1984 ), es el siguiente:

$$\beta R \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \beta)R \frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z} - m_1 c \quad (2.1)$$

$$(1 - \beta)R \frac{\partial c_1}{\partial t} = \omega(c - c_1) - m_2 c_1 \quad (2.2)$$

donde  $c$  es la fracción de la concentración del soluto en el agua del suelo;  $c_1$  es la fracción de la concentración del soluto adsorbida por el suelo;  $z$  es la fracción de la profundidad del suelo en donde se localiza el soluto;  $t$  es el tiempo adimensional;  $P$  es el parámetro de Peclet;  $\beta$  es un factor de fracción;  $\omega$  es un coeficiente adimensional de transferencia de masa; y  $m_1$  y  $m_2$  son coeficientes de decaimiento de primer orden para la degradación del soluto.

El modelo de dos regiones asume que la fase líquida está compuesta de una región móvil y una región inmóvil. El intercambio del soluto entre las dos regiones ocurre paulatinamente en el tiempo, y el flujo se da solamente en la región móvil. Se asume que la sorción es instantánea en todos los sitios de adsorción y la tasa de adsorción está limitada por la difusión del soluto a los sitios de intercambio en la fase estacionaria. En este modelo, el parámetro  $\beta$  está asociado con la región móvil, y el parámetro  $\omega$  está relacionado con la transferencia del soluto entre las dos regiones.  $f$  es la fracción de sitios de adsorción en la fase móvil,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de masa entre ambas regiones ( $\text{min}^{-1}$ ), y  $\theta_m$  es la humedad volumétrica en la región móvil ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ ).

El modelo de dos sitios asume que hay una fracción de sitios donde la sorción es instantánea, mientras que en otra fracción de sitios la sorción es dependiente del tiempo. En este modelo, el parámetro  $\beta$  representa la fracción de soluto con retardo instantáneo;  $\omega$  describe la relación entre el tiempo de residencia hidrodinámico y la escala de tiempo característico para la sorción;  $f$  es la fracción de sitios con sorción instantánea y  $\alpha$  es la tasa a la cual el soluto pasa de los sitios con adsorción cinética a los sitios en equilibrio ( $\text{min}^{-1}$ ).

$\mu_l$  y  $\mu_s$ ,  $\mu_e$  y  $\mu_k$  son coeficientes de decaimiento de la degradación del soluto en las fase líquida, sólida, instantánea y dependiente del tiempo ( $\text{min}^{-1}$ ), respectivamente. Dada las dificultades de

medición de estos coeficientes, en este trabajo fue asumido que la dinámica de degradación del plaguicida es similar en todas las fases, es decir  $\mu_l = \mu_s = \mu_e = \mu_k = \mu$  (Toride *et al.*, 1999).

En el Cuadro 2.4 se establecen las definiciones de los parámetros adimensionales para cada uno de los submodelos del transporte en no equilibrio.

**Cuadro 2.4.** Parámetros adimensionales para los modelos de transporte de dos regiones y dos sitios

Parámetro	Modelo de dos regiones	Modelo de dos sitios
$T$	$vt/L$	$vt/L$
$Z$	$x/L$	$x/L$
$P$	$v_m L/D_m$	$vL/D$
$\beta$	$(\theta_m + f\rho K_d)/(\theta + \rho K_d)$	$(\theta + f\rho K_d)/(\theta + \rho K_d)$
$R$	$1 + \rho K_d/\theta$	$1 + \rho K_d/\theta$
$\omega$	$\alpha L/\theta v$	$\alpha(1 - \beta)RL/v$
$c$	$C_m/C_0$	$C/C_0$
$c_1$	$C_{im}/C_0$	$s_k/[ (1 - f)K_d C_0 ]$
$m_1$	$(\theta_m \mu_{l,m} + f\rho K_d \mu_{s,m})L/\theta v$	$(\theta \mu_l + f\rho K_d \mu_{s,e})L/(\theta v)$
$m_2$	$[ \theta_{im} \mu_{l,im} + (1 - f)\rho K_d \mu_{s,im} ]L/\theta v$	$(1 - f)\rho K_d \mu_{s,k}L/(\theta v)$

$v$  = velocidad promedio del agua en los poros del suelo ( $\text{cm h}^{-1}$ );  $x$  = distancia en la columna o el perfil del suelo donde se ubica el soluto ( $\text{cm}$ );  $L$  = longitud total de la columna o del perfil del suelo que debe recorrer el soluto ( $\text{cm}$ );  $t$  = tiempo absoluto ( $\text{min}$ );  $C_0$  = concentración inicial del trazador del agua o atrazina que se aplica en el agua del suelo ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C$  = concentración del soluto en el agua del suelo ( $\text{mg L}^{-1}$ ) a una distancia  $x$  en un tiempo  $t$ ;  $D$  = coeficiente de dispersión ( $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ );  $\rho$  = densidad aparente del suelo ( $\text{g cm}^{-3}$ );  $\theta$  = humedad volumétrica del suelo ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ );  $K_d$  = coeficiente de distribución para el soluto entre la fase líquida y sólida ( $\text{mL g}^{-1}$ ).

Cuando el transporte de soluto ocurre sin adsorción o con sorción instantánea se llama transporte en equilibrio. En este caso,  $\beta = 1$  y  $\omega = 0$ . Y cuando la sustancia que se mueve en el suelo es no degradable,  $m_1 = m_2 = 0$ , con lo cual el sistema de ecuaciones (2.1) y (2.2) se convierte a:

$$R \frac{\partial c}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2.3)$$

Se aplicó a los datos de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{Br}^-$  y atrazina el principio de conservación de la masa. En el caso de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  y  $\text{Br}^-$  se asumió que la masa a la entrada es igual a la masa en los lixiviados. Una masa lixiviada menor a la masa de entrada se explicó por tiempo insuficiente en el monitoreo del lixiviado. En el caso de atrazina, se utilizó la siguiente ecuación:

$$M_{\text{ent}} = M_{\text{sal}} + M_{\text{ret}} + M_{\text{degr}} \quad (2.4)$$

donde  $M_{\text{ent}}$  es la masa de la sustancia aplicada en la superficie de la columna (mg);  $M_{\text{sal}}$  es la masa de la sustancia saliente de la columna durante todo el experimento (mg) y fue obtenido por el método de momentos (Kamra *et al.* 2001);  $M_{\text{ret}}$  es la masa de la sustancia retenida en la columna al final del experimento (mg) y  $M_{\text{degr}}$  es la masa de la sustancia degradada durante el experimento (mg).  $M_{\text{ent}}$ ,  $M_{\text{sal}}$  y  $M_{\text{ret}}$  fueron medidos directamente, y  $M_{\text{degr}}$  se asumió como la masa faltante al resolver la ecuación (2.4), suponiendo que todos los otros terminos se determinaron correctamente y que el balance de masa esta cerrado como escrito en la ecuacion (2.4).

A partir del dato de  $M_{\text{degr}}$  obtenido de la ecuación (2.4) se estimó la velocidad de degradación de atrazina  $\mu$  en cada uno de los suelos estudiados así como su tiempo medio de degradación (Rowell, 1994). Este valor de  $\mu$  fue utilizado para obtener  $m_1$  y  $m_2$ .

Utilizando las gráficas de elusión de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{Br}^-$  y atrazina y el programa de cómputo CXTFIT 2.1 (Toride *et al.*, 1999) en su modo inverso, se procedió a la determinación de las propiedades de transporte del plaguicida siguiendo el procedimiento descrito en Montoya *et al.* (2006) y Muller and Duwig (2007).

### 2.3 Resultados y discusión

En el Cuadro 2.5 se presentan algunas características físicas importantes de los suelos estudiados. La densidad de las partículas  $\rho_r$ , determinada por el método del picnómetro, es aproximadamente igual en ambos suelos, siendo relativamente menor la  $\rho_r$  del estrato 25-40 cm del Vertisol. La densidad aparente de los suelos, obtenida de las columnas intactas experimentales de desplazamiento  $\rho$  y obtenidas de columnas intactas independientes  $\rho_r$ , son consistentes en cada suelo. En el Andosol la densidad aparente es menor a uno, aproximadamente tres veces menor a la densidad aparente del Vertisol. En términos de porosidad, el Andosol tiene el doble de espacio poroso que el Vertisol. Por su parte, K es más variable en el Vertisol que en el Andosol y su valor es más pequeño en el estrato inferior.

**Cuadro 2.5.** Características de densidad, humedad a régimen permanente de flujo, humedad a capacidad de campo, humedad a punto de marchites permanente de los suelos estudiados.

Característica		Andosol		Vertisol	
Profundidad	cm	20-35	80-95	25-40	90-105
$\rho_r$	$\text{g cm}^{-3}$	2.566	2.532	2.378	2.520
		( $\pm 0.033$ )	( $\pm 0.030$ )	( $\pm 0.102$ )	( $\pm 0.085$ )
$\rho_a$	$\text{g cm}^{-3}$	0.527	0.537	1.406	1.355
		( $\pm 0.001$ )	( $\pm 0.003$ )	( $\pm 0.032$ )	( $\pm 0.028$ )
$\rho$	$\text{g cm}^{-3}$	0.559	0.588	1.381	1.383
		( $\pm 0.022$ )	( $\pm 0.041$ )	( $\pm 0.000$ )	( $\pm 0.033$ )
Porosidad	(adim)	0.794	0.788	0.408	0.462
		( $\pm 0.003$ )	( $\pm 0.002$ )	( $\pm 0.025$ )	( $\pm 0.014$ )
$\theta$	$\text{g g}^{-1}$	1.215	1.217	0.233	0.294
		( $\pm 0.055$ )	( $\pm 0.122$ )	( $\pm 0.046$ )	( $\pm 0.030$ )
CC	$\text{g g}^{-1}$	0.936	0.942	0.450	0.277
		( $\pm 0.059$ )	( $\pm 0.071$ )	( $\pm 0.032$ )	( $\pm 0.015$ )
PMP	$\text{g g}^{-1}$	0.757	0.768	0.248	0.197
		( $\pm 0.032$ )	( $\pm 0.040$ )	( $\pm 0.030$ )	( $\pm 0.013$ )
K	$\text{m d}^{-1}$	0.5 - 1.7	0.2 - 0.9	0.001 - 0.5	0.0004 - 0.001

$\rho_r$  = densidad real del suelo,  $\rho_a$  = densidad aparente del suelo,  $\rho$  = densidad aparente obtenido del suelo en las columnas de desplazamiento,  $\theta$  = humedad del suelo en la columna de desplazamiento a flujo en régimen permanente, CC = humedad del suelo a capacidad de campo, PMP = humedad del suelo a punto de marchites permanente, K = conductividad hidráulica a saturación. El valor entre paréntesis corresponde a la desviación estándar.

Respecto a la humedad del suelo, se observó que a CC el Andosol tiene el doble de humedad que el Vertisol 25-40 cm y el triple de humedad que el Vertisol 90-105 cm. En términos de la humedad a régimen permanente  $\theta$ , las columnas del Andosol alcanzaron una  $\theta$  más alta que la CC, lo cual puede explicarse por la alta capacidad de retención de humedad de los alofanos presentes en este suelo y posiblemente también porque la presión de succión ejercida por la bomba peristáltica en las columnas fue menor a 0.3 bares. En los Vertisoles, las columnas del estrato 25-40 cm presentaron una  $\theta$  aproximadamente igual a la mitad de la CC, en tanto que las columnas del estrato 90-105 cm presentaron una  $\theta$  similar a la CC. La menor retención de agua en el estrato 25-40 cm pudo deberse a una mayor presencia de grietas o macroporos continuos que permitieron el paso del agua sin mayor retención.

#### ***Balance de atrazina y trazadores y determinación del tiempo medio degradación de atrazina***

En el Cuadro 2.6 se presentan el balance de masa para cada soluto y los valores de  $T_{0.5}$  para atrazina.

**Cuadro 2.6.** Balance de masa de H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, Br<sup>-</sup> y atrazina, y el tiempo medio de degradación de atrazina

Columna	Soluto	Aplicado	Lixiviado	Retenido (mg)	Degradado	T <sub>0.5</sub> (d)
Andosol 20-35 cm						
1	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	4.71	4.85	0	0	∞
1	Atrazina	0.46	0.14	0.13	0.19	7.7
2	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	6.40	6.47	0	0	∞
2	Atrazina	1.26	0.32	0.24	0.70	17.3
3	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	58.79	58.48	0.31	0	∞
3	Atrazina	1.23	0.98	0.10	0.15	34.7
Andosol 80-95 cm						
4	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	9.84	1.72	8.12	0	∞
4	Atrazina	0.63	0.14	0.40	0.09	27.7
5	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	101.50	96.08	5.42	0	∞
5	Br	14.89	14.89	0	0	∞
5	Atrazina	1.35	0.58	0.117	0.66	10.7
6	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	107.00	105.75	1.25	0	∞
6	Br	19.30	19.30	0	0	∞
6	Atrazina	1.30	0.56	0.18	0.56	27.7
Vertisol 25-40cm						
7	Br	9.78	8.54	1.24	0	∞
7	Atrazina	1.30	0.51	0.58	0.22	69.3
8	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	0.02	0.02	0.00	0	∞
8	Br	9.78	8.79	0.99	0	∞
8	Atrazina	0.65	0.28	0.20	0.17	23.1
9	Br	14.70	13.51	1.19	0	∞
9	Atrazina	0.86	0.36	0.15	0.35	12.6
Vertisol 90-105 cm						
10	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	10.00	9.93	0.07	0	∞
10	Atrazina	0.58	0.47	0.071	0.04	19.8
11	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	10.00	10.20	0	0	∞
11	Atrazina	0.32	0.25	0.03	0.04	19.8
12	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	11.10	11.21	0	0	∞
12	Br	14.46	14.13	0.33	0	∞
12	Atrazina	1.40	1.22	0.11	0.07	23.1

T<sub>0.5</sub> = tiempo medio degradación de atrazina; ∞ se aplica considerando soluto no degradable.

La masa de los trazadores de agua ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$  o  $\text{Br}^-$ ) debió recuperarse completamente en los lixiviados. Para el  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , con excepción de la columna 4 del Andosol 80-95 cm, el balance obtenido a partir de la masa lixiviada varió de 0.99 a 1.02. La pequeña variación respecto a un balance de 1 se explica por pequeños errores en las mediciones del número de volúmenes de poros que pasaron por la columna. El alto desbalance en la columna 4 obedeció a un monitoreo inadecuado y fue desechado en los análisis posteriores.

En el caso del  $\text{Br}^-$ , el balance varió de 0.87 a 1.0. Los balances alejados de 1 se atribuyeron a que el tiempo de observación del proceso de elusión fue relativamente corto o insuficiente para lixiviar toda la masa de  $\text{Br}^-$  aplicada.

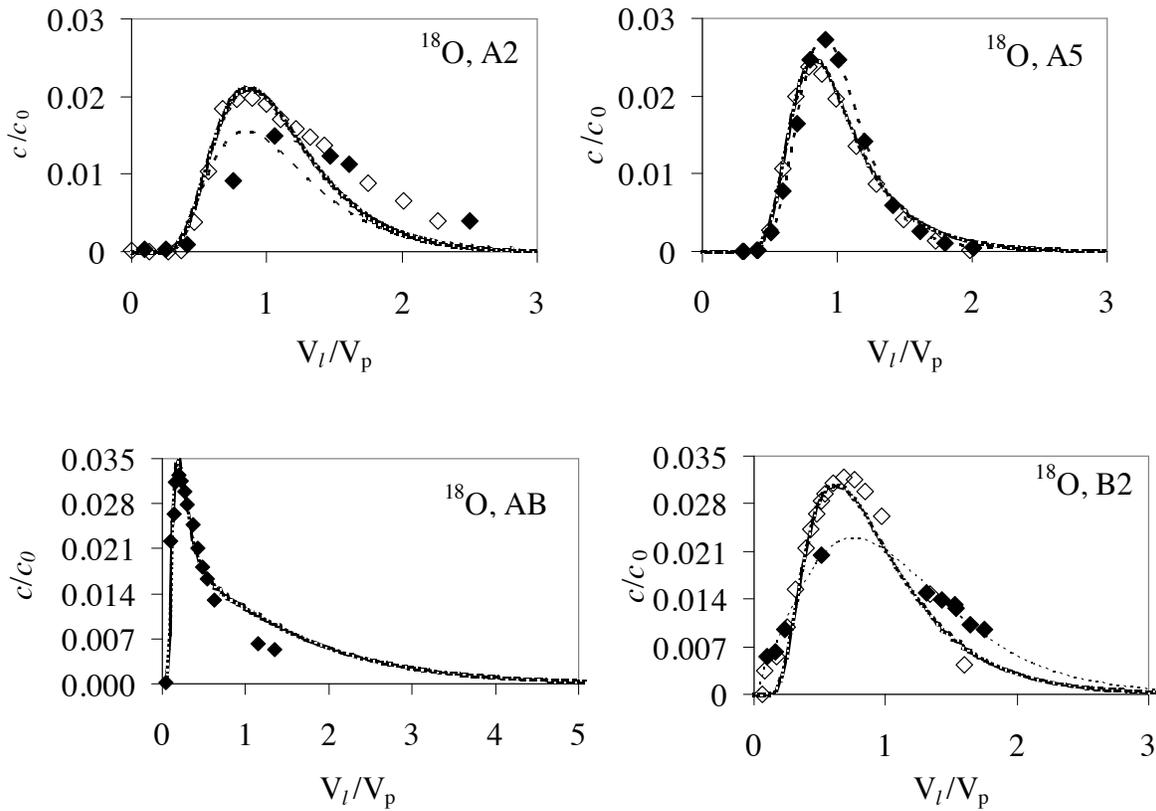
Con relación al tiempo medio de degradación, los estratos superficiales de ambos suelos mostraron mayor variabilidad entre columnas, no así los estratos subsuperficiales que al menos en dos columnas mostraron una vida media de degradación similar.

#### ***Dinámica de elusión de los trazadores de agua***

En la Figura 2.1 se presentan las gráficas de elusión para  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Las gráficas de elusión del  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  en el Andosol 20-35 cm presentaron equilibrio físico. En tanto que las gráficas de elusión del  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  del Andosol 80-95 cm mostraron no equilibrio físico, evidenciando presencia de flujos preferenciales. En el caso de las gráficas de elusión del Vertisol (25-40 cm y 90-105 cm), el centro de gravedad se situó antes que uno y esto fue más marcado en el Vertisol 25-40 cm pues el centro de gravedad se situó aproximadamente en 0.5, lo cual se debe a presencia de más rutas preferenciales en este estrato. El hecho de que en el Andosol 80-95 cm se observa un centro de gravedad de la gráfica de elusión del  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  cerca de uno y solamente ligeramente simétrica, indica también que en este suelo hay presencia de flujos preferenciales aunque con menos rutas en relación a los estratos del Vertisol.

El comportamiento del movimiento de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  en los estratos del Vertisol se atribuye a una estructura bien formada, con agregados estables, para el caso del Vertisol 25-40 cm por efecto de la materia orgánica y de las raíces de los cultivos previos, y en el caso del Vertisol 90-105 cm por su poca o nula perturbación. En ambos estratos también juega un rol importante la propiedad que tienen las arcillas smectita de formar agregados bastante estables. Además, la smectita cuando va perdiendo humedad se contrae provocando grietas o fisuras y formando macroagregados, los cuales promueven la formación de macroconductos. Estos macroagregados

y fisuras aparecen con más frecuencia en la superficie debido al impacto inmediato de la temperatura por efecto de la luz solar que reduce la humedad del suelo. En la época en que se extrajeron las columnas en el campo se observaron grietas en el perfil del suelo. Si bien durante el experimento se aplicó humedad al suelo, se considera que el tiempo del experimento (un máximo de 23 días) no haya sido suficiente para que la smectita volviera a expandirse y cerrar las grietas formadas.



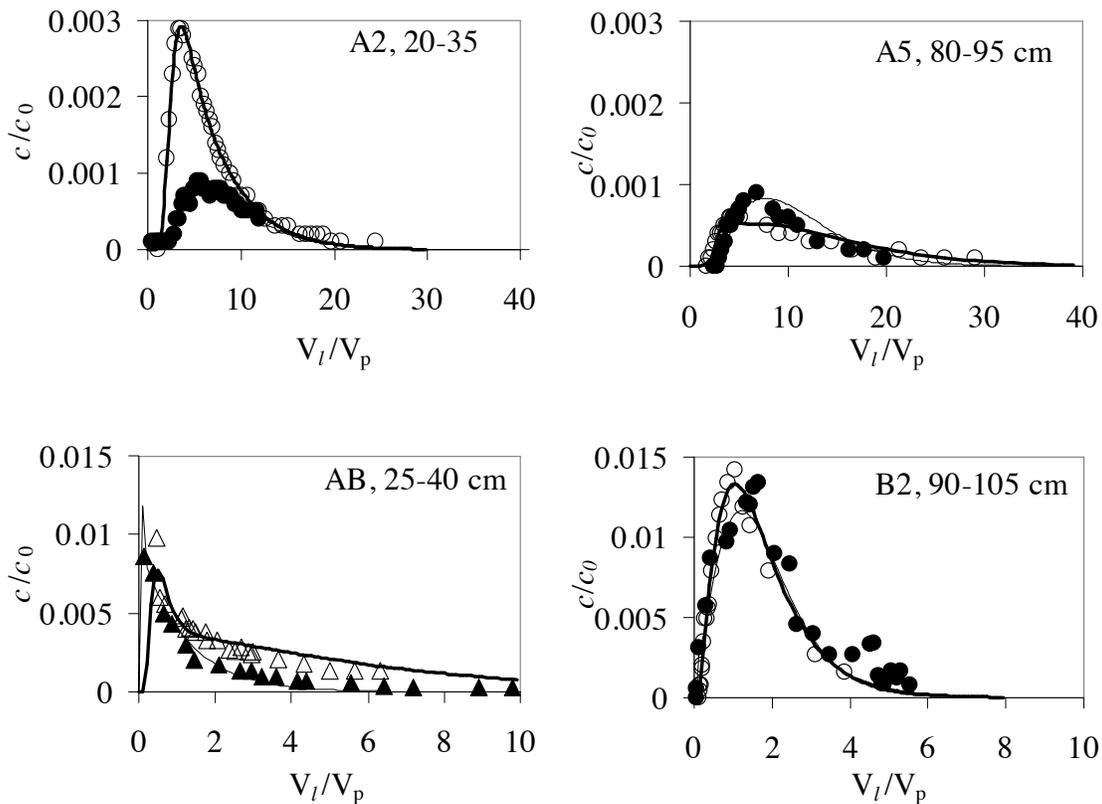
**Figura 2.1.** Curvas de elusión observadas (símbolos) y simuladas (líneas) de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  y  $\text{Br}^-$  en los suelos estudiados. Los rombos llenos corresponden a datos obtenidos de la columna 2, 5, 8 y 10 y los rombos vacíos a datos obtenidos de la columna 3, 6 y 11.

Como la asimetría de las gráficas de elusión de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  en el Andosol (20-35 cm y 80-95 cm) no es muy pronunciada, el modelo de transporte en equilibrio en CXTFIT 2.1 fue probado en el procedimiento de ajuste. Este modelo se ajustó adecuadamente a las gráficas de elusión del

Andosol 20-35 cm, no así a las gráficas de elusión  $H_2^{18}O$  del Andosol 80-95 cm ni a las gráficas de elusión  $H_2^{18}O$  en los Vertisoles, las cuales el modelo de transporte en no equilibrio físico se ajustó mejor, indicando presencia de flujos preferenciales en estos suelos.

***Dinámica de elusión de atrazina***

En la Figura 2.2 se presentan las gráficas de elusión de atrazina. Las gráficas de elusión en ambos suelos muestran coleo hacia la derecha indicando condiciones de transporte en no equilibrio. Comparadas las gráficas de elusión en el Andosol (20-35 cm y 80-95 cm) contra el Vertisol (25-40 cm y 90-105 cm), se ve una mayor adsorción en el Andosol pues los centros de gravedad de las gráficas de elusión se situaron por encima de 5 volúmenes de poro y su coleo se prolongó hasta 40 volúmenes de poro.



**Figura 2.2.** Curvas de elusión observadas (símbolos) y simuladas (líneas) de atrazina en un Andosol y un Vertisol. Los círculos llenos corresponden a datos obtenidos de la columna 2, 5 y 11. Los círculos vacíos a datos obtenidos de la columna 3, 6 y 12. Los triángulos llenos corresponden a datos obtenidos de la columna 7 y los triángulos vacíos corresponden a datos obtenidos de la columna 8.

En el Vertisol los centros de gravedad de las gráficas se situaron entre 2 y 3 volúmenes de poro y su coleo se prolongaron solo un poco más de 10 volúmenes de poro, indicando mayor movilidad de la atrazina en el Vertisol.

Como bajo condiciones de movimiento del agua en no equilibrio físico es muy difícil diferenciar si la asimetría y coleo de las gráficas de elusión de atrazina se deben a no equilibrio físico o a no equilibrio químico, el estudio de transporte de atrazina en columnas empacadas (Raymundo et al., 2008, datos no publicados) con los mismos suelos estudiados aquí, en condiciones de movimiento de agua en equilibrio físico, demostró que la asimetría y el coleo de las gráficas de elusión de atrazina en las columnas del Andosol 20-35 cm se debe a sorción en no equilibrio químico. De modo que, si bien en las columnas intactas del Andosol 80-95 cm y de ambos estratos del Vertisol prevalece el no equilibrio físico en el transporte de atrazina, también hay un efecto de la sorción en no equilibrio químico, aunque no se puede diferenciar cual de los procesos en no equilibrio prevalece sobre el otro.

De las gráficas de elusión del Andosol puede observarse también que la columna 3 del Andosol 20-35 cm la concentración más alta del soluto en el lixiviado fue tres veces mayor a las columnas 2 del mismo estrato y 5 y 6 del Andosol 80-95 cm. Del Cuadro 2.3 puede verse que las concentraciones de atrazina utilizadas en el pulso de entrada son parecidas ( $92.7 \text{ mg l}^{-1}$  en el Andosol 20-35 cm y  $130 \text{ mg l}^{-1}$  en el Andosol 80-95 cm). La variación principal está en la velocidad de agua en los poros ( $v$ ). La columna 3 del Andosol 20-35 cm se trabajó con una  $v = 0.016 \text{ cm min}^{-1}$ , tres veces mayor a la de la columna 2 del mismo estrato. Sin embargo, para  $v$  parecidas en el Andosol 80-95 cm, las concentraciones máximas de atrazina en el lixiviado son parecidas, de modo que este hecho no puede atribuirse a efecto de la velocidad del agua en los poros. La razón de este comportamiento tan diferente de la columna 3 se explica por la aplicación de cloroformo, con fines de desinfección del suelo, unos días antes del experimento. Al reducirse la población microbiana, se redujo también la tasa de degradación en esta columna con lo cual hubo un aumento de la concentración de atrazina en el lixiviado. Es posible también que el cloroformo haya afectado las condiciones pH y de capacidad de intercambio iónico del suelo de esta columna, con consecuentes cambios en la capacidad de adsorción del suelo, aspectos que no fueron estudiados.

En el caso de los suelos Vertisol, las mayores rutas preferenciales indicadas por la gráfica de elusión del  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  en el Vertisol 25-40 cm son la causa que en este estrato la concentración máxima de atrazina en los lixiviados apareció antes que un volumen de poros. No así en el Vertisol 90-105 cm donde la concentración máxima apareció después de un volumen de poros. Por otra parte, los resultados evidenciaron la presencia tanto de transporte en equilibrio físico como en no equilibrio químico, pues se observó mayor retención de atrazina en el estrato 25-40 cm con relación a la retención en el estrato 90-105 cm, lo cual era esperado dadas las diferencias en contenido de carbono orgánico entre ambos estratos (1.2 % en el Vertisol 25-40 cm contra 0.2 % en el Vertisol 90-105 cm). Si bien el centro de gravedad de las curvas de elusión de atrazina en el estrato 25-40 cm aparecieron después que aparecieran los centros de gravedad de las curvas de elusión de atrazina en el estrato 90-105 cm, tanto las formas de las gráficas de elusión del  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , de  $\text{Br}^-$  (no presentadas aquí) y de atrazina indican que hay mayores rutas preferenciales en el Vertisol 25-40 cm.

#### ***Propiedades de transporte de atrazina y de los suelos Andosol y Vertisol***

El Cuadro 2.7 muestra las propiedades de transporte de atrazina,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  y  $\text{Br}^-$  en los suelos estudiados. Como la dispersividad es un parámetro que no depende del soluto sino del tamaño medio del grano y la estructura del suelo (Brusseau, 1993; Bromyl, *et al.*, 2007), para columnas de un mismo suelo debería ser aproximadamente igual, y debería ser mayor en suelos arcillosos. En el Cuadro 2.7 se puede ver que el Vertisol mostró una  $\lambda$  mayor con relación al Andosol. Se observa también mayor variabilidad en las columnas del Vertisol, variabilidad que es semejante entre ambos estratos indicando regímenes parecidos de flujo heterogéneo. En el Andosol se obtuvo una mayor  $\lambda$  en el estrato 20-35 cm con relación al estrato 80-95 cm. La pequeña variación de la  $\lambda$  entre columnas de un mismo estrato, indican que los regímenes de flujo en el Andosol fueron más uniformes (Magesan *et al.*, 2003) en comparación a los flujos en el Vertisol. Para las profundidades estudiadas del Andosol, los valores de  $\lambda$  obtenidos están en el rango de valores obtenidos por Prado *et al.* (2006).

Los valores del coeficiente de degradación  $\mu$  mostraron mayor variabilidad en los estratos superficiales de ambos suelos, lo cual se atribuye a que es una zona con mayor actividad biológica, aunque los valores de  $\mu$  de los estratos subsuperficiales entran en el rango de valores obtenidos para los estratos superficiales.

**Cuadro 2.7.** Velocidad de agua en los poros y propiedades de transporte de atrazina, trazadores de agua ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$  y  $\text{Br}^-$ ) y de los suelos Andosol y Vertisol

Columna	Soluto	$v$ ( $\text{cm min}^{-1}$ )	$\lambda$ (cm)	$\mu * 10^{-5}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$K_d$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$f$	$\alpha * 10^{-4}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\theta_m/\theta$ $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$	$r^2$
Andosol 20-35 cm									
1	Atrazina	0.014	1.48	6.25	7.2	0.00	10.5		0.62
2	$\text{H}_2^{18}\text{O}$	0.005	1.51		0	1.00	0	1.0	0.51
2	Atrazina	0.005	1.51	2.8	10.8	0.60	2.1		0.96
3	$\text{H}_2^{18}\text{O}$	0.013	1.24		0	1.00	0	1.0	0.91
3	Atrazina	0.013	1.24	1.4	7.0	0.58	3.8		1.00
Andosol 80-95 cm									
4	Atrazine	0.011	0.49	1.7	19.2	0.00	13.5		0.86
5	$\text{H}_2^{18}\text{O}$	0.016	0.50		0	1.00	0	0.95	1.00
5	Bromo	0.016	0.50		0.1	-0.96	8.4		0.99
5	Atrazine	0.016	0.50	4.5	15.1	0.21	25.6		0.91
6	$\text{H}_2^{18}\text{O}$	0.005	0.49		0	1.00	0	0.85	0.99
6	Bromo	0.005	0.49		0.3	1.14	1.7		0.99
6	Atrazine	0.005	0.49	1.7	14.7	0.25	11.0		0.80
Vertisol 25-40 cm									
8	$\text{H}_2^{18}\text{O}$	0.008	3.86		0	1.0	1.7	0.32	0.92
8	Atrazine	0.008	3.86	3.1	0.84	0.12	3.4		0.98
9	Atrazine	0.004	0.46	3.0	1.04	0.4	0.6		0.84
Vertisol 90-105 cm									
10	$\text{H}_2^{18}\text{O}$	0.014	3.96		0	1.00	0	0.66	0.90
10	Atrazina	0.014	3.96	2.4	0.22	0.08	3.6		0.93
11	$\text{H}_2^{18}\text{O}$	0.004	1.19		0	1.00	0	0.12	0.97
11	Atrazina	0.004	1.19	2.4	0.19	0.10	7.8		0.90
12	$\text{H}_2^{18}\text{O}$	0.013	2.63		0	1.00	0	0.8	0.94
12	Br	0.013	2.63		-0.05	0.00	0		0.95
12	Atrazina	0.013	2.63	2.1	0.17	0.27	22.4		0.98

$v$  = velocidad media del agua en los poros;  $\lambda$  = dispersividad;  $\mu$  = coeficiente de la degradación de la atrazina. Los valores de  $\mu$  en las celdas es necesario multiplicar por  $10^{-5}$ .  $K_d$  = coeficiente de distribución del soluto entre la fase líquida y la fase sólida (adsorbida) o coeficiente de isoterma de adsorción;  $f$  = fracción del toda la superficie de las partículas del suelo disponibles para adsorción donde se realiza la adsorción instantánea;  $\alpha$  = coeficiente de cinética de adsorción. Los valores de  $\alpha$  en las celdas es necesario multiplicar por  $10^{-4}$ ;  $\theta_m/\theta$  = fracción del contenido volumétrico de agua en la columna que es móvil.  $r^2$  = coeficiente de determinación de las curvas calculadas de elusión.

En cuanto a los valores del coeficiente de distribución de la Atrazina entre la fase líquida y la fase sólida del suelo  $K_d$ , el Andosol muestra una capacidad de adsorción más alta que el Vertisol, hecho que se explica por un efecto combinado de su mayor contenido de materia orgánica y presencia de alofanos. Valores entre 0.5 y 1.0 se obtuvieron en los suelos Vertisol como consecuencia de menores contenidos de materia orgánica. Otras razones de la poca retención del Vertisol se atribuyen a la posible protonación de la molécula que entró en competencia con otros iones básicos o bien a la formación de complejos de atrazina con la materia orgánica disuelta en la solución del suelo lo que facilitó su lixiviación (Graber *et al.*, 1995; Williams *et al.*, 2000).

Con relación a  $f$ , los valores para el Andosol 20-35 indican que más de la mitad de los sitios de sorción fueron instantáneamente accesibles a la atrazina, no así en el Andosol 80-95 cm donde solamente la cuarta parte de los sitios de sorción estuvieron accesibles instantáneamente indicando que en este suelo prevalecieron los sitios con adsorción paulatina en el tiempo. Valores contradictorios para  $f$  se observan en el Vertisol 25-40 cm. En una columna los sitios de sorción instantánea estuvieron completamente disponibles en tanto que en la otra columna estos sitios no estuvieron disponibles. Los valores de  $f$  en el Vertisol 90-105 cm indican que en este estrato prevalecieron los sitios de adsorción con cinética. La tasa de transferencia de masa entre las fases sólida y líquida o entre las regiones móvil e inmóvil  $\alpha$  es la propiedad que mostró mayor variabilidad e indica que esta propiedad es muy sensible a pequeños cambios en  $\theta$ ,  $v$ , y  $K_d$ .

## 2.4 Conclusiones

Las columnas intactas utilizadas en este estudio indicaron que la atrazina se mueve más rápidamente en el Vertisol que en el Andosol, y que esto obedece a la mayor presencia de flujos preferenciales en el Vertisol que en el Andosol. Mayores rutas preferenciales se evidenciaron en el estrato superficial del Vertisol. En el Andosol, el flujo del soluto se movió entre condiciones de equilibrio (estrato superficial) y no equilibrio (estrato subsuperficial), en tanto que en el Vertisol el flujo se movió en condiciones de no equilibrio físico. En general, el Vertisol mostró una capacidad de retención baja de atrazina, en contraste con el Andosol que en ambos estratos mostró una alta capacidad de retención la cual fue todavía más alta en el estrato subsuperficial.

En el Andosol, las propiedades de transporte más estables fueron  $\lambda$ ,  $K_d$ ,  $\theta_m$ , en tanto que  $\mu$ ,  $f$  y  $\alpha$  fueron más inestables. En el caso del Vertisol, el estrato superficial mostró mayor inestabilidad

en todas las propiedades, en tanto que en el Vertisol subsuperficial los parámetros más inestables fueron  $f$  y  $\alpha$ . Estas propiedades que mostraron inestabilidad deben usarse con reservas para predecir transporte de atrazina en este suelo.

Dada la presencia importante de flujos preferenciales evidenciada en el Vertisol y a su baja capacidad de retención, y que en México los Vertisoles ocupan el 38 % del área agrícola bajo riego, se debe poner atención en los riesgos de contaminación de las aguas subterráneas que podrían estar ocurriendo en este tipo de suelos.

### **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología –CONACYT- de México, a través del proyecto SEP-CONACYT-47293; al Institut de Recherche pour le Développement, – IRD - de Francia, al Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo y Campus Tabasco, México, y al International Fellowships Program de la Ford Foundation, Estados Unidos, por el apoyo económico para realizar esta investigación.

Al Ing. Civil, Jorge Antonio López Ortiz, y al Ing. en Irrigación, Juan Hernández Vargas, por la facilitación de sus datos experimentales.

### **2.5 Referencias**

- Bailey GW, White JL, Rothberg J (1968) Adsorption of ametryne on an oxisol, montmorillonite, and charcoal in relation to pH and solubility effects. *Soil Science Society of America Processing*. 32: 222-234.
- Ben Hur M, Letey J, Farmer WJ, Williams CF, Nelson SD (2003) Soluble and solid organic matter effects on Atrazine adsorption in cultivated soils. *Soil Science Society of America Journal*. 67: 1140–1146.
- Boivin A, Cherrier R, Schiavon M (2005) A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere*. 61: 668-676.
- Brusseu ML (1993) The Influence of solute size, pore water velocity, and intraparticle porosity on solute dispersion and transport in soil. *Water Resources Research*. 29: 1071-1080.
- Bromyl M, Hinz C, Aylmore AG (2007) Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns. *European Journal of Science*. 58: 293-301.

- Cameron DA, Klute A (1977). Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. *Water Resources Research*. 13: 197-199.
- Close ME, Magesan GN, Lee R, Stewart MK, Hadfield JC (2003) Field study of pesticide leaching in an allophonic soil in New Zealand. 1: Experimental results. *Australian Journal of Soil Research*. 41: 809-824.
- Correia FV, Macrae A, Guilherme LRG, Langenbach T (2006) Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. *Chemosphere*. 67: 847-854.
- Environmental Protection Agency (2003) *Decision Documents for Atrazine*. Office of Prevention, Pesticides and Substances Toxics, USEPA, Washington. 285p.
- Espinoza J, Báez ME (2003) Determination of Atrazine in aqueous soil extracts by High-Performance Thin-Layer Chromatography. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 48: 19-23.
- Etchevers Barra JD (1992) *Manual de métodos para análisis de suelos, plantas, aguas y fertilizantes. Análisis rutinarios en estudios y programas de fertilidad*. Ed. Laboratorio de Fertilidad, Centro de Edafología. Colegio de Postgraduados. Montecillo, Texcoco, Estado de México.
- Fuentes C, Lozano A, Guerrero J, Pérez L, Olarte I, Acevedo B (2003) Comportamiento y destino ambiental de la Atrazina en el suelo: detección por HPLC y  $^{14}\text{C}$  de las concentraciones ambientales bajo condiciones controladas y de campo en Saldaña-Tolima. *Agronomía Colombiana*. 21: 29-48.
- Gamerding AP, Wagenet RJ, van Genuchten MTh (1990) Application of two-site/two-region models for studying simultaneous nonequilibrium transport and degradation of pesticides. *Soil Science Society of America Journal*. 54: 957-963.
- Gamerding AP, Lemley AT, Wagenet RJ (1991) Nonequilibrium sorption and degradation of three 2-chloro-s-triazine herbicides in soil-water systems. *Journal Environmental Quality*. 20: 815-822.
- Ghodrati M, Chendorain M, Chang YJ (1999) Characterization of macropore flow mechanisms in soil by means of a split macropore column. *Soil Science Society of America Journal*. 63: 1093-1101.
- Goodrich JA, Lykins BW, Clark RM (1991) Drinking water from agriculturally contaminated groundwater. *Journal of Environmental Quality*. 20: 707-717.
- Graber ER, Fischer GC, Mingelgrin U (1995) Enhanced transport of Atrazine under irrigation with effluent. *Soil Science Society of America Journal*. 59: 1513-1519.

- Hang S, Nassetta M (2003) Evolución de la degradación de la Atrazina en dos perfiles de suelo de la provincia de Córdoba. INTA, Argentina. *Revistas de Investigaciones Agropecuarias*. 3: 57-69.
- Instituto Nacional de Ecología (2000) *Características de peligrosidad ambiental de los plaguicidas*. Ed. INE, México, D. F. 270 p.
- Jiménez J (1991) *Persistencia y movimiento de Atrazina en un Luvisol de la Fraylesca, Chiapas*. Tesis MC. Colegio de Postgraduados, Montecillo, Texcoco, Estado de México. 80 p.
- Kamra SK, Lennartz B, van Genuchten MTh, Widmoser P (2001) Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*. 48: 189–21.
- Laabs V, Amelung W, Pinto A, Zech W (2002) Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. *Journal of Environmental Quality*. 31: 256–268.
- Lennartz B, Kamra SK, Meyer-Windel S (1997) Field scale variability of transport parameters and related soil properties. *Journal of Hydrology*. 4: 801–811.
- Laird DA, Barriuso E, Dowdy RH, Koskinen WC (1992) Adsorption of Atrazine on smectites. *Soil Science Society of America Journal*. 56: 62-67.
- Langner HW, Gaber HM, Wraith JM, Huwe B, Inskeep WP (1999) Preferential flow through intact soil cores: effects of matric head. *Soil Science Society of America Journal*. 63: 1591–1598.
- Li H, Sheng G, Teppen BJ, Johnston CT, Boyd SA (2003) Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. *Soil Science Society of America Journal*. 67: 122-131.
- Ma L, Selim HM (1997) Evaluation of nonequilibrium models for predicting Atrazine transport in soils. *Soil Science Society of American Journal*. 61:1299-1307.
- Mao M, Chen L (2004) Simulating nonequilibrium transport of Atrazine through saturated soil. *Ground Water*. 42: 500-508.
- Mersie W, Seybold C, Tsegaye T (1999) Movement, adsorption and mineralization of Atrazine in two soils with and without switchgrass (*Panicum virgatum*) roots. *European Journal of Soil Science*. 50: 343-349.
- Montoya JC, Costa JL, Liedl R, Bedmar F, Daniel P (2006) Effects of soil type and tillage practice on Atrazine transport through intact soil cores. *Geoderma*. 137: 161-173.
- Muller K, Smith RE, James TK, Holland PT, Rahman A (2003) Spatial variability of Atrazine dissipation in an Allophanic soil. *Pest Management Science*. 59: 893-903.

- Müller K, Duwig C (2007) Transport and sorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in allophanic soils. *Soil Science*. 172: 333-348.
- Nkedi-Kizza P, Biggar JW, Selim HM, van Genuchten MTh, Wierenga PJ, Davidson JM, Nielsen DR (1984) On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated Oxisol. *Water Resources Research*. 20: 1123-1130.
- Ogden CB, van Es HM, Wagenet RJ, Steenhuis TS (1999) Vadose zone transport processes and water quality: spatial-temporal variability of preferential flow in a clay soil under no-till and plow-till. *Journal of Environmental Quality*. 28: 1264-1274.
- Perret J, Prasher SO, Kantzas A, Hamilton K, Langford C (2000) Preferential solute flow in intact soil columns measured by SPECT scanning. *Soil Science Society of America Journal*. 64: 469-477.
- Prado B, Duwig C, Escudey M, Esteves M (2006) Nitrate sorption in a Mexican allophanic Andisol using intact and packed columns. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 37: 2911-2925.
- Prado B, Duwig C, Hidalgo C, Gómez D, Yee H, Prat C, Esteves M, Etchevers JD (2007) Characterization, functioning and classification of two volcanic soils profiles under different land uses in Central Mexico. *Geoderma*. 139: 300-313.
- Prata F, Lavorenti A, Vanderborght J, Burauel P, Vereecken H (2003) Miscible displacement, sorption and desorption of Atrazine in a Brazilian Oxisol. *Vadose Zone Journal*. 2: 728-738.
- Ruiz R (2001) *Efecto de niveles de abono verde sobre la degradación de Atrazina en un suelo agrícola no esterilizado y esterilizado*. Tesis Doctoral. Universidad de Colima, Colima, México. 61 p.
- Scorza Júnior RP, Smelt JH, Boestik JJTI, Hendriks RFA, van der Zee SEATM (2004) Preferential flow of bromide, bentazon, and imidacloprid in a dutch clay soil. *Journal of Environmental Quality*. 33: 1473-1486.
- Siczek A, Kotowska U, Lipiec J, Nosalewicz A (2008) Macro-porosity and leaching of Atrazine in tilled and orchard loamy soil. *Chemosphere*. 70: 1973-1978.
- Singh G, van Genuchten MTh, Spencer WF, Cliath MM, Yates SR (1996) Measured and predicted transport of two s-triazine herbicides through soil columns. *Water, Air and Soil Pollution*. 86: 137-149.
- Stolpe NB, Kuzila MS (2002) Relative mobility of Atrazine, 2,4-D and Dicamba in volcanic soils of south-central Chile. *Soil Science*. 167: 338-345.

- Tindall JA, Vencill WK (1995) Transport of Atrazine, 2,4-D, and Dicamba through preferential flowpaths in an unsaturated claypan soil near Centralia, Missouri. *Journal of Hydrology*. 166: 37-59.
- Toride N, Leij FK, van Genuchten MTh (1993) A comprehensive set of analytical solutions for nonequilibrium solute transport with first-order decay and zero-order production. *Water Resources Research*. 29: 2167-2182.
- Toride N, Leij FJ, van Genuchten MTh (1999) *The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments*. USDA Publ., USA. 119 p.
- van Genuchten MTh, Wierenga PJ (1976) Mass transfer studies in sorbing porous media I. analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*. 40: 473-480.
- Weber JB, Miller CT (1989) Organic chemical movement over and through soil. En Sawhney BL, Brown K (Eds.). *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. SSSA Special Publ. No. 22. SSSA, Madison, Wisconsin. pp. 305-334.
- Weber JB, Taylor KA, Wilkerson GG (2006) Soil and herbicide properties influenced mobility of Atrazine, Metolachlor, and Primisulfuron-Methyl in field lysimeters. *Agronomy Journal*. 98: 8-18.
- Wikipedia (2008) *Atrazina*. Disponible en <http://it.wikipedia.org/wiki/Atrazina>.
- Williams CF, Agassi M, Letey J, Farmer WJ, Nelson SD, Ben Hur M (2000) Facilitated transport of napropamide by dissolved organic matter through soil columns. *Soil Science Society of America Journal*. 64: 590-594.
- Williams AG, Dowd JF, Scholefield D, Holden NM Deeks LK (2003) Preferential flow variability in a well-structured soil. *Soil Science Society of America Journal*. 67: 1272 –1281.

### **CAPÍTULO III: RETARDO EN LA MOVILIDAD DE ATRAZINA: COMPARACIÓN DE METODOLOGÍAS ESTÁTICA Y DINÁMICA<sup>3</sup>**

#### **Retardation of atrazine transfer: comparing static and dynamic methods**

##### **Resumen**

El efecto de la adsorción del suelo sobre la movilidad de atrazina es evaluado a través del coeficiente de retardo. Valores altos de retardo indican que un plaguicida va a permanecer más tiempo en el suelo, en tanto que valores bajos de retardo indican que el plaguicida recorrerá una distancia más grande en el perfil del suelo, y por tanto llegará a estratos más profundos y posiblemente a contaminar las aguas subterráneas. Por otra parte, en la literatura hay mucha discrepancia sobre la forma más adecuada de obtener el retardo. El objetivo de este trabajo fue comparar valores de retardo de atrazina en dos estratos de un mismo perfil de un Andosol y un Vertisol, obtenidos en experimentos de adsorción en batch y de transporte en columnas empacadas e intactas de suelo. De los experimentos batch se obtuvieron isothermas de adsorción a partir de las cuales se obtuvo el coeficiente de distribución lineal para atrazina, misma que se utilizó para calcular el retardo. De los experimentos de transporte en columnas, se obtuvieron curvas de elusión experimental que fueron analizadas con la solución analítica de la ecuación de convección dispersión de transporte de solutos en el suelo, utilizando el programa de cómputo CXTFIT 2.1 para obtener el retardo. Los resultados muestran que, independientemente del tipo de experimento, la atrazina tiene un retardo más alto en el Andosol que en el Vertisol. Sin embargo, no hay una tendencia clara en los valores de retardo entre los distintos tipos de experimentos para un mismo suelo. Además, la degradación mostró ser un proceso importante durante el tiempo de duración de los experimentos en columna. Por las condiciones en que ocurre el transporte de atrazina en el campo, es recomendable diseñar experimentos que evalúen la capacidad de adsorción y la tasa de degradación en condiciones de flujo no saturado.

***Palabras clave: columnas intactas, columnas empacadas, batch, curvas de elusión***

---

<sup>3</sup> Artículo en preparación.

## Summary

The effect of adsorption of soil about the atrazine mobility is evaluated through of the retardation coefficient. High values of retardation indicate that a pesticide will remain more time in the soil. In contrast, low values of retardation indicate that the pesticide will travel a bigger distance in the profile of the soil, and therefore will arrive to deeper soil layers and possibly contaminate the groundwater. On the other hand, in the literature there is a lot of discrepancy on the most appropriate form to obtain the retardation. The objective of this work was to compare values of atrazine retardation in two layers of an Andosol and a Vertisol profile. Adsorption experiments in batch and displacement experiments in packed and intact soil columns were conducted. Adsorption isotherms were obtained from the batch experiments and they were used to obtain lineal distribution coefficient for atrazine. Breakthrough experimental curves were obtained from the displacement experiments in columns, and were fitted to a analytical solution of the convection dispersion equation, using the computation program CXTFIT 2.1 to obtain the retardation. Results show that, independently of the experiment type, the atrazine has a higher retardation in Andosol that in Vertisol. However, there is not a clear tendency in the retardation values among the different types of experiments for the same soil. Also, degradation showed to be an important process during the time of duration of the experiments in columns. For the conditions of atrazine transport in the field, it is advisable to design experiments that evaluate the adsorption capacity and the degradation rate under unsaturated flow conditions.

**Words key:** *intact columns, packed columns, batch, breakthrough curve*

## 3.1 Introducción

Atrazina es el plaguicida más utilizado en el mundo (Graymore *et al.*, 2001) y es el tercer herbicida más utilizado en los campos agrícolas de México (INE, 2000). Atrazina puede provocar problemas en la salud de las personas, razón por la cual varios países desarrollados han prohibido su uso y su venta desde hace algunos años (Graymore *et al.*, 2001; Blauchoud *et al.*, 2007). En varias partes del mundo se ha reportado la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas con este herbicida (Goodrich *et al.*, 1991; Graymore *et al.*, 2001; Blauchoud *et al.*, 2007).

La migración de atrazina en el perfil del suelo está determinada por varios procesos físicos, químicos y microbiológicos, siendo los procesos de adsorción y de degradación los que

determinan la cantidad de atrazina disponible para el transporte. El proceso de adsorción es descrito por la relación entre la concentración del plaguicida sorbido al suelo y la concentración del plaguicida que permanece en equilibrio en la solución del suelo (Mojid and Vereecken, 2005). Para atrazina, esta relación es lineal y se denomina coeficiente de distribución la cual está reportado por diversos investigadores en un rango de valores de 0.1 a 25 en distintos tipos de suelo (Pignatello and Huang, 1991; Ma and Selim, 1994; Wauchope and Myers, 1995; Cade Smith *et al.*, 2003).

El efecto de la adsorción sobre la movilidad el plaguicida es evaluado a través del coeficiente de retardo (Rowell, 1994; Maraqa *et al.*, 1998; Perillo *et al.*, 1998) o simplemente retardo (R). Este retardo normalmente se define como la relación entre el tiempo de viaje de un soluto reactivo y el tiempo de viaje de un soluto no reactivo para una distancia de desplazamiento dada. (Rowell, 1994; Perillo *et al.*, 1998; Mojid and Vereecken, 2005; Li *et al.*, 2008). En consecuencia, valores altos de retardo indican que un plaguicida va a permanecer más tiempo en el suelo, por lo que estaría mas propenso a procesos como degradacion o volatilizacion en substratos superficiales lo cual disminuye su concentración; en tanto que valores bajos de retardo indican que el plaguicida recorrerá una distancia más grande en el perfil del suelo, y por tanto llegará a estratos más profundos. Por esa razón, el retardo se utiliza para evaluar el potencial de lixiviación de los plaguicidas Bernard *et al.* (2005).

A nivel de laboratorio dos técnicas principales se utilizan para estimar el retardo: experimentos en batch y/o experimentos en columnas de desplazamiento. Maraqa *et al.* (1998), en una amplia revisión bibliográfica, encontraron diversos resultados (buena concordancia, suaves diferencias, altas desviaciones y diferencias en ordenes de magnitud) entre los valores de retardo determinados con ambas técnicas.

La ventaja de los experimentos en batch es que ofrece una forma independiente a las condiciones de transporte para obtener un valor de retardo pues este tipo de experimentos satisface la definición de cinética química, que es el estudio de la velocidad de las reacciones en donde el transporte no es limitante. Pero otros investigadores encuentran en ello su desventaja y plantean que los experimentos en batch no reflejan los procesos de adsorción que ocurren en los suelos que se encuentran en condiciones de campo (Cade Smith *et al.* 1998), donde se considera que la sorción se compone de una fase rápida, casi instantánea, seguida por una fase más gradual donde las interacciones plaguicida-suelo es posible que nunca alcancen un equilibrio verdadero. La

sorción con estas características, a la cual se le denomina sorción en no equilibrio, es el resultado de una difusión limitada del transporte de moléculas del plaguicida a través de las estructuras del suelo. Estructuras que incluyen microporos intersticiales de los agregados del suelo, espacios coloidales intersticiales, y matrices tri-dimensionales de la materia orgánica natural (Cade Smith *et al.*, 1998), donde alguna fracción del soluto que penetra a la materia orgánica puede ser inmovilizada debido a que queda encerrada, atrapada o por fuertes interacciones a micrositios de sorción (Pignatello, 1989).

Muchos investigadores consideran que una de las técnicas más adecuadas para cuantificar los procesos de adsorción en no equilibrio son las columnas de desplazamiento porque permiten reconstruir aproximadamente en el laboratorio las condiciones del medio poroso *in situ* (Sparks *et al.*, 1980; Kookana, *et al.*; Porro *et al.*, 2000). Mientras tanto, la desventaja principal es que frecuentemente conllevan mucho tiempo e involucran mezclas de procesos de transporte químico y físico sobre las curvas de elusión medidas. Si no se identifican correctamente la contribución del transporte físico sobre las curvas de elusión de especies reactivas, los efectos químicos sobre los parámetros de transporte determinados estarán contaminados seriamente con los efectos de los procesos de transporte físicos (Li *et al.*, 2008).

El objetivo de este trabajo fue comparar coeficientes de retardo de atrazina en dos estratos de un mismo perfil de un Andosol y un Vertisol, obtenidos en experimentos de adsorción en batch y de transporte en columnas de suelo. Las características fisicoquímicas de los suelos estudiados se utilizaron para entender el comportamiento de la adsorción y movilidad del plaguicida. Los suelos fueron seleccionados por su representatividad de la agricultura en México y por sus diferencias contrastantes de textura y contenido de carbono orgánico. Por otra parte, este trabajo forma parte de una serie de estudios pioneros en México que realiza el Colegio de Postgraduados relacionados a la migración de plaguicidas en el perfil del suelo (Raymundo *et al.*, 2008, sin publicar; Duwig *et al.*, 2006; Müller and Duwig, 2007).

### **3.2 Materiales y métodos:**

#### ***Los suelos estudiados***

Se estudiaron dos estratos de un Andosol y un Vertisol de México. Las parcelas de donde se obtuvieron los suelos presentan las características geofísicas y de cultivo que se señalan en el Cuadro 3.1. En el Andosol se aplica atrazina una vez al año a una dosis de 1.0 kg ha<sup>-1</sup> de

ingrediente activo, en tanto que en el Vertisol este herbicida tiene un registro de aplicación de 40 años, se aplica al menos tres veces al año a una dosis de 1.0 kg ha<sup>-1</sup> de ingrediente activo en cada aplicación.

**Cuadro 3.1.** Características geofísicas y de cultivos de los suelos estudiados

	Andosol	Vertisol
Ubicación	Amanalco de Becerra, Estado de México	Pénjamo, Estado de Guanajuato
Localización	19° 16' 48.6" Norte 99° 58' 13.17" Oeste	20° 18' 58.9" Norte 101° 46' 59.5" Oeste
Altitud (m)	2755	1713
Pendiente (%)	28	6
Cultivos agrícolas al año	Maíz de temporal	Maíz, trigo y sorgo en sucesión. Riego por gravedad

En el Andosol se seleccionó un estrato superficial (correspondiente a un horizonte A2) entre 20 y 35 cm de la superficie, y otro subsuperficial (correspondiente a un horizonte A5) de 80 a 95 cm de la superficie. En el Vertisol, el estrato superficial se situó entre 25 a 40 cm (correspondiente a un horizonte AB) y el estrato subsuperficial se situó entre 90 a 105 cm (correspondiente a un horizonte B2). Se excluyeron los primeros centímetros del perfil debido a su alteración por los procesos de labranza agrícola y porque su menor grado de humedad no permitieron la elaboración de columnas intactas.

Las características físicas y químicas principales del Andosol (Prado *et al.*, 2007) y del Vertisol se muestran en el Cuadro 3.2.

**Cuadro 3.2.** Algunas características físicas y químicas del Andosol y Vertisol estudiados

Horizonte	Profundidad Cm	Textura (%)			Clase textural	pH	CO (%)	CIC (Meq/100g)
		Arena	Limo	Arcilla				
Andosol								
A2	20-35	23	66	11	Franco limoso	6.2	6.6	30.8
A5	80-95	22	68	10	Franco limoso	6.5	5.6	28.3
Vertisol								
AB	25-40	32	26	42	Arcilloso	8.2	1.4	26.6
B2	90-105	46	23	31	Franco-arcilloso	8.3	0.2	23.3

Nota: CO = carbono orgánico; CIC = capacidad de intercambio catiónico.

Para determinar la CIC se siguió el método descrito por Etchevers (1992). Las demás características se determinaron siguiendo los métodos descritos en Prado *et al.* (2006, 2007).

De cada estrato se tomaron muestras de suelo disturbadas para los experimentos en batch y los experimentos con columnas empacadas. También se tomaron muestras con un cilindro de volumen conocido para determinación de densidad aparente; muestras de suelo intacto, insertando a presión tubos plásticos de 9 cm de diámetro y 10 cm de longitud, para determinación de la conductividad hidráulica a saturación, con el método de carga constante usando la botella de Mariotte; y columnas inalteradas. Una vez en el laboratorio, todas las muestras de suelo fueron mantenidas a  $-4^{\circ}\text{C}$  hasta su uso en los experimentos.

### ***Realización de experimentos batch***

Previo a los experimentos, se determinó el tiempo de equilibrio y la relación suelo:soluto para cada suelo estudiado. El tiempo de equilibrio para la adsorción de atrazina determinado para cada uno de los suelos fue de 24 horas y la relación suelo:solución fue de 1:2.5 (datos no mostrados aquí). Las isotermas de adsorción se obtuvieron utilizando cinco concentraciones distintas de atrazina en un rango de 0.174 a 3.487  $\text{mg l}^{-1}$  en los estratos del Andosol y de 0.1 a 3.3  $\text{mg l}^{-1}$  en los estratos del Vertisol. Las soluciones de atrazina se prepararon utilizando una solución reconstituyente del suelo para mantener el valor de pH y de fuerza iónica de la solución del suelo en el campo. La solución reconstituyente del Andosol tuvo la siguiente composición: 0.00015 M de KCl, 0.0006 M de  $\text{CaCl}_2$ , 0.0002 M de  $\text{MgCl}_2$ , y 0.0002 M de NaCl; y la solución reconstituyente del Vertisol: 0.0005 M de KCl, 0.003 M de  $\text{CaCl}_2$ , 0.0006 M de  $\text{MgCl}_2$ , y 0.009 M de NaCl. Una descripción más detallada del método seguido para los experimentos batch están descritos en Prado *et al.* (2008, sin publicar).

Los suelos fueron tamizados a 2 mm y conservados con su humedad de campo. La humedad de los suelos se determinó por gravimetría. Para el experimento se pesaron 5.0 g de suelo en base seca en un tubo de ensayo de vidrio de 75 ml de capacidad. Para cada suelo en estudio, se prepararon 5 tubos de ensayo con una concentración distinta de atrazina. Cada tubo se preparó por triplicado. Los tubos se agitaron durante 24 hrs  $\pm$  30 min en un agitador tipo end over end a 45 rpm. Después de este tiempo, los tubos fueron centrifugados por 25 min a 4500 rpm. El sobrenadante se transfirió a tubos de ensayo de vidrio de 7 ml de capacidad y se colocaron en el congelador a  $-4^{\circ}\text{C}$  hasta su análisis para cuantificación de atrazina.

### ***Los experimentos de desplazamiento en columnas***

La columna de suelo se orientó verticalmente y fue alimentada por la parte superior mediante una bomba peristáltica. La condición de no saturación se consiguió mediante una segunda bomba peristáltica, regulada al mismo flujo, a la salida de la columna. El procedimiento general para estos experimentos, es desplazar por la columna un flujo de agua (en este caso la solución reconstituyente del suelo para mantener las condiciones de pH y fuerza iónica como los suelos en el campo), hasta alcanzar condiciones de régimen permanente de flujo a la entrada y a la salida de la columna, y de pH y de conductividad eléctrica del flujo lixiviado.

Alcanzado el régimen permanente, se interrumpió el flujo y se realizó la aplicación del pulso del trazador de agua ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$  y/o  $\text{Br}^-$ ) y atrazina, luego de lo cual se continuó con la aplicación del flujo. El  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  se utilizó solamente en algunas columnas experimentales debido al costo elevado de su determinación. El  $\text{Br}^-$  fue utilizado dado su amplio uso en estudios de este tipo como trazador de agua, porque no tiene presencia natural en el suelo y porque su determinación es relativamente fácil y barata. Este anión, presentó reacción con los suelos estudiados en este trabajo, y su retardo fue determinado por comparación con el  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . El lixiviado se colectó en forma automática en tubos de ensayo de 10 ml de capacidad y se pusieron a congelar a  $-4^\circ\text{C}$  hasta su análisis para cuantificación del trazador del agua y de atrazina.

El cálculo del volumen de poros del suelo (poros ocupados por agua), se hizo multiplicando la humedad volumétrica del suelo en la columna por el volumen total de la columna. La determinación de la humedad del suelo en la columna, se hizo por diferencia de peso inicial de la columna y una vez alcanzado el régimen permanente.

### ***Columnas empacadas (suelo alterado)***

Con excepción del estrato 25-40 cm del Vertisol para lo cual no se hicieron columnas empacadas, para los otros tres estratos se trabajaron tres columnas de suelo utilizando consecutivamente una columna de vidrio, de 2.5 cm de diámetro interno y 20 cm de longitud. La columna de suelo se empacó con una longitud de 13 cm. El procedimiento de empacado y el establecimiento del flujo de agua bajo régimen permanente se realizó de la manera descrita en Prado *et al.* (2006) o Müller *et al.* (2007). Las características de estas columnas se presentan en el Cuadro 3.3.

**Cuadro 3.3.** Características de las columnas empacadas para el desplazamiento de atrazina

Columna	Sustancia	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\theta$ (cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> )	$v$ (cm min <sup>-1</sup> )	$C_0$ (mg l <sup>-1</sup> )	$V_s/V_p$ (adim)	$T_{max}$ (días)
Andosol (20-35 cm)							
1	Atrazina	0.794	0.731	0.012	7.0	0.332	18.93
2	Atrazina	0.800	0.658	0.013	7.0	0.369	13.86
3	Atrazina	0.564	0.744	0.014	11.5	0.213	15.30
Andosol (80-95 cm)							
4	Atrazina	0.794	0.663	0.020	7.9	0.364	10.62
5	Atrazina	0.790	0.681	0.018	7.9	0.359	10.90
6	Atrazina	0.566	0.683	0.018	12.5	0.230	11.11
Vertisol (90-105 cm)							
10	Atrazina	1.185	0.505	0.038	12.5	0.269	1.3
11	Atrazina	1.190	0.444	0.035	7.9	0.528	2.00
12	Atrazina	1.189	0.471	0.039	12.4	0.333	2.14

Nota:  $\rho$  = densidad aparente;  $\theta$  = humedad volumétrica;  $v$  = velocidad media del agua en los poros;  $C_0$  = concentración de la sustancia en el pulso aplicado;  $V_s/V_p$  = volumen del pulso inyectado con atrazina como fracción del volumen total de los poros de la columna;  $T_{max}$  = máxima duración del experimento.

### ***Columnas de suelo intacto***

Para cada estrato de los suelos, se trabajaron tres columnas de 8.5 cm de diámetro interno y 15 cm de longitud.

Previo al montaje de cada columna, de sus extremos se extrajeron 20 g de para determinación de humedad y se registró el peso de la columna. Se insertaron seis tensiómetros en cada columna para monitorear la tensión del agua del suelo. Seguidamente se instaló la columna sobre una base convexa en la cual se colocó una plancha metálica y una tela de malla fina (60  $\mu$ m de diámetro), manteniendo la orientación vertical de campo. Sobre la parte superior de la columna se colocó una capa de arena de aproximadamente 0.5 cm de espesor para evitar el golpe directo de la lluvia simulada a la superficie del suelo. Entonces se colocó el simulador de lluvia, consistente de un contenedor de 500 ml y nueve agujas de goteo de 0.5 mm de diámetro, y se procedió con el desplazamiento del flujo. Las características de cada columna experimental se muestran en el Cuadro 3.4.

**Cuadro 3.4.** Características de las columnas intactas para el desplazamiento de atrazina

Columna	Sustancia	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\theta$ (cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (cm min <sup>-1</sup> )	$C_0$ (mg l <sup>-1</sup> )	$V_s/V_p$ (adim)	$T_{max}$ (días)
Andosol 20-35 cm							
1	Atrazina	0.580	0.69	0.014	46.4	0.017	7.5
2	Atrazina	0.560	0.66	0.005	92.7	0.018	25.4
3	Atrazina	0.536	0.68	0.013	92.7	0.018	18.8
Andosol 80-95 cm							
4	Atrazina	0.570	0.729	0.011	64.0	0.016	8.1
5	Atrazina	0.635	0.683	0.016	133.3	0.017	19.6
6	Atrazina	0.560	0.725	0.005	121.5	0.017	38.7
Vertisol 25-40 cm							
7	Atrazina	1.381	0.358	0.004	130.4	0.029	22.6
8	Atrazina	1.381	0.357	0.008	65.2	0.033	6.8
9	Atrazina	1.381	0.250	0.007	86.439	0.054	12.1
Vertisol 90-105 cm							
10	Atrazina	1.408	0.410	0.014	58.0	0.029	4.9
11	Atrazina	1.396	0.370	0.004	32.0	0.032	13.0
12	Atrazina	1.345	0.436	0.013	126.0	0.030	3.9

Nota:  $\rho$  = densidad aparente;  $\theta$  = humedad volumétrica;  $\nu$  = velocidad media del agua en los poros;  $C_0$  = concentración de la sustancia en el pulso aplicado;  $V_s/V_p$  = volumen del pulso inyectado con atrazina como fracción del volumen total de los poros de la columna;  $T_{max}$  = máxima duración del experimento.

### ***Análisis de la atrazina y trazadores del agua***

El H<sub>2</sub><sup>18</sup>O se determinó mediante espectrometría de masas en el laboratorio de Geoquímica Isotópica del Instituto de Geología de la Universidad Autónoma de México (UNAM). El Br<sup>-</sup> se determinó por conductimetría utilizando un electrodo específico. La concentración de atrazina se determinó por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), utilizando una columna Simmetry C<sub>18</sub> con un diámetro de 4.6 mm y una longitud de 15 cm. La fase móvil, a una tasa de flujo de 1 ml min<sup>-1</sup>, estuvo compuesta de metanol y agua en una proporción 60:40 (volumen/volumen). El volumen de inyección de la muestra fue de 20  $\mu$ l. La detección se realizó con un detector de absorción UV a una longitud de onda de 220 nm. La cuantificación de atrazina se realizó utilizando estándares externos con un límite mínimo de 25  $\mu$ g l<sup>-1</sup>. El tiempo de retención para la atrazina fue 5.1 min. Previo a la lectura en el HPLC, las muestras siguieron un

procesos de limpieza, extracción y concentración del sobrenadante obtenido en los experimentos en batch y de los lixiviado de las columnas (Müller *et al.*, 2003).

***Obtención del coeficiente de distribución y retardo de los experimentos Bach***

Para cada suelo, se aplicó análisis de regresión de mínimos cuadrados a las concentraciones en la solución y las concentraciones adsorbidas calculadas. Se corrieron dos series de regresión para evaluar la propiedad de los modelos comúnmente utilizados para describir la adsorción de atrazina en el suelo:

- 1) El modelo no lineal de Freundlich utilizando transformaciones logarítmicas de las concentraciones adsorbidas y en solución para determinar los coeficientes de distribución de Freundlich ( $K_f$ ) y el cociente de potencia  $n$ :

$$C_1 = K_f C^n \tag{3.1}$$

Donde  $C_1$  = concentración adsorbida ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), y  $C$  = concentración en la solución ( $\text{mg l}^{-1}$ );

- 2) Un modelo lineal estableciendo  $n = 1$ , y se determinó el  $K_d$  en:

$$C_1 = K_d C \tag{3.2}$$

Este modelo lineal se utilizó considerando que el valor de potencia  $n$  obtenido con el modelo de Freundlich fue muy cercano a 1 en los suelos estudiados. Entonces, a partir del coeficiente de distribución, se aplicó la ecuación del retardo ( $R$ ) asumiendo adsorción lineal:

$$R = \frac{\rho K_d}{\theta} + 1 \tag{3.3}$$

Donde  $\rho$  = densidad aparente del suelo ( $\text{g cm}^{-3}$ ) y  $\theta$  = contenido volumétrico de agua en el suelo ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ ).

***Tratamiento de los datos de columnas empacadas y columnas intactas***

Tanto para los trazadores ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$  o  $\text{Br}^-$ ) como para atrazina, se elaboraron graficas de elusión de las concentraciones  $c_1$  de atrazina,  $\text{Br}^-$  y  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  en función del volumen del soluto lixiviado como fracción del volumen del espacio poroso ( $V_l/V_p$ ),

Se aplicó a los datos de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{Br}^-$  y atrazina el principio de conservación de la masa. En el caso de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  y  $\text{Br}^-$  se asumió que la masa a la entrada es igual a la masa en los lixiviados. Una masa lixiviada menor a la masa de entrada se explicó por tiempo insuficiente en el monitoreo del lixiviado. En el caso de atrazina, se utilizó la siguiente ecuación:

$$M_{\text{ent}} = M_{\text{sal}} + M_{\text{ret}} + M_{\text{degr}} \tag{3.4}$$

donde  $M_{ent}$  es la masa de la sustancia aplicada en la superficie de la columna (mg);  $M_{sal}$  es la masa de la sustancia saliente de la columna durante todo el experimento (mg) y fue obtenido por el método de momentos (Kamra *et al.* 2001);  $M_{ret}$  es la masa de la sustancia retenida en la columna al final del experimento (mg) y  $M_{degr}$  es la masa de la sustancia degradada durante el experimento (mg).  $M_{ent}$ ,  $M_{sal}$  y  $M_{ret}$  fueron medidos directamente, y  $M_{degr}$  se asumió como la masa faltante al resolver la ecuación (3.4), suponiendo que todos los otros terminos se determinaron correctamente y que el balance de masa está cerrado como escrito en la ecuacion (3.4).

Con los datos experimentales obtenidos se obtuvieron los valores del retardo ( $R$ ) por modelación inversa utilizando el modelo CXTFIT 2.1 (Toride *et al.*, 1999).

Para las gráficas de elusión de  $H_2^{18}O$  que mostraron simetría, sea de columnas empacadas o de columnas intactas, se utilizó el programa en la modalidad transporte en equilibrio físico basado en la ecuación de convección-dispersión de solutos inertes, no reactivos y no degradables. Para las gráficas de elusión de  $H_2^{18}O$  que mostraron asimetría, particularmente en columnas intactas, se utilizó el modelo de transporte convectivo-dispersivo en no equilibrio físico. En ambos casos, se inició estimando el coeficiente de Dispersión ( $D$ ), fijando  $R$  en 1. A partir de  $D = v\lambda$ , se obtuvo la dispersividad  $\lambda$ . El valor de  $\lambda$  obtenido con el trazador de agua se utilizó posteriormente para obtener el parámetro  $R$  para la curva de elusión de  $Br^-$  en el mismo estrato y con el mismo modelo.

Tanto en columnas empacadas como en columnas intactas, las gráficas de elusión de atrazina fueron analizadas con el modelo de transporte en no equilibrio. Para ello fue necesario determinar el coeficiente de degradación de atrazina,  $\mu$ , en cada columna. Se utilizó el dato de  $M_{deg}$ , obtenido de la ecuación (3.4), para estimar la velocidad de degradación de atrazina  $\mu$  en cada uno de los suelos estudiados así como su tiempo medio de degradación para lo cual se utilizó la ecuación que describe el proceso de degradación de la materia orgánica (Rowell, 1994; Hang and Nassetta, 2003).

Entonces se utilizaron los valores conocidos de  $\lambda$  y  $\mu$ , en el modo inverso de CXTFIT, para obtener  $R$ .

Las ecuaciones que describen el proceso de transporte convectivo-dispersivo en equilibrio, o en no equilibrio, pueden encontrarse ampliamente descritas en van Genuchten (1981) y Toride *et al.* (1999).

### 3.3 Resultados y Discusión

#### *El retardo de experimentos en batch, columnas empacadas y columnas intactas*

Los resultados obtenidos se presentan en el Cuadro 3.5. Los resultados de los experimentos batch estan presentados en detalle en Prado *et al.* (2008, datos sin publicar).

**Cuadro 3.5.** Valores de retardo obtenidos de experimentos en batch, columnas empacadas y columnas intactas

Número de columna	Batch	Columnas empacadas		Columnas intactas	
	R (-)	R (-)	$v$ (cm min <sup>-1</sup> )	R (-)	$v$ (cm min <sup>-1</sup> )
Andosol 20-35 cm					
1		16.53	0.012	7.05	0.014
2	7.72	18.57	0.013	10.18	0.005
3		17.93	0.014	6.52	0.013
Andosol 80-95 cm					
4		10.56	0.020	16.01	0.011
5	4.88	9.94	0.018	15.04	0.016
6		9.44	0.018	12.35	0.005
Vertisol 25-40 cm					
8	4.97	Sd	Sd	4.25	0.008
9		Sd	Sd	6.74	0.004
Vertisol 90-105 cm					
10		1.96	0.038	1.76	0.014
11	4.51	2.45	0.035	1.72	0.004
12		3.04	0.039	1.52	0.013

R = retardo;  $v$  = velocidad de agua en los poros; Sd = sin dato.

Con base en los datos obtenidos de experimentos batch, el retardo de atrazina en el Andosol 20-35 cm fue 1.6 veces mayor al retardo de atrazina en el Andosol 80-95 cm, y 1.6 a 1.7 veces mayor a las dos profundidades estudiadas del Vertisol. En el Cuadro 3.5 puede observarse que a partir de los experimentos en Batch, el Andosol 80-95 cm y los dos estratos del Vertisol mostraron valores de retardo bastante similares.

Para un suelo con 31 % contenido de arcilla y 1.7 % de carbono orgánico Bernard *et al.* (2005), utilizando coeficientes de distribución obtenidos de experimentos batch, calcularon  $R$  con la

ecuación (3.3) y encontraron un valor de retardo de 4.8, similar a los obtenidos en los Vertisoles reportados aquí.

En las columnas empacadas, se encontró mayor retardo de atrazina en el Andosol que en el Vertisol, además el retardo en el Andosol 20-35 cm fue mayor al Andosol 80-95 cm. Respecto al Vertisol 90-105 cm, el retardo de atrazina fue 5.7 a 11.6 veces mayor en el Andosol 20-35 cm y 3.3 a 6.4 veces mayor en el Andosol 80-95 cm, en tanto que el retardo de atrazina fue mayor 1.7 a 2.2 veces en el Andosol 20-35 cm respecto al Andosol 80-95 cm. La variabilidad en el retardo que se observó entre los estratos del Andosol y de éstos respecto al Vertisol 90-105 cm, pueden atribuirse a las diferencias en contenidos de materia orgánica (6.6, 5.6 y 0.2 %, respectivamente) (Stolpe and Kuzila, 2002).

Pese a que en el Vertisol la velocidad de agua en los poros fue aproximadamente tres veces más que la velocidad de agua en los poros en el Andosol 20-35 cm y dos veces más que la velocidad de agua en los poros en el Andosol 80-95 cm, el menor retardo del Vertisol no puede atribuirse a una velocidad de agua en los poros más alta. Efectivamente, los resultados de Gamedinger *et al.* (1991), quienes estudiaron el movimiento de atrazina en un suelo franco limoso y en un suelo franco arcilloso, utilizando columnas empacadas pero determinando el retardo a partir de la adsorción obtenida de experimentos batch, muestran que distintas velocidades de agua en los poros no tiene efecto significativo en el retardo de atrazina, y que las diferencias del retardo del plaguicida en los suelos que estudiaron se debió a diferencias de adsorción dado los distintos contenidos de materia orgánica, el tipo de arcillas y el tipo de carga presente en los suelos.

El análisis de las columnas intactas utilizadas en este trabajo es un poco más complicado a partir de que se utilizaron dos velocidades y dos concentraciones marcadamente distintas. Dada la asimetría mostrada por las curvas de elusión del  $H_2^{18}O$ , las curvas de elusión de atrazina en el estrato 80-95 cm del Andosol y en los dos estratos del Vertisol fueron analizadas con el modelo de no equilibrio físico. En tanto que la simetría de las curvas de elusión del  $H_2^{18}O$  en el Andosol 20-35 cm, condujo a analizar las curvas de elusión de atrazina con el modelo de no equilibrio químico.

Entre tipo de suelos, el Andosol presentó más retardo que el Vertisol, posiblemente por mayor contenido de carbono orgánico (5.6 a 6.6 %), por menos contenido de arcillas (10 a 11 %), por presencia de carga variable y por una distribución más homogénea de poros y de partículas, en contraste con el Vertisol que presentó menor contenido de materia orgánica (0.2 a 1.4 %), mayor

contenido de arcillas (31 a 42 %) y en consecuencia una distribución más heterogénea de poros y partículas.

Entre los dos estratos del Andosol, pese a que el estrato 20-35 cm mostró ligeramente mayor contenido de carbono orgánico (6.6 % contra 5.6 %), se encontró mayor retardo de atrazina en el estrato 80-95 cm. Esto es aparentemente contradictorio en virtud de que en el estrato 20-35 cm, al existir mayor contenido de agua móvil ( $\theta_m/\theta = 1$ ), se esperaba que atrazina se distribuyera en todos los poros activos del suelo y fuera sujeto a un mayor proceso adsorptivo, lo cual debería retrasar su salida con respecto al estrato 80-95 cm. En el estrato inferior hubo presencia de agua inmóvil por lo que atrazina no fue a todos los poros del suelo y por tanto debió salir más rápidamente. Entonces es posible que este comportamiento sea explicado por las diferencias en el contenido de alofanos en ambos estratos. Prado et al. (2007) encontró 22.5 % de arcillas alofán en el estrato 20-45 cm y 27.7 % de arcillas alofán en el estrato 85-110 cm de este suelo.

En ambos estratos del Andosol se encontró que utilizando concentraciones de atrazina en los pulsos de entrada marcadamente distintos, a velocidades de agua en los poros bastante similares (Columnas 1 y 3 y columnas 4 y 5), el retardo no varió significativamente. En el estrato Andosol 20-35 cm puede decirse que una menor velocidad de agua en los poros está relacionada con un mayor retardo (Columna 2), sin embargo, esta observación no es válida para el Andosol 80-95 cm donde se obtuvo el menor retardo para la menor velocidad de agua en los poros (Columna 6). Del mismo modo que para las diferencias de retardo entre estratos, la explicación posible es por las diferencias en el contenido de alofanos en ambos estratos, mayor en el estrato 80-95 cm que en el estrato 20-35 cm. Es posible también la presencia de un efecto combinado de los procesos de no equilibrio sobre el transporte en el estrato 80-95 cm. Se ha dicho antes que las columnas empacadas demostraron que el movimiento de atrazina en los estratos del Andosol estuvo regido por el no equilibrio químico, entonces si bien en las columnas intactas del estrato 80-95 cm del Andosol prevaleció el no equilibrio físico, también hubo un efecto no diferenciado de no equilibrio químico. Por ejemplo, el caso de Montoya *et al.* (2006) quienes estudiaron el transporte de atrazina en columnas intactas de suelos superficiales, labrados y no labrados, con contenidos de 3.5, 2.9 y 1.7 % de carbono orgánico y de 28.6 %, 32 % y 25 % de arcillas, respectivamente. Analizando gráficas de elusión de atrazina en el modo inverso de CXTFIT 2.1, estos investigadores encontraron retardos de 15.7, 20.6 y 15.2 en los suelos con labranza, y

retardos de 21, 9.8 y 10.5 en los suelos sin labranza. Las diferencias en los valores no las atribuyeron a las diferencias de textura ni de labranza entre suelos sino a un aumento de transferencia de atrazina, durante el flujo, hacia los sitios de adsorción menos accesibles, lo que trajo como consecuencia una retención más alta y por tanto la aparición retrasada de los picos de atrazina.

Con respecto a los estratos del Vertisol, en el estrato 25-40 cm el retardo obtenido fue 1.8 a 3.75 veces mayor al retardo en el estrato 90-105 cm. Esto se explica por un mayor contenido de materia orgánica en el estrato superior respecto al estrato inferior (1.4 % contra 0.2 %) y posiblemente por mayor agregación del estrato inferior.

El estrato 90-105 cm del Vertisol, también confirma la observación que, aunque las concentraciones de atrazina en el pulso de entrada son marcadamente diferentes, a velocidades de agua en los poros similares (columnas 10 y 12) el retardo no varía sustancialmente. En cambio, una menor velocidad de agua en los poros si produce un mayor retardo (columna 11). Aunque en las dos columnas analizadas del Vertisol 25-40 cm se utilizaron concentraciones distintas de atrazina en los pulsos de entrada (columnas 8 y 9), la diferencia en el retardo se atribuye principalmente a las diferencias en las velocidades de agua en los poros.

Resultados parecidos fueron encontrados por Gaber *et al.* (1995) quienes estudiaron el transporte de atrazina en columnas intactas de suelo con contenidos de 1.0 % de carbono orgánico y 33 % de arcilla, calculando el retardo a partir de los valores de coeficiente de distribución que obtuvieron en experimentos batch, obteniendo buena correlación del modelo de no equilibrio a la gráfica de elusión experimental. Estos investigadores no encontraron diferencias significativas en los retardos: 3.7, 3.8 y 3.9 respectivamente y esto lo atribuyeron que el tiempo experimental fue suficiente para alcanzar el equilibrio en la sorción. Los valores de retardo lo explicaron como efecto de que la sorción de atrazina ocurrió como un proceso controlado por difusión.

### ***Consideraciones en los distintos métodos para obtener el retardo***

Debido a una distribución más homogénea de partículas en los experimentos en batch por el uso de suelo tamizado y a una mayor exposición de los sitios de adsorción de las partículas a la atrazina, dada las condiciones de agitación y de centrifugación, normalmente se espera un mayor retardo a partir de los valores de sorción que se obtienen en los experimentos batch respecto al retardo en las columnas, sea empacadas o intactas.

Del mismo modo, una distribución más homogénea de poros y de partículas en los experimentos en columnas empacadas respecto a una distribución más heterogénea de poros y de partículas en los experimentos en columnas intactas, normalmente resulta en un mayor retardo del plaguicida en las columnas empacadas.

Así también, mayores contenidos de materia orgánica y/o mayores contenidos de arcillas, resulta en un mayor retardo en el movimiento del plaguicida. Stolpe and Kuzila (2002) estudiaron la movilidad de atrazina en suelos volcánicos de Chile. Encontraron valores relativamente más altos de retardo (2.33 a 6.67) en suelos arcillosos con contenidos de materia orgánica entre 0.9 a 4.3 %. Encontraron valores de retardo más bajos (1.03 a 1.79) en suelos arenosos con contenidos bajos de materia orgánica (0.1 a 1.1 %). Los valores más altos de retardo los obtuvieron en los primeros 25 cm superficiales de todos los suelos estudiados, y los valores más bajos de retardo los obtuvieron a profundidades de 50 a 75 cm. Concluyeron que la atrazina, tiene una movilidad más grande en suelos volcánicos que tienen arcilla alofánica, altos contenidos de materia orgánica y bajas densidades comparado a suelos que tienen comparables contenidos de materia orgánica y valores de pH pero distintos tipos de arcilla y valores relativamente más altos de densidad. En este estudio, dadas las diferencias en contenido de materia orgánica y de tipo de arcillas entre ambos suelos, y las características químicas del plaguicida, se esperaba un mayor retardo en el Andosol respecto al Vertisol.

Para la atrazina, la sorción es dependiente del valor de pH del medio, y esta se hace mayor a medida que el pH decrece (Best and Weber, 1974). La máxima cantidad de atrazina adsorbida, y por tanto el mayor retardo en su movilidad, ocurre a valores de pH cercanos o por debajo del valor de pKa (Baskaran *et al.*, 1996; Tu *et al.*, 2004). En estos experimentos se trabajó con valores de pH entre 6 y 7, y no se esperó efecto de los mismos en el movimiento de atrazina.

Con relación a los distintos tipos de experimentos utilizados para obtener el retardo de atrazina en los suelos estudiados, en el Vertisol 90-105 cm el experimento en batch cumplió la expectativa de dar un mayor retardo comparada a las columnas empacadas (1.4 a 2.3 veces más) y a las columnas intactas (2.5 a 3 veces más). Esto no fue así en el Vertisol 25-40 cm donde solamente se obtuvo mayor retardo con la sorción en batch respecto al retardo en la columna 8 (1.8 veces más) en tanto que en la columna 9 el retardo fue mayor en la columna intacta (1.4 veces más).

En el caso del Andosol, en ambos estratos se encontró mayor retardo en las columnas empacadas respecto al retardo obtenido con los valores de sorción en batch y el retardo fue mayor en el estrato 20-35 cm. Comparada a las columnas intactas, en el estrato 20-35 cm se obtuvo valores de retardo bastante similares a los obtenidos con los valores de sorción en batch, pero en el estrato 80-95 cm, el retardo en las columnas intactas fue 2.4 a 3.9 veces mayor al retardo obtenido a partir de los experimentos en batch, y fue 1.3 a 1.7 veces mayor al retardo obtenido en las columnas empacadas.

Mayor retardo en las columnas que en batch puede explicarse por las condiciones experimentales con relación a que en las columnas la solución con atrazina no entra en contacto inmediatamente con los sitios de sorción sino lo hace en forma paulatina. Como en las columnas no hay agitación de las partículas de suelo, la difusión en la solución y la difusión intra-partículas determina un proceso de sorción más lento. Como se explicó arriba, un menor retardo en las columnas intactas con relación a las columnas empacadas puede deberse a presencia de rutas preferenciales en las columnas intactas que propician una salida más rápida de atrazina y un menor contacto del soluto con las partículas de suelo.

La similitud en los valores de  $R$  entre ambos métodos (como obtenidos entre el batch y las columnas intactas para el Andosol 20-35 cm) puede atribuirse a una cinética de adsorción relativamente rápida y a la naturaleza lineal de las isotermas de sorción (Maraqa *et al.*, 1998).

La alta discrepancia entre los valores de  $R$  obtenidos con ambas técnicas puede ser una consecuencia de fallas para alcanzar el equilibrio local en la columna. Además, si la falla en alcanzar el equilibrio es la causa de la discrepancia entre los coeficientes de adsorción obtenidos de Batch y en columnas, es posible que las desviaciones entre los dos métodos aumenten con el aumento en el contenido de materia orgánica del suelo (Maraqa *et al.*, 1998).

Sobre las fallas en alcanzar el equilibrio, Garmerdinger *et al.* (1990), Garmerdinger *et al.* (1991) y Gaber *et al.* (1995), y Ma and Selim (1997) han sugerido que el transporte de atrazina en columnas de suelo está sujeto a proceso en no equilibrio físico o químico. Gamerdinger *et al.* (1991) sugirió que la sorción en no equilibrio observado durante el transporte de atrazina se debe a procesos combinados que incluyen reacciones químicas de no equilibrio y difusión intrasorbente los cuales limitan la velocidad de la sorción. Procesos que no son reflejados por los experimentos en batch.

Otros factores han sido propuestos para explicar el desacuerdo entre los coeficientes de retardo determinados en batch y en columna. Maraqa *et al.* (1998) señalan: pérdidas de partículas sorbentes a través del retenedor final de la columna, variaciones del flujo en la columna, regiones de agua inmóvil en la columna, diferencias de mezclado en los dos métodos, reducciones en el espaciado de partículas de suelo, diferencias en la relación suelo/agua entre los experimentos de batch y de columnas, y el uso de columnas no disturbadas y muestras de suelo homogenizadas si existe variabilidad espacial en la sorción a lo largo de la profundidad de la columna.

### **3.4 Conclusiones**

En este estudio se han hecho experimentos en batch, experimentos en columnas empacadas y experimentos en columnas intactas para comparar la movilidad de atrazina a través de los valores de retardo. Los resultados muestran discrepancias entre suelos en los retardos que se obtienen de estos tres tipos de experimentos. En el estrato 20-35 cm del Andosol, los retardos obtenidos han seguido el siguiente orden: columnas empacadas > columnas intactas > batch. En el estrato 80-95 cm del Andosol, los valores de retardo fueron mayores en columnas intactas > columnas empacadas > batch. En el estrato 25-40 cm del Vertisol, no hay una clara tendencia entre el retardo obtenido del batch y de las columnas intactas. En el estrato 90-105 cm del Vertisol, el retardo ha sido mayor en batch > columnas empacadas > columnas intactas.

Debido a las claras diferencias en las condiciones experimentales con las que se trabajaron en cada tipo de experimento, principalmente en batch y en columnas, y a la necesidad de obtener los parámetros del transporte de manera independiente, es necesario conducir experimentos para determinar la sorción suelo-atrazina bajo condiciones de flujo. Las metodologías sugeridas por Sparks *et al.* (1980) y Kookana *et al.* (1992) son una herramienta a tomarse en cuenta para establecer el retardo en forma independiente bajo condiciones similares a los experimentos de transporte.

Del mismo modo, en este trabajo se ha mostrado el peso importante del proceso de degradación de atrazina en experimentos de transporte que involucran más de 10 días de duración, por lo que la determinación independiente de las tasas de degradación son otro elemento importante a considerar en trabajos futuros, tal como lo sugirieron Gamerdinger *et al.* (1991).

## Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología –CONACYT- de México, a través del proyecto SEP-CONACYT-47293; al Institut de Recherche pour le Développement,– IRD - de Francia, al Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo y Campus Tabasco, México, y al International Fellowships Program de la Ford Foundation, Estados Unidos, por el apoyo económico para realizar esta investigación.

### 3.5 Referencias

- Baskaran S, Bolan NS, Rahman A, Tillman RW (1996) Pesticide sorption by allophanic and non-allophanic soils of New Zealand. *New Zealand Journal of Agricultural Research*. 39: 297-310.
- Blanchoud H, Moreau-Guigon E, Farrugia F, Chevreuil M, Mouchel JM (2007) Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. *Science of the Total Environment*. 375: 168–179.
- Bernard H, Chabalier, PF, Chopart JL, Legube B, Vauclin M (2005) Assessment of herbicide leaching risk in two tropical soils of Reunion Island (France). *Journal of Environmental Quality*. 34: 534-543.
- Cade Smith R, Shaw DR, Massey JH, Boyette M, Kingery W (2003) Using nonequilibrium thin-disc and batch equilibrium techniques to evaluate herbicide sorption. *Journal Environmental Quality*. 32: 1393-1404.
- Etchevers Barra JD (1992) *Manual de métodos para análisis de suelos, plantas, aguas y fertilizantes. Análisis rutinarios en estudios y programas de fertilidad*. Ed. Laboratorio de Fertilidad, Centro de Edafología. Colegio de Postgraduados. Montecillo, Texcoco, Estado de México.
- Gaber HM, Inskeep WP, Comfort SD, Wraith JM (1995) Nonequilibrium transport of Atrazine through large intact soil cores. *Soil Science Society of America Journal*. 59: 60-67.
- Gamerding AP, Lemley AT, Wagenet RJ (1991) Nonequilibrium sorption and degradation of three 2-chloro-s-triazine herbicides in soil-water systems. *Journal of Environmental Quality*. 20: 815-822.
- Gamerding AP, Wagenet, RJ, van Genuchten MTh (1990) Application of two-site/two region models for studying simultaneous nonequilibrium transport and degradation of pesticides. *Soil Science Society of American Journal*. 54: 957-963.

- Goodrich JA, Lykins BW, Clark RMJr, Clark RM (1991) Drinking water from agriculturally contaminated groundwater. *Journal of Environmental Quality*. 20: 707-717.
- Graymore M, Stagnitti F, Allinson G (2001) Impacts of Atrazine in aquatic ecosystems. *Environmental International* 26: 483-495.
- Hang S, Nassetta M (2003) Evolución de la degradación de la Atrazina en dos perfiles de suelo de la provincia de Córdoba. INTA, Argentina. *Revistas de Investigaciones Agropecuarias*. 3: 57-69.
- Instituto Nacional de Ecología (2000) *Características de peligrosidad ambiental de los plaguicidas*. Ed. INE, México, D. F., 270 p.
- Kookana RS, Gerritse RG, Aylmore LAG (1992) A method for studying nonequilibrium sorption during transport of pesticides in soil. *Soil Science*. 154: 344-349.
- Li HM, Wang TH, Teng SP (2008) Experimental and numerical investigations of effect of column length on retardation factor determination: a case study of Cesium transport in crushed granite. *Journal of Hazardous Materials*. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.05.076.
- Ma L, Selim HM (1994a) Predicting the transport of Atrazine in soils: second-order and multireaction approaches. *Water Resources Research*. 30: 3489-3498.
- Ma L, Selim HM (1997b) Evaluation of nonequilibrium models for predicting Atrazine transport in soils. *Soil Science Society of American Journal*. 61: 1299-1307.
- Maraqqa MA, Zhao X, Wallace RB, Voice TC (1998) Retardation coefficients of nonionic organic compound determined by batch and column techniques. *Soil Science Society of America Journal*. 62: 42-152.
- Mojid MA, Vereecken H (2005) On the physical meaning of retardation factor and velocity of a nonlinearly sorbing solute. *Journal of Hydrology*. 302: 127-136.
- Montoya JC, Costa JL, Liedl R, Bedmar F, Daniel P (2006) Effects of soil type and tillage practice on Atrazine transport through intact soil cores. *Geoderma*. 137: 161-173.
- Müller K, Smith RE, James TK, Holland PT, Rahman A (2003) Spatial variability of Atrazine dissipation in an Allophanic soil. *Pest Management Science*. 59: 893-903.
- Perillo CA, Gupta SC, Nacer EA, Moncrief JF (1998) Flow velocity effects on the retardation of FD&C blue no. 1 food dye in soil. *Soil Science Society of America Journal*. 62: 39-45.
- Pignatello JJ (1989) Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments. En Sawhney BL, Brown K (Eds.). *Reactions and movement of organic chemicals in soils*. SSSA special publication number 22. Madison, Wisconsin, USA. pp. 45-80.

- Pignatello JJ, Huang LQ (1991) Sorptive reversibility of Atrazine and Metolachlor residues in field soil samples. *Journal of Environmental Quality*. 20: 222-228.
- Prado B, Duwig C, Escudey M, Esteves M (2006) Nitrate sorption in a mexican allophanic Andisol using intact and packed columns. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 37: 2911-2925.
- Prado B, Duwig C, Hidalgo C, Gómez D, Yee H, Prat C, Esteves M, Etchevers JD (2007) Characterization, functioning and classification of two volcanic soils profiles under different land uses in Central Mexico. *Geoderma*. 139: 300-313.
- Prado B, Hidalgo C, Duwig C, Müller K (2008) Atrazine adsorption in an Andosol and a Vertisol: The effect of pH and organic matter content. In preparation for Pest Management Science.
- Rowell DL (1994) *Soil science: methods and applications*. Longman scientific & technical, Harlow, England. 350 p.
- Singh G, van Genuchten MTh, Spencer WF, Clith MM (1996) Measured and predicted transport of two s-triazine herbicides through soil columns. *Water, Air and Soil Pollution*. 86: 137-149.
- Sparks DL, Zelazny LW, Martens DC (1980) Kinetics of potassium desorption in soil using miscible displacement. *Soil Science Society of America Journal*. 44: 1205-1208.
- Stolpe NB, Kuzila MS (2002) Relative mobility of Atrazine, 2,4-D and Dicamba in volcanic soils of south-central Chile. *Soil Science*. 167: 338-345.
- Toride N, Leij FJ, van Genuchten MTh (1999) *The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments*. USDA Publ., USA. 119 p.
- van Genuchten MTh (1981) *Non-equilibrium transport parameters from miscible displacement experiments*. Research report no. 119. Riverside, California, USA. 88 p.
- Wauchope, R. D., and Myers, R. S. 1985. Adsorption-desorption kinetics of Atrazine and Linuron in freshwater-sediment aqueous slurries. *Journal of Environmental Quality*. 1: 132-136.
- Weber JB, Taylor KA, Wilkerson GG (2006) Soil and herbicide properties influenced mobility of Atrazine, Metolachlor, and Primisulfuron-methyl in field lysimeters. *Agronomy Journal*. 98: 8-18.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES GENERALES

Debido a que atrazina es el tercer herbicida más utilizado en México, de que en otras partes del mundo atrazina ha sido detectada en aguas subterráneas a niveles que rebasan las concentraciones máximas permisibles para agua potable, y dada la necesidad creciente de predecir el destino de atrazina y otros plaguicidas que se aplican a la superficie del suelo en los campos agrícolas con la finalidad de generar mejores estrategias de uso de plaguicidas y de gestión de la calidad ambiental, se realizó el presente estudio para entender los procesos de transporte del herbicida atrazina a través del perfil de un Andosol y un Vertisol mexicanos.

Considerando la experiencia existente en el mundo sobre la metodología de determinación de los parámetros de transporte de plaguicidas en el suelo, se establecieron experimentos de desplazamiento de atrazina en un Andosol y un Vertisol utilizando columnas intactas y empacadas, y se analizaron datos de experimentos en batch. Los dos tipos de columnas sirvieron para evaluar el efecto de la estructura del suelo. Los datos de experimentos en batch se utilizaron para evaluar la capacidad de sorción del suelo y su efecto sobre la movilidad del herbicida, efecto que ha sido comparado a lo ocurrido en las columnas. El análisis del balance de masa de del agua en los experimentos en las columnas se utilizó para evaluar la calidad de los experimentos. En el caso de la atrazina, el balance de masa se utilizó para establecer la masa degradada y entonces determinar el tiempo de la degradación media de atrazina.

La información primordial obtenida de los experimentos en columnas fueron las gráficas de la dinámica de elusión de un trazador del agua (conservativo) y de atrazina. El análisis cuantitativo de estas gráficas se realizó utilizando el programa de cómputo CXTFIT 2.1. En la modalidad inversa de este programa, se utilizaron los datos experimentales de las gráficas de elusión y se ajustó la solución analítica a estos datos experimentales. CXTFIT 2.1 utiliza el método de mínimos cuadrados para encontrar los parámetros que dan el mejor ajuste de la ecuación de transporte unidimensional convectivo-dispersivo (ECD) del plaguicida.

De estos parámetros de transporte se han derivado las siguientes propiedades de transporte del suelo y de atrazina responsables del transporte de este plaguicida: dispersividad  $\lambda$ , coeficiente de

distribución  $K_d$ , tasa de degradación  $\mu$ , fracción de sitios con adsorción instantánea o fracción de agua móvil  $f$ , y coeficiente de transferencia de masa  $\alpha$ . El coeficiente de distribución  $K_d$ , que representa la capacidad de adsorción del suelo sobre atrazina, convertido al parámetro de retardo ( $R$ ), ha sido también obtenido de datos de experimentos batch y comparado contra los valores de  $R$  obtenidos del análisis de las gráficas de elusión de atrazina en los dos tipos de columnas. Estas propiedades de transportes son el producto principal de esta tesis y su utilidad radica en que tales propiedades se pueden utilizar en la práctica para predecir la migración de atrazina en el perfil de los suelos estudiados.

De los resultados de este trabajo se plantean las siguientes conclusiones:

## 1. Conclusiones

1. Los parámetros  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $K_d$ ,  $f$  y  $\alpha$  (responsables del transporte de atrazina en el suelo) determinadas en las columnas intactas y empacadas fueron completamente distintas para cada uno de los suelos, lo cual se asumió como consecuencia de la modificación en la estructura del suelo en las columnas empacadas. En general, en las columnas intactas se encontraron valores más altos de dispersividad, tasas menores de degradación y valores más altos de coeficientes de distribución. Del mismo modo, entre un mismo estrato de suelo, para las columnas intactas, se encontró una mayor variabilidad en los parámetros de transporte lo cual refleja la variabilidad espacial y temporal de los suelos en el campo y cuestiona la validez del supuesto del volumen elemental representativo utilizado. Esto significa que es preferible el uso de las columnas intactas para determinar los valores reales de los parámetros del transporte del plaguicida en el suelo.
2. Los dos tipos de suelos estudiados tienen significativamente diferentes valores de sus parámetros de transporte. Para ambos tipos de suelos, independientemente del tipo de columna utilizada (intacta o empacada), estos parámetros prácticamente no dependen ni de la velocidad del flujo de agua a través de perfil del suelo, ni de la dosis de aplicación del plaguicida. Ellas dependen del tipo del suelo y de las variaciones entre las características

fisicoquímicas y mineralógicas entre estratos: clase textural, contenido y tipo de arcilla y contenido de materia orgánica.

3. Se evidenció que el transporte de agua y de atrazina en las columnas intactas del estrato inferior del Andosol y en los dos estratos del Vertisol fue consecuencia de flujos preferenciales. Ello se debió a la estructura del suelo que causa porosidad heterogénea en las columnas intactas, modificando las propiedades de transporte. Los flujos preferenciales de transporte de agua y atrazina se observaron principalmente en el estrato superior del suelo Vertisol. Como se sabe, en estratos superiores hay mayor cantidad de raíces de los cultivos, mayor cantidad de materia orgánica y se presenta mayor actividad de macroorganismos (lombrices, insectos, etc.). Para el caso el estrato superior del Vertisol superior, se consideró también que el humedecimiento de las columnas intactas durante el período del experimento no fue suficiente para la expansión de las arcillas smecticas y el cierre de las grietas formadas en el campo, con lo cual las rutas preferenciales fueron más importantes en este estrato.
4. La comparación de la movilidad de atrazina respecto al agua a través del parámetro de retardo, muestra discrepancias entre los resultados obtenidos en los diferentes experimentos. De tales resultados no se puede concluir sobre qué tipo de experimento refleja mejor la movilidad de atrazina, sin embargo, los tres tipos de experimentos muestran que la movilidad de atrazina es menor a la velocidad del agua en cada uno de los suelos estudiados. Además, en el Andosol la atrazina se mueve mucho más lentamente que en el Vertisol: 10 a 15 veces más lento que el agua en el Andosol y aproximadamente 3 a 7 veces más lento que el agua en el Vertisol.
5. Los experimentos en columnas empacadas y en columnas intactas mostraron la mayor capacidad de adsorción de atrazina en el Andosol respecto al Vertisol. Estos experimentos hacen concluir que el Andosol presenta una gran capacidad de amortiguar el riesgo de contaminación del acuífero, en tanto que el Vertisol presenta un gran potencial de lixiviación del plaguicida y por tanto de contaminación del acuífero. La menor movilidad de atrazina en Andosol debe causar su acumulación en el estrato superior del suelo en los campos agrícolas; sin embargo, para condiciones de campo, debe notarse que el Andosol es un suelo muy

permeable y las altas intensidades de lluvia provocan flujos rápidos por lo que la atrazina podría ser transportado hacia estratos inferiores aunque con mayor retardo.

## **2. Recomendaciones**

Con base en las anteriores conclusiones y a la experiencia obtenida en esta investigación, se plantean las siguientes recomendaciones:

1. La mayor variabilidad que se observa en las propiedades del transporte en los suelos inalterados, respecto a la variabilidad de las mismas propiedades en los suelos alterados, demuestra la importancia de realizar los experimentos con muestras de suelos inalterados que mantienen las características del campo.
2. Si bien los valores encontrados para las distintas propiedades del transporte en este estudio, pueden utilizarse para simular la migración de atrazina en condiciones de campo en los mismos suelos, estos valores deben tomarse con reservas y habrá que hacer más repeticiones (utilizando métodos estadísticos) para establecer el rango de variación de los valores de estas propiedades para aumentar su confiabilidad de utilizarse con fines de pronósticos.
3. Debido a las claras diferencias en las condiciones experimentales con las que se trabajaron en cada tipo de experimento, principalmente en batch y en columnas, y a la necesidad de obtener los parámetros del transporte de manera independiente, es necesario conducir experimentos paralelos y separados para determinar la capacidad de sorción suelo-atrazina y la tasa degradación de atrazina bajo condiciones de transporte. Para la capa arable del suelo, las columnas empacadas pueden considerarse representativas dada la alteración que sufren estos suelos con la labranza, sin embargo, para suelos más profundos (mas de 25 cm de profundidad) es conveniente trabajar con columnas intactas que representan mejor las condiciones naturales del suelo.
4. Del mismo modo, en este trabajo se ha mostrado el papel importante del proceso de degradación de atrazina en la obtención y análisis de los resultados experimentales sobre su

transporte, cuando la duración de los experimentos fue más de 10 días. Esto significa la importancia de determinar independientemente las tasas de degradación lo cual debe ser un elemento a considerar en trabajos futuros.

5. Los resultados de los experimentos señalaron que en caso de la aplicación de sustancias desinfectantes a las columnas del suelo, como por ejemplo el cloroformo para matar hongos, la intensidad de degradación de atrazina se reduce significativamente. Esto posiblemente se puede explicar por impacto sobre la población microbiana, como también por la alteración del pH y la capacidad de intercambio iónico del suelo, aspectos no evaluados aquí. Esta observación sugiere que en los experimentos futuros se debe evitar la aplicación de sustancias desinfectantes y conservar las muestras intactas del suelo preferiblemente en un refrigerador.

## ANEXOS

## Anexo 1. Datos de elusión: experimentos de desplazamiento en columnas empacadas

### Datos de elusión del H<sub>2</sub><sup>18</sup>O en la columna empacada 3 del Andosol 20-35 cm

Humedad gravimétrica =	1.32	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.74	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	12	cm
Concentración aplicada	10000.0	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.56	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.1	ml	Flujo aplicado =	0.050	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	203.20	min	Volumen de poro =	47.5	ml
Masa aplicada =	101.0	mg	Tiempo de Poro =	955.5	min
Lectura pulso aplicado =	5058.75		q Darcy =	0.01013	cm min <sup>-1</sup>
Lectura base =	-8.75		v =	0.01361	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.21267	

Vp adimensional	V (litro) lixiviado	Tp (horas)	d <sup>18</sup> O <sub>VSMOW</sub> ‰	C/Co
0.00	0.000	0.00	-8.75	0.000
0.03	0.002	0.56	-9.14	0.000
0.17	0.008	2.78	-9.36	0.000
0.31	0.015	5.00	-9.58	0.000
0.42	0.020	6.76	-9.89	0.000
0.48	0.023	7.72	-10.03	0.000
0.54	0.026	8.65	-9.71	0.000
0.63	0.030	10.03	-8.78	0.000
0.75	0.036	11.94	101.56	0.022
0.89	0.042	14.17	1273.13	0.253
1.03	0.049	16.40	2661.98	0.528
1.14	0.054	18.15	2028.39	0.403
1.34	0.064	21.34	408.06	0.082
1.53	0.073	24.37	33.13	0.008
2	0.095	31.85	-8.75	0.000

**Datos de elusión del H<sub>2</sub><sup>18</sup>O en la columna empacada 6 del Andosol 80-95 cm**

Humedad gravimétrica =	1.21	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.68	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	12	cm
Concentración aplicada	10000.0	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.57	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.0	ml	Flujo aplicado =	0.060	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación	166.38	min	Volumen de poro =	43.6	ml
Masa aplicada	100.00	mg	Tiempo de Poro =	724.7	min
Lectura pulso aplicado	5183.88		q Darcy =	0.01224	cm min <sup>-1</sup>
Lectura base	-8.78		v =	0.01794	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso	0.22957	

Vp adimensional	V (litro) lixiviado	Tp (horas)	d <sup>18</sup> OVSMOW ‰	C/Co
0.1			-8.78	0
0.17	0.007	2.05	-8.53	0.00005
0.32	0.014	3.87	-8.06	0.00014
0.40	0.017	4.83	83.18	0.01774
0.50	0.022	6.04	236.27	0.04727
0.59	0.026	7.13	607.52	0.11889
0.70	0.030	8.45	950.6	0.18507
0.76	0.033	9.18	988.38	0.19236
0.81	0.035	9.78	1000.69	0.19473
0.93	0.041	11.23	1015.43	0.19758
1.04	0.045	12.56	1016.38	0.19776
1.22	0.053	14.74	947.22	0.18442
1.40	0.061	16.91	741.83	0.14480
1.57	0.068	18.96	487.11	0.09566
1.95	0.085	23.55	0	0.00169

**Datos de elusión del Br<sup>-</sup> en la columna empacada 1 del Andosol 20-35 cm**

Humedad gravimétrica =	0.92	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.73	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	1150.0	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.79	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	15.5	ml	Flujo aplicado =	0.044	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	348.38	min	Volumen de poro =	46.64	ml
Masa aplicada =	17.8	mg	Tiempo de Poro =	1048.39	min
			q Darcy =	0.00906	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01240	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.33230	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (g) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.66	0.031	11.50	3.73		0.003
0.74	0.035	13.00	12.65	0.033	0.011
0.83	0.039	14.50	47.15	0.120	0.041
0.92	0.043	16.00	149.50	0.394	0.130
1.00	0.047	17.50	400.20	1.101	0.348
1.09	0.051	19.00	623.30	2.049	0.542
1.17	0.055	20.50	908.50	3.067	0.790
1.26	0.059	22.00	1087.90	3.997	0.946
1.35	0.063	23.50	874.00	3.929	0.760
1.43	0.067	25.00	172.50	2.096	0.150
1.52	0.071	26.50	94.30	0.534	0.082
1.60	0.075	28.00	11.50	0.212	0.010
1.69	0.079	29.50	6.90	0.037	0.006
1.86	0.087	32.50	3.45	0.041	0.003

**Datos de elusión del Br<sup>-</sup> en la columna empacada 2 del Andosol 20-35 cm**

Humedad gravimétrica =	0.82	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.66	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	842.5	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.80	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	15.5	ml	Flujo aplicado =	0.043	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	364.14	min	Volumen de poro =	42.0	ml
Masa aplicada =	13.06	mg	Tiempo de Poro =	986.99	min
			q Darcy =	0.00867	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01317	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.36895	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.50	0.021	8.22	0.0		0.000
0.82	0.034	13.51	1.7	0.012	0.002
0.91	0.038	15.01	2.1	0.007	0.002
1.00	0.042	16.51	13.4	0.030	0.016
1.09	0.046	18.01	35.2	0.093	0.042
1.19	0.050	19.51	88.7	0.237	0.105
1.28	0.054	21.01	313.7	0.771	0.372
1.37	0.057	22.51	542.5	1.641	0.644
1.46	0.061	24.01	774.4	2.523	0.919
1.55	0.065	25.51	1034.8	3.467	1.228
1.64	0.069	27.01	778.3	3.474	0.924
1.73	0.073	28.51	267.5	2.004	0.318
1.82	0.077	30.01	177.4	0.853	0.211
1.92	0.080	31.51	55.6	0.447	0.066
2.01	0.084	33.01	7.1	0.120	0.008
2.10	0.088	34.51	2.1	0.018	0.002
2.19	0.092	36.01	2.1	0.008	0.002
2.78	0.117	45.77	0.0	0.026	0.000

**Datos de elusión del Br<sup>-</sup> en la columna empacada 3 del Andosol 20-35 cm**

Humedad gravimétrica =	1.32	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.74	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	1083.95	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.56	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.1	ml	Flujo aplicado =	0.050	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	203.20	min	Volumen de poro =	47.5	ml
Masa aplicada =	10.95	mg	Tiempo de Poro =	955.49	min
			q Darcy =	0.01013	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01361	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.21267	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.74	0.035	11.78	0.00		0.000
0.82	0.039	13.06	2.72	0.000	0.003
0.898	0.043	14.30	9.49	0.023	0.009
0.977	0.046	15.56	33.69	0.081	0.031
1.056	0.050	16.81	54.16	0.164	0.050
1.141	0.054	18.16	118.56	0.348	0.109
1.22	0.058	19.43	279.04	0.749	0.257
1.29	0.061	20.54	352.22	1.049	0.325
1.37	0.065	21.82	352.22	1.338	0.325
1.45	0.069	23.09	352.22	1.338	0.325
1.52	0.072	24.21	325.91	1.127	0.301
1.6	0.076	25.48	248.35	1.091	0.229
1.68	0.080	26.75	212.60	0.876	0.196
1.76	0.084	28.03	161.92	0.711	0.149
1.84	0.087	29.30	128.17	0.551	0.118
1.92	0.091	30.58	93.79	0.422	0.087
1.99	0.095	31.69	68.57	0.270	0.063
2.07	0.098	32.96	46.26	0.218	0.043
2.15	0.102	34.24	35.06	0.154	0.032
2.22	0.105	35.35	20.82	0.093	0.019
2.30	0.109	36.63	10.33	0.059	0.010
2.38	0.113	37.90	4.89	0.029	0.005
2.46	0.117	39.18	1.36	0.012	0.001
3.41	0.162	54.30	0.50	0.042	0.000
3.78	0.180	60.20	0.56	0.009	0.001
4.57	0.217	72.78	0.25	0.015	0.000

**Datos de elusión del Br<sup>-</sup> en la columna empacada 4 del Andosol 80-95 cm**

Humedad gravimétrica =	0.83	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.66	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	527.90	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.79	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	15.4	ml	Flujo aplicado =	0.064	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	240.38	min	Volumen de poro =	42.3	ml
Masa aplicada =	8.1	mg	Tiempo de Poro =	660.07	min
			q Darcy =	0.01305	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01969	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.36417	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.85	0	9.35	0		0
0.91	0.002	10.00	1.0	0.001	0.002
1.03	0.018	11.33	9.5	0.027	0.018
1.15	0.11	12.67	58.1	0.173	0.110
1.27	0.324	14.00	171.0	0.587	0.324
1.39	0.613	15.33	323.6	1.268	0.613
1.51	0.589	16.67	310.9	1.626	0.589
1.64	0.463	18.00	244.4	1.423	0.463
1.76	0.171	19.33	90.3	0.858	0.171
1.88	0.041	20.67	21.6	0.287	0.041
1.98	0.007	21.75	3.7	0.053	0.007
2.08	0.002	22.83	1.1	0.010	0.002
2.25	0	24.75	0	0.004	0.000

**Datos de elusión del Br<sup>-</sup> en la columna empacada 5 del Andosol 80-95 cm**

Humedad gravimétrica =	0.86	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.68	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	855.33	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.79	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	15.6	ml	Flujo aplicado =	0.060	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	261.32	min	Volumen de poro =	43.5	ml
Masa aplicada =	13.34	mg	Tiempo de Poro =	728.22	min
			q Darcy =	0.01216	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01785	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.35885	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.15	0.007	1.82	0.000		0.00
0.19	0.008	2.27	0.934	0.0007	0.00109
0.31	0.014	3.78	1.047	0.0054	0.00122
0.44	0.019	5.29	0.934	0.0054	0.00109
0.56	0.024	6.80	0.865	0.0049	0.00101
0.68	0.030	8.31	1.130	0.0054	0.00132
0.81	0.035	9.82	2.079	0.0087	0.00243
0.93	0.041	11.33	28.806	0.0835	0.03368
1.06	0.046	12.84	154.006	0.4944	0.18005
1.18	0.051	14.35	369.922	1.4168	0.43249
1.31	0.057	15.86	521.231	2.4100	0.60939
1.43	0.062	17.37	584.346	2.9899	0.68318
1.56	0.068	18.88	414.716	2.7016	0.48486
1.68	0.073	20.39	186.325	1.6255	0.21784
1.80	0.078	21.90	49.107	0.6366	0.05741
1.93	0.084	23.41	16.898	0.1785	0.01976
2.05	0.089	24.92	5.597	0.0608	0.00654
2.18	0.095	26.43	2.515	0.0219	0.00294
2.30	0.100	27.94	2.330	0.0131	0.00272
2.43	0.105	29.45	1.926	0.0115	0.00225
2.55	0.111	30.96	0.899	0.0076	0.00105
2.67	0.116	32.47	0.899	0.0049	0.00105
2.80	0.122	33.98	0.899	0.0049	0.00105
3.05	0.133	37.00	0.899	0.0097	0.00105
3.30	0.143	40.02	1.130	0.0110	0.00132
3.67	0.160	44.55	1.008	0.0173	0.00118
4.29	0.187	52.10	0.899	0.0258	0.00105
4.50	0.196	54.62	0.000	0.0041	0.00

**Datos de elusión del Br<sup>-</sup> en la columna empacada 13 del Andosol 80-95 cm**

Humedad gravimétrica =	1.27	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.723	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	936.6	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.57	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	25.2	ml	Flujo aplicado =	0.063	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	402.44	min	Volumen de poro =	46.157	ml
Masa aplicada =	23.60	mg	Tiempo de Poro =	737.12	min
			q Darcy =	0.01276	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01764	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.54596	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.69	0.032	8.46	0.0		0.0000
0.77	0.036	9.47	4.868	0.0092	0.0052
0.85	0.039	10.47	26.218	0.0586	0.0280
0.93	0.043	11.48	73.446	0.1886	0.0784
1.02	0.047	12.48	152.549	0.4271	0.1629
1.10	0.051	13.49	257.982	0.7739	0.2755
1.18	0.054	14.50	356.241	1.1624	0.3804
1.26	0.058	15.50	453.701	1.5350	0.4844
1.34	0.062	16.52	554.940	1.9265	0.5925
1.43	0.066	17.54	626.203	2.2707	0.6686
1.51	0.070	18.57	577.747	2.3176	0.6169
1.59	0.074	19.59	577.747	2.2158	0.6169
1.68	0.077	20.62	511.989	2.1030	0.5467
1.76	0.081	21.65	453.701	1.8712	0.4844
1.93	0.089	23.74	237.970	2.7113	0.2541
2.02	0.093	24.79	140.683	0.7526	0.1502
2.27	0.105	27.93	24.112	0.9702	0.0257
2.53	0.117	31.04	3.600	0.1618	0.0038
2.76	0.128	33.96	1.205	0.0264	0.0013
3.00	0.139	36.88	0.651	0.0102	0.0007
3.50	0.162	43.00	0.0	0.0075	0.0000

**Datos de elusión del Br<sup>-</sup> en la columna empacada 6 del Andosol 80-95 cm**

Humedad gravimétrica =	1.21	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.68	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	1119.5	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.57	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.0	ml	Flujo aplicado =	0.060	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	166.38	min	Volumen de poro =	43.6	ml
Masa aplicada =	11.19	mg	Tiempo de Poro =	724.71	min
			q Darcy =	0.01224	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01794	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.22957	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.000	0.000	0.00			0.00
0.085	0.004	1.03	0	0.00	0.00
0.403	0.018	4.87	0	0.00	0.00
0.43	0.019	5.15	0	0.00	0.00
0.52	0.023	6.28	1.25	0.0026	0.00112
0.57	0.025	6.83	67.40	0.0674	0.06021
0.84	0.037	10.16	222.99	1.7431	0.19920
1.31	0.057	15.77	175.88	4.0356	0.15711
1.43	0.062	17.22	156.15	0.8674	0.13949
1.54	0.067	18.63	149.42	0.7761	0.13348
1.60	0.070	19.32	128.01	0.3454	0.11435
1.72	0.075	20.80	107.96	0.6324	0.09644
1.78	0.078	21.55	95.75	0.2761	0.08554
1.85	0.080	22.29	80.35	0.2333	0.07178
1.91	0.083	23.03	72.93	0.2062	0.06515
1.97	0.086	23.80	60.56	0.1852	0.05410
2.03	0.088	24.52	48.13	0.1413	0.04299
2.09	0.091	25.26	41.62	0.1192	0.03718
2.16	0.094	26.05	31.80	0.1041	0.02841
2.22	0.097	26.82	25.21	0.0797	0.02252
2.28	0.099	27.59	19.02	0.0611	0.01699
2.35	0.102	28.34	14.56	0.0453	0.01301
2.68	0.117	32.40	3.61	0.1332	0.00323
3.16	0.138	38.21	0.85	0.0468	0.00076
3.48	0.151	42.00	0.00	0.0058	0.00000

**Datos de elusión del Br<sup>-</sup> en la columna empacada 10 del Vertisol 90-105 cm**

Humedad gravimétrica =	0.43	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.50	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	1552.37	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.19	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	8.0	ml	Flujo aplicado =	0.10	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	78.74	min	Volumen de poro =	29.7	ml
Masa aplicada =	12.4	mg	Tiempo de Poro =	292.76	min
			q Darcy =	0.02070	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.04099	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.26895	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.50	0.015	2.44	0.0		0
0.56	0.017	2.73	71.7	0.06381	0.04617
0.77	0.023	3.78	811.6	2.82541	0.52280
1.15	0.034	5.63	450.7	7.12548	0.29031
1.34	0.040	6.56	173.4	1.76140	0.11168
1.53	0.046	7.49	18.9	0.54278	0.01220
1.72	0.051	8.41	0.0	0.05347	0.00000

**Datos de elusión del Br<sup>-</sup> en la columna empacada 11 del Vertisol 90-105 cm**

Humedad gravimétrica =	0.38	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.444	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	1552.37	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.19	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	13.8	ml	Flujo aplicado =	0.077	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	179.41	min	Volumen de poro =	26.131	ml
Masa aplicada =	21.42	mg	Tiempo de Poro =	339.72	min
			q Darcy =	0.01567	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.03532	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.52812	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.46	0.012	2.60	0.000		0.00
0.67	0.018	3.79	0.0	0.00000	0.00000
0.88	0.023	4.98	186.3	0.51107	0.11999
1.08	0.028	6.11	1283.1	3.83944	0.82652
1.50	0.039	8.49	660.7	10.66649	0.42564
1.70	0.044	9.63	406.2	2.78801	0.26167
1.91	0.050	10.81	164.8	1.56676	0.10618
2.12	0.055	12.00	90.3	0.69988	0.05814
2.32	0.061	13.14	35.7	0.32918	0.02301
2.53	0.066	14.32	14.6	0.13817	0.00943
2.74	0.072	15.51	9.4	0.06593	0.00605

**Datos de elusión del Br<sup>-</sup> en la columna empacada 12 del Vertisol 90-105 cm**

Humedad gravimétrica =	0.40	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.47	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	1578.3	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.19	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.0	ml	Flujo aplicado =	0.09	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	112.01	min	Volumen de poro =	30.0	ml
Masa aplicada =	15.783	mg	Tiempo de Poro =	336.33	min
			q Darcy =	0.01819	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.03865	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.33303	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.52	0.0156	2.91	0.00		0.000
0.62	0.019	3.48	25.32	0.038	0.01605
0.66	0.020	3.70	143.25	0.101	0.09076
0.71	0.021	3.98	277.73	0.316	0.17596
0.76	0.023	4.26	511.25	0.592	0.32392
0.81	0.024	4.54	922.40	1.07623	0.58441
0.85	0.026	4.76	1224.40	1.28927	0.77575
0.89	0.027	4.99	1382.22	1.56542	0.87574
0.93	0.028	5.21	1498.52	1.73004	0.94942
0.98	0.029	5.49	1379.24	2.16031	0.87385
1.05	0.032	5.89	960.52	2.45901	0.60856
1.14	0.034	6.39	294.63	1.69601	0.18667
1.23	0.037	6.89	61.24	0.48086	0.03880
1.51	0.045	8.46	22.67	0.35276	0.01437
1.59	0.048	8.91	1.87	0.02947	0.00118
1.64	0.049	9.19	0.50	0.00177	0.00032
1.74	0.052	9.75	0.48	0.00147	0.00031
1.84	0.055	10.31	0.00	0.00072	0.00000
1.93	0.058	10.82	0.00	0.00000	0.00000

**Datos de elusión de Atrazina en la columna empacada 1 del Andosol 20-35 cm**

Humedad gravimétrica =	0.921	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.731	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	7.0	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.79	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	15.5	ml	Flujo aplicado =	0.044	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	348.38	min	Volumen de poro =	46.64	ml
Masa aplicada =	0.109	mg	Tiempo de Poro =	1048.39	min
Duración de la columna =	18.93	días	q Darcy =	0.00906	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01240	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.33230	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
6.15	0.287	107.46	0		0.00
6.85	0.320	119.69	0.030	0.00049	0.004323
7.45	0.347	130.17	0.060	0.00126	0.008545
8.15	0.380	142.41	0.075	0.00221	0.010781
8.65	0.403	151.14	0.102	0.00207	0.014581
9.15	0.427	159.88	0.108	0.00244	0.015363
9.85	0.459	172.11	0.110	0.00356	0.015759
10.35	0.483	180.85	0.102	0.00247	0.014538
11.05	0.515	193.08	0.095	0.00322	0.013626
11.65	0.543	203.56	0.091	0.00261	0.013059
12.35	0.576	215.79	0.080	0.00280	0.011416
12.85	0.599	224.53	0.076	0.00182	0.010836
13.35	0.623	233.27	0.066	0.00166	0.009471
14.05	0.655	245.50	0.060	0.00206	0.008589
14.65	0.683	255.98	0.054	0.00159	0.007666
15.85	0.739	276.95	0.042	0.00269	0.006055
16.45	0.767	287.43	0.038	0.00112	0.005371
17.55	0.819	306.65	0.036	0.00188	0.005122
30.00	1.399	524.19	0.000	0.01041	0.00

**Datos de elusión de Atrazina en la columna empacada 2 del Andosol 20-35 cm**

Humedad gravimétrica =	0.823	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.658	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	7.2	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.80	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	15.5	ml	Flujo aplicado =	0.043	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	364.14	min	Volumen de poro =	42.0	ml
Masa aplicada =	0.112	mg	Tiempo de Poro =	986.99	min
Duración de la columna =	13.87	días	q Darcy =	0.00867	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01317	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.3689	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
7.3	0.30	119.30	0.000		0.000
7.9	0.33	129.80	0.029	0.00039	0.004
8.5	0.36	140.31	0.065	0.00126	0.009
9.2	0.39	150.81	0.116	0.00243	0.016
9.8	0.41	161.31	0.152	0.00359	0.021
10.4	0.44	171.82	0.159	0.00417	0.022
11.1	0.47	182.32	0.152	0.00417	0.021
11.7	0.49	192.83	0.152	0.00408	0.021
12.4	0.52	203.33	0.137	0.00388	0.019
13.0	0.55	213.83	0.116	0.00340	0.016
13.6	0.57	224.34	0.109	0.00301	0.015
14.3	0.60	235.34	0.101	0.00295	0.014
14.9	0.63	245.85	0.087	0.00252	0.012
15.6	0.65	256.35	0.080	0.00223	0.011
16.2	0.68	266.86	0.072	0.00204	0.010
16.9	0.71	277.36	0.065	0.00184	0.009
17.5	0.74	287.86	0.058	0.00165	0.008
18.1	0.76	298.37	0.058	0.00155	0.008
18.8	0.79	308.87	0.051	0.00146	0.007
19.4	0.82	319.38	0.051	0.00136	0.007
20.2	0.85	332.88	0.051	0.00175	0.007
30.0	1.26	493.49	0.000	0.01038	0.00

**Datos de elusión de Atrazina en la columna empacada 3 del Andosol 20-35 cm**

Humedad gravimétrica =	1.319	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.744	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	11.3	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.56	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.1	ml	Flujo aplicado =	0.05	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	203.20	min	Volumen de poro =	47.5	ml
Masa aplicada =	0.11	mg	Tiempo de Poro =	955.49	min
Duración de la columna =	15.30	días	q Darcy =	0.01013	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01361	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.21267	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
2.0	0.09	31.85	0		0.00
2.2	0.11	35.46	0.003	0.00002	0.00029
3.0	0.14	47.11	0.002	0.00009	0.00017
4.1	0.19	65.03	0.018	0.00052	0.00156
4.5	0.22	72.45	0.106	0.00137	0.00933
5.0	0.24	80.00	0.164	0.00303	0.01445
5.4	0.26	86.03	0.251	0.00373	0.02219
5.7	0.27	90.56	0.280	0.00359	0.02475
6.0	0.28	95.09	0.258	0.00363	0.02279
6.3	0.30	99.61	0.301	0.00378	0.02660
6.5	0.31	104.14	0.217	0.00350	0.01915
6.8	0.32	108.67	0.270	0.00329	0.02382
7.1	0.34	113.19	0.232	0.00339	0.02052
7.4	0.35	117.72	0.216	0.00303	0.01909
7.7	0.36	122.25	0.220	0.00294	0.01942
8.0	0.38	126.77	0.213	0.00292	0.01877
8.2	0.39	131.30	0.189	0.00271	0.01668
8.5	0.41	135.83	0.187	0.00254	0.01649
8.8	0.42	140.35	0.160	0.00234	0.01414
9.1	0.43	144.88	0.113	0.00184	0.00998
9.4	0.45	149.41	0.134	0.00167	0.01183
9.8	0.46	155.44	0.127	0.00235	0.01121
10.2	0.49	162.99	0.118	0.00276	0.01045
11.2	0.53	178.08	0.109	0.00512	0.00963
12.1	0.58	193.17	0.095	0.00459	0.00840
13.1	0.62	208.26	0.082	0.00399	0.00725
14.0	0.67	223.35	0.079	0.00362	0.00696
15.0	0.71	238.43	0.063	0.00319	0.00555
16.4	0.78	261.07	0.044	0.00361	0.00390
17.7	0.84	282.19	0.048	0.00289	0.00421
19.5	0.93	311.25	0.031	0.00342	0.00276
21.1	1.00	336.25	0.034	0.00242	0.00299
23.1	1.10	367.32	0.039	0.00336	0.00342
35.0	1.66	557.37	0	0.01099	0.00

**Datos de elusión de Atrazina en la columna empacada 4 del Andosol 80-95 cm**

Humedad gravimétrica =	0.835	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.663	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	7.9	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.79	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	15.4	ml	Flujo aplicado =	0.064	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	240.38	min	Volumen de poro =	42.3	ml
Masa aplicada =	0.122	mg	Tiempo de Poro =	660.07	min
Duración de la columna =	10.61	días	q Darcy =	0.01305	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01969	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.36417	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
4.14	0.17	45.5	0		0.00
4.75	0.20	52.2	0.08	0.00109	0.01062
5.43	0.23	59.8	0.24	0.00464	0.03017
6.11	0.26	67.3	0.33	0.00823	0.04215
6.66	0.28	73.2	0.32	0.00756	0.04086
7.20	0.30	79.3	0.29	0.00707	0.03675
7.75	0.33	85.2	0.24	0.00616	0.03088
8.29	0.35	91.2	0.22	0.00530	0.02730
8.84	0.37	97.3	0.20	0.00476	0.02495
9.39	0.40	103.2	0.17	0.00427	0.02189
9.93	0.42	109.3	0.14	0.00356	0.01716
10.48	0.44	115.2	0.11	0.00287	0.01434
11.02	0.47	121.2	0.11	0.00252	0.01331
11.57	0.49	127.3	0.09	0.00221	0.01092
12.11	0.51	133.3	0.07	0.00186	0.00948
12.66	0.54	139.3	0.06	0.00161	0.00816
13.20	0.56	145.3	0.05	0.00132	0.00628
13.75	0.58	151.3	0.05	0.00118	0.00663
14.29	0.60	157.3	0.05	0.00116	0.00613
14.84	0.63	163.3	0.04	0.00103	0.00513
15.38	0.65	169.3	0.04	0.00092	0.00493
15.93	0.67	175.3	0.04	0.00090	0.00490
16.48	0.70	181.2	0.03	0.00080	0.00391
17.02	0.72	187.2	0.03	0.00070	0.00380
17.70	0.75	194.8	0.02	0.00079	0.00313
18.38	0.78	202.2	0.02	0.00067	0.00279
19.75	0.84	217.2	0.02	0.00111	0.00207
21.11	0.89	232.3	0.01	0.00087	0.00177
23.16	0.98	254.7	0	0.00060	0.00

**Datos de elusión de Atrazina en la columna empacada 5 del Andosol 80-95 cm**

Humedad gravimétrica =	0.862	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.681	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	7.9	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.79	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	15.6	ml	Flujo aplicado =	0.060	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	261.32	min	Volumen de poro =	43.5	ml
Masa aplicada =	0.123	mg	Tiempo de Poro =	728.22	min
Duración de la columna =	10.90	días	q Darcy =	0.01216	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01785	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.35885	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
3.50	0.15	42.48	0		0.00
3.79	0.16	46.06	0.016	0.00010	0.00204
4.17	0.18	50.59	0.070	0.00070	0.00891
4.54	0.20	55.12	0.153	0.00181	0.01942
4.79	0.21	58.14	0.208	0.00195	0.02641
5.04	0.22	61.16	0.235	0.00240	0.02979
5.29	0.23	64.18	0.285	0.00281	0.03613
5.54	0.24	67.20	0.298	0.00315	0.03780
5.79	0.25	70.22	0.312	0.00330	0.03951
6.03	0.26	73.24	0.301	0.00331	0.03815
6.28	0.27	76.26	0.311	0.00331	0.03944
6.53	0.28	79.28	0.312	0.00337	0.03958
6.78	0.29	82.30	0.284	0.00323	0.03605
7.03	0.31	85.32	0.275	0.00303	0.03488
7.40	0.32	89.85	0.237	0.00415	0.03003
8.02	0.35	97.40	0.198	0.00589	0.02517
8.65	0.38	104.95	0.179	0.00510	0.02268
9.27	0.40	112.50	0.146	0.00439	0.01849
9.89	0.43	120.05	0.125	0.00366	0.01585
10.49	0.46	127.36	0.108	0.00305	0.01364
11.12	0.48	134.91	0.089	0.00266	0.01128

**Datos de elusión de Atrazina en la columna empacada 6 del Andosol 80-95 cm**

Humedad gravimétrica =	1.205	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.683	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	12.5	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.57	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.0	ml	Flujo aplicado =	0.060	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	166.38	min	Volumen de poro =	43.6	ml
Masa aplicada =	0.13	mg	Tiempo de Poro =	724.71	min
Duración de la columna =	11.11	días	q Darcy =	0.01224	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01794	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.22957	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
1.50	0.065	18.12	0		0.00
2.56	0.111	30.92	0.170	0.00392	0.01358
2.92	0.127	35.27	0.169	0.00266	0.01354
3.04	0.133	36.76	0.177	0.00093	0.01412
3.61	0.157	43.62	0.173	0.00432	0.01380
4.30	0.187	51.96	0.182	0.00534	0.01457
4.48	0.195	54.14	0.200	0.00150	0.01598
4.84	0.211	58.45	0.188	0.00302	0.01505
5.54	0.241	66.92	0.199	0.00591	0.01588
5.93	0.258	71.58	0.183	0.00321	0.01466
6.18	0.269	74.67	0.183	0.00204	0.01463
7.08	0.308	85.50	0.160	0.00670	0.01280
7.59	0.331	91.73	0.150	0.00348	0.01198
7.98	0.348	96.41	0.152	0.00255	0.01218
8.50	0.370	102.63	0.122	0.00307	0.00972
8.75	0.381	105.73	0.129	0.00140	0.01031
9.14	0.398	110.42	0.122	0.00212	0.00974
9.40	0.409	113.53	0.122	0.00137	0.00979
9.79	0.426	118.20	0.104	0.00191	0.00829
10.42	0.454	125.86	0.110	0.00295	0.00881
11.31	0.492	136.55	0.088	0.00383	0.00708
11.69	0.509	141.15	0.068	0.00130	0.00545
12.98	0.565	156.73	0.069	0.00385	0.00552
15.82	0.689	191.06	0.061	0.00803	0.00486
22.08	0.962	266.68	0.026	0.01186	0.00209

**Datos de elusión de Atrazina en la columna empacada 10 del Vertisol 90-105 cm**

Humedad gravimétrica =	0.426	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.505	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	12.50	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.19	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	8.0	ml	Flujo aplicado =	0.10	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	78.74	min	Volumen de poro =	29.7	ml
Masa aplicada =	0.100	mg	Tiempo de Poro =	292.76	min
Duración de la columna =	1.23	días	q Darcy =	0.02070	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.04099	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.26895	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.77	0.02	3.78	0.009	0.000	0.00
0.96	0.03	4.71	0.139	0.00042	0.01109
1.15	0.03	5.63	0.806	0.00267	0.06450
1.34	0.04	6.56	1.713	0.00711	0.13706
1.53	0.05	7.49	2.116	0.01081	0.16925
1.72	0.05	8.41	2.098	0.01189	0.16781
1.91	0.06	9.34	2.165	0.01203	0.17317
2.10	0.06	10.26	1.852	0.01134	0.14816
2.29	0.07	11.19	1.566	0.00965	0.12531
3.05	0.09	14.89	0.492	0.02323	0.03932
3.43	0.10	16.75	0.341	0.00470	0.02727
3.81	0.11	18.60	0.266	0.00342	0.02127
4.19	0.12	20.45	0.172	0.00247	0.01373
4.57	0.14	22.30	0.182	0.00199	0.01454
4.93	0.15	24.08	0.126	0.00167	0.01011
5.31	0.16	25.93	0.135	0.00148	0.01080
5.69	0.17	27.78	0.135	0.00152	0.01078
6.07	0.18	29.63	0.009	0.00081	0.00

**Datos de elusión de Atrazina en la columna empacada 11 del Vertisol 90-105 cm**

Humedad gravimétrica =	0.377	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.444	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	7.90	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.19	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	13.8	ml	Flujo aplicado =	0.077	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	179.4	min	Volumen de poro =	26.131	ml
Masa aplicada =	0.109	mg	Tiempo de Poro =	339.72	min
Duración de la columna =	2.01	días	q Darcy =	0.01567	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.03532	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.52812	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.26	0.007	1.47	0.009		0.00
0.67	0.018	3.79	0.020	0.00016	0.00256
1.08	0.028	6.11	0.516	0.00287	0.06535
1.50	0.039	8.49	1.759	0.01248	0.22260
1.70	0.044	9.63	1.787	0.00927	0.22626
1.91	0.050	10.81	1.712	0.00960	0.21667
2.12	0.055	12.00	1.526	0.00888	0.19313
2.32	0.061	13.14	1.428	0.00772	0.18075
2.74	0.072	15.51	1.015	0.01341	0.12854
3.15	0.082	17.84	0.859	0.01004	0.10871
3.56	0.093	20.16	0.696	0.00833	0.08816
3.98	0.104	22.53	0.499	0.00656	0.06319
4.39	0.115	24.86	0.384	0.00473	0.04856
4.80	0.125	27.18	0.155	0.00289	0.01968
5.22	0.136	29.56	0.232	0.00212	0.02933
5.61	0.147	31.76	0.108	0.00173	0.01367
6.03	0.158	34.14	0.179	0.00157	0.02265
6.44	0.168	36.46	0.113	0.00156	0.01431
6.85	0.179	38.78	0.155	0.00143	0.01959
7.27	0.190	41.16	0.105	0.00143	0.01334
7.68	0.201	43.48	0.153	0.00139	0.01942
8.09	0.211	45.80	0.106	0.00139	0.01343
8.51	0.222	48.18	0.009	0.00063	0.00120

**Datos de elusión de Atrazina en la columna empacada 12 del Vertisol 90-105 cm**

Humedad gravimétrica =	0.396	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	2.5	cm
Humedad volumétrica =	0.471	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	13.0	cm
Concentración aplicada =	12.43	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.19	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.0	ml	Flujo aplicado =	0.09	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	112.01	min	Volumen de poro =	30.0	ml
Masa aplicada =	0.124	mg	Tiempo de Poro =	336.33	min
Duración de la columna =	2.14	días	q Darcy =	0.01819	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.03865	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.33303	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
1.02	0.031	5.72	0.000		0.00
1.10	0.033	6.17	0.044	0.00005	0.00355
1.19	0.036	6.67	0.186	0.00031	0.01497
1.28	0.038	7.17	0.188	0.00050	0.01509
1.43	0.043	8.02	0.910	0.00247	0.07321
1.54	0.046	8.63	1.027	0.00320	0.08263
1.69	0.051	9.47	1.878	0.00654	0.15114
1.79	0.054	10.03	2.101	0.00598	0.16909
1.89	0.057	10.59	2.097	0.00630	0.16872
1.98	0.059	11.10	2.061	0.00562	0.16583
2.04	0.061	11.44	1.764	0.00345	0.14193
2.12	0.064	11.88	1.646	0.00410	0.13242
2.21	0.066	12.39	1.455	0.00419	0.11711
2.36	0.071	13.23	1.076	0.00570	0.08661
2.48	0.074	13.90	0.922	0.00360	0.07417
2.56	0.077	14.35	0.671	0.00191	0.05397
2.65	0.080	14.85	0.627	0.00175	0.05046
2.75	0.083	15.42	0.202	0.00124	0.01623
2.84	0.085	15.92	0.474	0.00091	0.03814
2.97	0.089	16.65	0.411	0.00173	0.03310
3.27	0.098	18.33	0.408	0.00369	0.03285
3.97	0.119	22.25	0.147	0.00584	0.01183
4.69	0.141	26.29	0.143	0.00313	0.01148
5.22	0.157	29.26	0.124	0.00212	0.01000
5.76	0.173	32.29	0.108	0.00189	0.00873
6.29	0.189	35.26	0.098	0.00164	0.00786
7.54	0.226	42.27	0.091	0.00354	0.00731
9.15	0.275	51.29	0.066	0.00379	0.00532
12.00	0.360	67.27	0.000	0.00283	0.00000

## Anexo 1. Datos de elusión: experimentos de desplazamiento en columnas intactas

### Datos de elusión de H<sub>2</sub><sup>18</sup>O en la columna intacta 2 del Andosol 20-35 cm<sup>4</sup>

Humedad gravimétrica =	0.771	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.659	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	10000.00	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.56	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.0	ml	Flujo aplicado =	0.183	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	54.78	min	Volumen de poro =	561.22	ml
Masa aplicada =	100.000	mg	Tiempo de Poro =	3074.22	min
Lectura del pulso =	470.55		q Darcy =	0.003217	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.00488	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.01782	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Lectura	C/C <sub>0</sub>
0.09	0.053	4.83	0.00	0.00000
0.25	0.14	13.03	0.75	0.00159
0.75	0.42	38.48	4.38	0.00931
0.90	0.50	46.04	7.82	0.01662
1.20	0.67	61.27	8.87	0.01885
1.33	0.75	68.12	7.80	0.01658
1.60	0.90	82.23	6.50	0.01381
2.75	1.54	140.90	0.00	0.00000

<sup>4</sup> Datos facilitados por el Ing. Jorge Antonio López Ortiz.

**Datos de elusión de H<sub>2</sub><sup>18</sup>O en la columna intacta 3 del Andosol 20-35 cm<sup>5</sup>**

Humedad gravimétrica =	0.875	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.685	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	14.5	cm
Concentración aplicada =	10000	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.536	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.0	ml	Flujo aplicado =	0.505	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	19.81	min	Volumen de poro =	559.83	ml
Masa aplicada =	100.000	mg	Tiempo de Poro =	1109.10	min
Lectura del pulso =	4420.13		q Darcy =	0.00890	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01298	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.01786	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Lectura	C/C <sub>0</sub>
0.000	0.00	0.00		0.00000
0.127	0.07	2.36	16.750	0.00379
0.467	0.26	8.64	46.150	0.01044
0.566	0.32	10.47	81.300	0.01839
0.673	0.38	12.44	87.050	0.01969
0.781	0.44	14.44	87.340	0.01976
0.889	0.50	16.44	87.830	0.01987
0.997	0.56	18.44	84.150	0.01904
1.105	0.62	20.43	75.120	0.01699
1.213	0.68	22.43	70.140	0.01587
1.321	0.74	24.43	65.100	0.01473
1.429	0.80	26.42	60.800	0.01376
1.751	0.98	32.37	39.050	0.00883
2.014	1.13	37.22	29.250	0.00662
2.263	1.27	41.83	17.750	0.00402

<sup>5</sup> Datos facilitados por el Ing. Jorge Antonio López Ortiz.

**Datos de elusión de H<sub>2</sub><sup>18</sup>O en la columna intacta 5 del Andosol 80-95 cm**

Humedad gravimétrica =	1.076	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.683	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	10000	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.635	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.15	ml	Flujo aplicado =	0.601	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	16.90	min	Volumen de poro =	581.2	ml
Masa aplicada =	101.500	mg	Tiempo de Poro =	967.72	min
Lectura del pulso =	4366.62		q Darcy =	0.010585	cm min <sup>-1</sup>
Lectura base =	-10.22		v =	0.01550	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.01746	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Lectura	C/C <sub>0</sub>
0.31	0.18	4.93	-10.22	0
0.41	0.24	6.57	-9.43	0.00018
0.51	0.30	8.21	0.81	0.00253
0.60	0.35	9.69	23.56	0.00774
0.70	0.41	11.33	61.7	0.01647
0.80	0.47	12.98	97.54	0.02468
0.91	0.53	14.62	109.16	0.02734
1.01	0.59	16.26	97.78	0.02473
1.20	0.70	19.38	51.77	0.01420
1.41	0.82	22.67	15.78	0.00595
1.61	0.94	25.95	1.03	0.00258
1.80	1.05	29.07	-5.28	0.00113
2.01	1.17	32.36	-7.83	0.00055

**Datos de elusión de H<sub>2</sub><sup>18</sup>O en la columna intacta 6 del Andosol 80-95 cm**

Humedad gravimétrica =	1.295	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.725	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	10000	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.56	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.7	ml	Flujo aplicado =	0.22	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	48.73	min	Volumen de poro =	617.4	ml
Masa aplicada =	107.0	mg	Tiempo de Poro =	2811.83	min
Lectura del pulso =	4531.46		q Darcy =	0.00387	cm min <sup>-1</sup>
Lectura base =	-8.75		v =	0.00533	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.01733	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Lectura	C/C <sub>0</sub>
0.30	0.18	14.03	-9.63	0
0.40	0.25	18.65	-8.37	0.00008
0.50	0.31	23.27	3.93	0.00280
0.60	0.37	27.89	39.31	0.01061
0.69	0.43	32.52	81.57	0.01993
0.79	0.49	37.14	98.93	0.02376
0.89	0.55	41.76	94.71	0.02283
0.99	0.61	46.38	79.95	0.01957
1.14	0.70	53.40	52.42	0.01350
1.29	0.79	60.25	30.45	0.00865
1.49	0.92	69.65	9.81	0.00410
1.73	1.07	81.13	-2.97	0.00128
1.98	1.22	92.77	-7.83	0.00020

**Datos de elusión de H<sub>2</sub><sup>18</sup>O en la columna intacta 8 del Vertisol 90-105 cm<sup>6</sup>**

Humedad gravimétrica =	0.259	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.357	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	467.65	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.381	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10	ml	Flujo aplicado =	0.168	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	59.52	min	Volumen de poro =	304.1	ml
Masa aplicada =	4.677	mg	Tiempo de Poro =	1810.3	min
Lectura base =	-10.26		q Darcy =	0.00296	cm min <sup>-1</sup>
Lectura del pulso =	467.65		v =	0.00828	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.03288	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	C/C <sub>0</sub>
0.000	0.00	0.00	
0.039	0.01	1.17	0.000081
0.097	0.03	2.94	0.022219
0.136	0.04	4.11	0.026439
0.156	0.05	4.70	0.031270
0.195	0.06	5.87	0.032417
0.234	0.07	7.05	0.031537
0.273	0.08	8.22	0.029769
0.292	0.09	8.81	0.027866
0.370	0.11	11.16	0.024697
0.428	0.13	12.92	0.021030
0.487	0.15	14.69	0.018078
0.545	0.17	16.45	0.016273
0.626	0.19	18.90	0.013001
1.152	0.35	34.76	0.006241
1.356	0.41	40.92	0.005352

<sup>6</sup> Datos facilitados por el Ing. Juan Hernández Vargas.

**Datos de elusión de H<sub>2</sub><sup>18</sup>O en la columna intacta 10 del Vertisol 90-105 cm**

Humedad gravimétrica =	0.29	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.41	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	1000	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.408	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10	ml	Flujo aplicado =	0.32	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	31.53	min	Volumen de poro =	349.03	ml
Masa aplicada =	10.00	mg	Tiempo de Poro =	1100.56	min
Lectura base =	-12.042		q Darcy =	0.00559	cm min <sup>-1</sup>
Lectura del pulso =	425		v =	0.01363	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.02865	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Lectura	C/C <sub>0</sub>
0.05	0.019	1.0	-9.02	
0.15	0.05	2.67	-12.04	0.00000
0.24	0.08	4.33	-3.00	0.02129
0.33	0.11	6.00	1.23	0.03124
0.51	0.18	9.33	1.38	0.03158
0.69	0.24	12.67	0.55	0.02962
1.01	0.35	18.50	-3.73	0.01956
1.42	0.49	26.00	-6.79	0.01235
1.62	0.57	29.75	-7.80	0.00999

**Datos de elusión de H<sub>2</sub><sup>18</sup>O en la columna intacta 11 del Vertisol 90-105 cm**

Humedad gravimétrica =	0.26 g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5 cm
Humedad volumétrica =	0.37 cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15 cm
Concentración aplicada =	1000.0 mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.396 g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10 ml	Flujo aplicado =	0.09 ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	107.72 min	Volumen de poro =	315.20 ml
Masa aplicada =	10.00 mg	Tiempo de Poro =	3395.5 min
Lectura base =	-12.04199	q Darcy =	0.00164 cm min <sup>-1</sup>
Lectura del pulso =	425.0	v =	0.00442 cm min <sup>-1</sup>
		Duración pulso =	0.03173

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Lectura	C/C <sub>0</sub>
0.06	0.018	3.15	-8.72	0.00783
0.10	0.03	5.52	-9.72	0.00547
0.16	0.05	9.20	-9.36	0.00631
0.23	0.07	13.14	-7.94	0.00964
0.51	0.16	28.90	-3.35	0.02046
1.31	0.41	74.13	-5.69	0.01495
1.43	0.45	80.93	-6.15	0.01386
1.53	0.48	86.58	-6.46	0.01314
1.54	0.49	87.15	-6.66	0.01265
1.64	0.52	92.81	-7.72	0.01018
1.75	0.55	99.03	-8.01	0.00949

**Datos de elusión de H<sub>2</sub><sup>18</sup>O en la columna intacta 12 del Vertisol 90-105 cm**

Humedad gravimétrica =	0.324	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.436	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	10.0	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.35	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	11.1	ml	Flujo aplicado =	0.319	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	34.80	min	Volumen de poro =	371.32	ml
Masa aplicada =	0.111	mg	Tiempo de Poro =	1164.0	min
Lectura base =	-12.04		q Darcy =	0.0056	cm min <sup>-1</sup>
Lectura del pulso =	469.0		v =	0.0129	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.02989	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Lectura	C/C <sub>0</sub>
0.06	0.02	1.18		
0.08	0.03	1.57	-10.42	0.003
0.17	0.06	3.23	-9.43	0.006
0.25	0.09	4.82	-7.39	0.010
0.31	0.12	6.02	-4.81	0.015
0.39	0.15	7.61	-1.98	0.021
0.43	0.16	8.41	-0.68	0.024
0.47	0.18	9.21	0.39	0.027
0.52	0.19	10.01	1.35	0.029
0.54	0.20	10.41	1.81	0.030
0.60	0.22	11.60	2.55	0.031
0.68	0.25	13.20	2.93	0.032
0.76	0.28	14.79	2.71	0.031
0.84	0.31	16.39	1.94	0.030
0.97	0.36	18.81	0.18	0.026
1.34	0.50	25.96	-5.12	0.015
1.60	0.59	31.04	-10	0.004

**Datos de elusión de Br<sup>-</sup> en la columna intacta 5 del Andosol 80-95 cm**

Humedad gravimétrica =	1.076	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.683	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	1467.13	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.63	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.15	ml	Flujo aplicado =	0.601	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	16.90	min	Volumen de poro =	581.2	ml
Masa aplicada =	14.89	mg	Tiempo de Poro =	967.7	min
			q Darcy =	0.01058	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01550	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.01746	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0	0.00	0.00	0		0
0.05	0.03	0.48	1.08	0.01624	0.00074
0.10	0.06	0.95	1.01	0.03027	0.00069
0.15	0.09	1.45	1.30	0.03556	0.00089
0.20	0.12	1.91	1.30	0.03766	0.00089
0.40	0.23	3.78	1.15	0.14217	0.00078
0.45	0.26	4.25	1.30	0.03540	0.00089
0.50	0.29	4.72	2.25	0.05130	0.00153
0.56	0.32	5.20	6.23	0.12834	0.00425
0.61	0.35	5.70	12.20	0.28320	0.00832
0.66	0.38	6.17	16.90	0.42227	0.01152
0.71	0.41	6.63	19.07	0.51736	0.01300
0.76	0.44	7.13	21.51	0.62275	0.01466
0.82	0.47	7.65	24.25	0.73890	0.01653
0.91	0.53	8.55	24.25	1.36261	0.01653
0.97	0.56	9.05	23.30	0.73222	0.01588
1.02	0.59	9.55	23.30	0.71701	0.01588
1.07	0.62	10.01	22.39	0.65550	0.01526
1.12	0.65	10.51	20.66	0.66347	0.01408
1.22	0.71	11.47	17.59	1.14347	0.01199
1.38	0.80	12.93	12.20	1.34618	0.00832
1.59	0.92	14.89	8.40	1.24993	0.00572
1.80	1.05	16.87	5.71	0.87036	0.00390
2.44	1.42	22.85	2.14	1.45578	0.00146
3.08	1.79	28.86	1.30	0.64028	0.00089

**Datos de elusión de Br<sup>-</sup> en la columna intacta 6 del Andosol 80-95 cm**

Humedad gravimétrica =	1.295	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.725	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	1803.3	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.56	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.7	ml	Flujo aplicado =	0.22	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	48.73	min	Volumen de poro =	617.4	ml
Masa aplicada =	19.30	mg	Tiempo de Poro =	2811.8	min
			q Darcy =	0.00387	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.00533	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.01733	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0	0.00	0.00	0		
0.08	0.05	3.92	1.22	0.032	0.00068
0.13	0.08	5.89	1.00	0.029	0.00055
0.17	0.10	7.85	0.82	0.023	0.00045
0.21	0.13	9.81	0.79	0.021	0.00044
0.25	0.16	11.77	0.72	0.020	0.00040
0.29	0.18	13.74	3.60	0.056	0.00200
0.34	0.21	15.70	4.58	0.106	0.00254
0.38	0.23	17.66	5.60	0.132	0.00311
0.42	0.26	19.62	0.62	0.080	0.00034
0.46	0.28	21.59	0.59	0.016	0.00033
0.50	0.31	23.55	0.79	0.018	0.00044
0.54	0.34	25.51	1.17	0.025	0.00065
0.59	0.36	27.47	1.82	0.039	0.00101
0.63	0.39	29.44	3.60	0.070	0.00200
0.67	0.41	31.40	6.32	0.128	0.00350
0.71	0.44	33.36	12.00	0.237	0.00665
0.80	0.49	37.29	19.42	0.812	0.01077
0.84	0.52	39.25	21.90	0.534	0.01214
0.88	0.54	41.21	25.71	0.615	0.01426
0.92	0.57	43.17	28.99	0.707	0.01608
1.13	0.70	52.99	30.18	3.825	0.01674
1.17	0.72	54.95	30.18	0.780	0.01674
1.21	0.75	56.91	28.99	0.765	0.01608
1.26	0.78	58.87	24.70	0.694	0.01370
1.30	0.80	60.84	23.73	0.626	0.01316
1.34	0.83	62.80	22.79	0.601	0.01264
1.38	0.85	64.76	21.04	0.567	0.01167
1.42	0.88	66.72	20.21	0.533	0.01121
1.47	0.90	68.69	17.92	0.493	0.00994
1.51	0.93	70.65	14.66	0.421	0.00813
1.55	0.96	72.61	14.66	0.379	0.00813
1.59	0.98	74.57	14.66	0.379	0.00813

**Datos de elusión de Br<sup>-</sup>, columna intacta 6 ... continuación**

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
1.63	1.01	76.54	12.49	0.351	0.00693
1.68	1.03	78.50	11.07	0.305	0.00614
1.72	1.06	80.46	10.64	0.281	0.00590
1.80	1.11	84.39	8.04	0.483	0.00446
1.84	1.14	86.35	7.42	0.200	0.00411
1.88	1.16	88.31	6.58	0.181	0.00365
1.93	1.19	90.27	5.60	0.157	0.00311
1.97	1.22	92.24	5.17	0.139	0.00287
2.01	1.24	94.20	3.60	0.113	0.00200
2.05	1.27	96.16	3.46	0.091	0.00192
2.14	1.32	100.09	3.19	0.172	0.00177
2.18	1.34	102.05	2.41	0.072	0.00134
2.22	1.37	104.01	2.23	0.060	0.00123
2.30	1.42	107.94	1.97	0.109	0.00110
2.51	1.55	117.75	1.55	0.228	0.00086
3.02	1.86	141.30	1.00	0.396	0.00055
3.48	2.15	162.88	0.85	0.263	0.00047
4.23	2.61	198.21	0.85	0.396	0.00047
4.52	2.79	211.95	0.79	0.148	0.00044
5.99	3.70	280.63	0.70	0.670	0.00039

**Datos de elusión de Br<sup>-</sup> en la columna intacta 7 del Vertisol 90-105 cm<sup>7</sup>**

Humedad gravimétrica =	0.259	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.358	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	978.13	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.381	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.0	ml	Flujo aplicado =	0.088	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	3913.6	min	Volumen de poro =	344.4	ml
Masa aplicada =	9.781	mg	Tiempo de Poro =	3913.64	min
			q Darcy =	0.00155	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.00433	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.02904	

Vp adimensional	V (litro) lixiviado	Tp (horas)	C/C <sub>0</sub>
0.03	0.01	1.76	0.00000
0.05	0.02	3.52	0.00441
0.08	0.03	5.29	0.01000
0.11	0.04	7.05	0.03999
0.14	0.05	8.81	0.05704
0.16	0.06	10.57	0.04894
0.19	0.07	12.33	0.04185
0.22	0.07	14.10	0.03821
0.24	0.08	15.86	0.03483
0.27	0.09	17.62	0.03023
0.30	0.10	19.38	0.02613
0.32	0.11	21.15	0.02613
0.35	0.12	22.91	0.02486
0.42	0.14	27.18	0.01724
0.47	0.16	30.70	0.01140
0.63	0.22	41.27	0.00640
0.71	0.25	46.56	0.00396
0.88	0.30	57.58	0.00160
0.96	0.33	62.87	0.00000
1.22	0.42	79.57	0.00000
1.46	0.50	95.43	0.00030

<sup>7</sup> Datos facilitados por el Ing. Juan Hernández Vargas.

**Datos de elusión de Br<sup>-</sup> en la columna intacta 8 del Vertisol 90-105 cm<sup>8</sup>**

Humedad gravimétrica =	0.259	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.357	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	978.13	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.381	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.0	ml	Flujo aplicado =	0.168	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	59.52	min	Volumen de poro =	304.1	ml
Masa aplicada =	9.781	mg	Tiempo de Poro =	1810.3	min
			q Darcy =	0.00296	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.00828	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.03288	

Vp adimensional	V (litro) lixiviado	Tp (horas)	C/C <sub>0</sub>
0.02	0.01	0.59	0.00194
0.25	0.08	7.54	0.02878
0.56	0.17	17.04	0.01166
0.68	0.21	20.66	0.00853
1.01	0.31	30.35	0.00790
1.09	0.33	32.99	0.00683
1.15	0.35	34.76	0.00494
1.24	0.38	37.40	0.00314
1.33	0.40	40.04	0.00227
1.41	0.43	42.69	0.00227
1.47	0.45	44.45	0.00194
1.56	0.47	47.09	0.00194
1.65	0.50	49.74	0.00166
1.74	0.53	52.38	0.00152
1.79	0.55	54.14	0.00104
1.88	0.57	56.78	0.00104
1.97	0.60	59.43	0.00076
2.06	0.63	62.07	0.00039
2.20	0.67	66.48	0.00

<sup>8</sup> Datos facilitados por el Ing. Juan Hernández Vargas.

**Datos de elusión de Br<sup>-</sup> en la columna intacta 9 del Vertisol 90-105 cm<sup>9</sup>**

Humedad gravimétrica =	0.180	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.249	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	1469.85	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.381	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.0	ml	Flujo aplicado =	0.092	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	108.3	min	Volumen de poro =	218.4	ml
Masa aplicada =	14.699	mg	Tiempo de Poro =	2366.2	min
			q Darcy =	0.00163	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.00654	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.04579	

Vp adimensional	V (litro) lixiviado	Tp (horas)	C/C <sub>0</sub>
0.04	0.01	1.58	0.00002
0.08	0.02	3.15	0.00005
0.14	0.03	5.52	0.00016
0.20	0.04	7.89	0.00018
0.26	0.06	10.25	0.00133
0.32	0.07	12.62	0.00553
0.36	0.08	14.20	0.00800
0.40	0.09	15.77	0.01479
0.42	0.09	16.56	0.02111
0.46	0.10	18.14	0.02187
0.50	0.11	19.72	0.02703
0.56	0.12	22.08	0.03459
0.62	0.14	24.45	0.03711
0.64	0.14	25.24	0.03843
0.66	0.14	26.03	0.04123
0.73	0.16	28.79	0.04422
0.73	0.16	28.79	0.04422
0.75	0.16	29.58	0.04270
0.77	0.17	30.37	0.04123
0.80	0.17	31.55	0.03981
0.82	0.18	32.34	0.03843
0.89	0.19	35.10	0.03711
1.00	0.22	39.44	0.03583
1.15	0.25	45.35	0.02432
1.40	0.31	55.21	0.01832
1.80	0.39	70.99	0.00893
2.00	0.44	78.87	0.00618
2.50	0.55	98.59	0.00336
2.72	0.59	107.27	0.00264
2.92	0.64	115.15	0.00198

<sup>9</sup> Datos facilitados por el Ing. Juan Hernández Vargas.

**Datos de elusión de Br<sup>-</sup> en la columna intacta 12 del Vertisol 90-105 cm**

Humedad gravimétrica =	0.32	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.44	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	1302.3	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.35	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	11.1	ml	Flujo aplicado =	0.32	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	34.80	min	Volumen de poro =	371.32	ml
Masa aplicada =	14.46	mg	Tiempo de Poro =	1164.0	min
			q Darcy =	0.00562	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01289	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.02989	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.04	0.02	0.80	0.0		0.00000
0.06	0.02	1.18	0.8	0.003	0.00061
0.08	0.03	1.57	1.9	0.010	0.00149
0.24	0.09	4.63	42.6	1.307	0.03272
0.30	0.11	5.78	67.6	1.213	0.05192
0.42	0.15	8.08	52.7	2.647	0.04044
0.44	0.16	8.47	39.1	0.337	0.03002
0.57	0.21	11.15	34.3	1.885	0.02634
0.67	0.25	13.07	20.8	1.011	0.01599
0.83	0.31	16.13	14.8	1.046	0.01136
0.97	0.36	18.81	8.1	0.587	0.00619
1.05	0.39	20.35	3.7	0.172	0.00281
1.21	0.45	23.41	3.0	0.197	0.00233
1.40	0.52	27.25	1.5	0.165	0.00111

**Datos de elusión de Atrazina en la columna intacta 1 del Andosol 20-35 cm<sup>10</sup>**

Humedad gravimétrica =	0.771	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.690	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	46.36	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.584	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.0	ml	Flujo aplicado =	0.53	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	18.88	min	Volumen de poro =	587.05	ml
Masa aplicada =	0.464	mg	Tiempo de Poro =	1108.6	min
Duración del monolito =	7.55	días	q Darcy =	0.00933	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01353	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.01703	

Vp adimensional	V (litros)	Tp (Horas)	Concentración (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.29	0.17	5.33	0.0175		0.00038
0.51	0.30	9.49	0.0218	0.00259	0.00047
0.72	0.42	13.26	0.0192	0.00245	0.00041
0.83	0.49	15.28	0.0144	0.00108	0.00031
0.92	0.54	16.93	0.0139	0.00074	0.00030
1.01	0.59	18.57	0.0119	0.00067	0.00026
1.15	0.68	21.32	0.0185	0.00133	0.00040
1.39	0.82	25.72	0.0215	0.00279	0.00046
1.63	0.96	30.11	0.0216	0.00301	0.00047
1.91	1.12	35.29	0.0201	0.00344	0.00043
3.31	1.94	61.10	0.0306	0.02077	0.00066
4.13	2.42	76.24	0.0348	0.01572	0.00075
4.53	2.66	83.65	0.0373	0.00849	0.00080
4.90	2.88	90.55	0.0368	0.00811	0.00079
5.24	3.08	96.83	0.0355	0.00722	0.00077
5.61	3.29	103.68	0.0318	0.00733	0.00069
5.94	3.49	109.76	0.0299	0.00596	0.00064
6.24	3.66	115.21	0.0291	0.00511	0.00063
6.51	3.82	120.24	0.0260	0.00441	0.00056
6.93	4.07	128.09	0.0243	0.00628	0.00053
7.19	4.22	132.84	0.0240	0.00365	0.00052
7.46	4.38	137.83	0.0234	0.00376	0.00051
7.74	4.54	142.95	0.0201	0.00354	0.00043
7.89	4.63	145.72	0.0228	0.00189	0.00049
7.99	4.69	147.70	0.0200	0.00134	0.00043
8.06	4.73	148.95	0.0206	0.00081	0.00044
8.18	4.80	151.05	0.0204	0.00137	0.00044
8.30	4.87	153.41	0.0212	0.00156	0.00046
8.45	4.96	156.08	0.0221	0.00184	0.00048
8.53	5.01	157.67	0.0206	0.00108	0.00045
8.60	5.05	158.89	0.0187	0.00076	0.00040
8.79	5.16	162.47	0.0197	0.00219	0.00042
9.08	5.33	167.69	0.0183	0.00314	0.00039
9.80	5.75	181.13	0.0147	0.00704	0.00032

<sup>10</sup> Datos facilitados por el Ing. Jorge Antonio López Ortiz.

**Datos de elusión de Atrazina en la columna intacta 2 del Andosol 20-35 cm<sup>11</sup>**

Humedad gravimétrica =	0.771	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.659	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	92.71	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.56	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	13.6	ml	Flujo aplicado =	0.183	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	74.50	min	Volumen de poro =	561.22	ml
Masa aplicada =	1.261	mg	Tiempo de Poro =	3074.22	min
Duración del monolito =	25.36	días	q Darcy =	0.003217	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.00488	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.02423	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.0	0.00	0.00			
0.37	0.21	19.20	0.0065	0.000683	0.00007
0.69	0.39	35.52	0.0050	0.00103	0.00005
0.99	0.56	50.78	0.0052	0.00085	0.00006
1.22	0.68	62.40	0.0056	0.00069	0.00006
1.46	0.82	74.99	0.0047	0.00071	0.00005
1.72	0.96	87.99	0.0061	0.00077	0.00007
1.96	1.10	100.68	0.0067	0.00089	0.00007
2.27	1.27	116.40	0.0071	0.00119	0.00008
2.70	1.51	138.13	0.0189	0.00309	0.00020
3.00	1.68	153.46	0.0350	0.00452	0.00038
3.30	1.85	169.02	0.0365	0.00609	0.00039
3.61	2.02	184.71	0.0584	0.00816	0.00063
3.92	2.20	200.79	0.0667	0.01101	0.00072
4.23	2.37	216.65	0.0635	0.01131	0.00069
4.58	2.57	234.42	0.0587	0.01189	0.00063
4.91	2.76	251.65	0.0706	0.01219	0.00076
5.25	2.94	268.86	0.0797	0.01416	0.00086
5.59	3.14	286.41	0.0818	0.01552	0.00088
5.94	3.34	304.55	0.0767	0.01574	0.00083
6.30	3.53	322.70	0.0720	0.01478	0.00078
6.67	3.74	341.62	0.0686	0.01457	0.00074
7.02	3.94	359.75	0.0745	0.01421	0.00080
7.38	4.14	378.08	0.0714	0.01464	0.00077
7.74	4.35	396.71	0.0704	0.01446	0.00076
8.13	4.56	416.32	0.0684	0.01491	0.00074
8.51	4.77	435.90	0.0688	0.01471	0.00074
8.89	4.99	455.43	0.0607	0.01386	0.00065
9.27	5.20	474.85	0.0548	0.01228	0.00059
9.65	5.41	494.20	0.0602	0.01219	0.00065
10.04	5.64	514.65	0.0441	0.01168	0.00048
10.42	5.85	533.72	0.0460	0.00941	0.00050
10.79	6.06	553.03	0.0447	0.00959	0.00048
11.17	6.27	572.26	0.0437	0.00930	0.00047
11.56	6.49	592.33	0.0429	0.00951	0.00046
11.65	6.54	597.08	0.0460	0.00231	0.00050
11.88	6.67	608.58	0.0378	0.00528	0.000407

<sup>11</sup> Datos facilitados por el Ing. Jorge Antonio López Ortiz.

**Datos de elusión de Atrazina en la columna intacta 3 del Andosol 20-35 cm<sup>12</sup>**

Humedad gravimétrica =	0.875	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.685	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	14.4	cm
Concentración aplicada =	92.71	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.536	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	13.3	ml	Flujo aplicado =	0.505	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	26.35	Min	Volumen de poro =	559.83	ml
Masa aplicada =	1.233	Mg	Tiempo de Poro =	1109.1	min
Duración del monolito =	18.82	Días	q Darcy =	0.00890	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01298	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.02376	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.37	0.205	6.78	0.000		0.00
1.00	0.561	18.51	0.00099	0.000	0.00001
1.99	1.112	36.71	0.11030	0.031	0.00119
2.29	1.281	42.29	0.16175	0.023	0.00174
2.59	1.450	47.87	0.21351	0.032	0.00230
2.90	1.625	53.65	0.25358	0.041	0.00274
3.21	1.799	59.40	0.26922	0.045	0.00290
3.52	1.973	65.14	0.26607	0.047	0.00287
3.81	2.131	70.37	0.26262	0.042	0.00283
4.75	2.658	87.78	0.23407	0.131	0.00252
5.06	2.831	93.49	0.22030	0.039	0.00238
5.37	3.005	99.22	0.21461	0.038	0.00231
5.68	3.178	104.93	0.18587	0.035	0.00200
5.99	3.351	110.66	0.17602	0.031	0.00190
6.30	3.524	116.36	0.16805	0.030	0.00181
6.61	3.698	122.11	0.15675	0.028	0.00169
6.90	3.864	127.59	0.14407	0.025	0.00155
7.21	4.038	133.32	0.12705	0.024	0.00137
7.52	4.212	139.07	0.12131	0.022	0.00131
7.83	4.383	144.71	0.11538	0.020	0.00124
8.15	4.562	150.63	0.10596	0.020	0.00114
8.77	4.912	162.19	0.08894	0.034	0.00096
9.20	5.152	170.13	0.08284	0.021	0.00089
10.01	5.605	185.07	0.06542	0.034	0.00071
10.60	5.937	196.02	0.06047	0.021	0.00065
11.18	6.261	206.73	0.05002	0.018	0.00054
11.87	6.647	219.50	0.04637	0.019	0.00050
12.50	6.997	231.04	0.03826	0.015	0.00041
13.71	7.672	253.34	0.03238	0.024	0.00035
14.39	8.058	266.06	0.03079	0.012	0.00033
15.01	8.401	277.40	0.02541	0.010	0.00027
16.27	9.109	300.78	0.02114	0.016	0.00023
16.90	9.458	312.31	0.01998	0.007	0.00022
17.53	9.814	324.06	0.01735	0.007	0.00019
18.17	10.170	335.79	0.01623	0.006	0.00018
18.79	10.520	347.36	0.01395	0.005	0.00015
19.74	11.049	364.82	0.01334	0.007	0.00014
20.68	11.578	382.31	0.01238	0.007	0.00013
24.43	13.677	451.62	0.00542	0.019	0.00006

<sup>12</sup> Datos facilitados por el Ing. Jorge Antonio López Ortiz.

**Datos de elusión de Atrazina en la columna intacta 4 del Andosol 80-95 cm**

Humedad gravimétrica =	1.279	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.729	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	64.0	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.57	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	9.8	ml	Flujo aplicado =	0.461	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	21.3	min	Volumen de poro =	616.8	ml
Masa aplicada =	0.63	mg	Tiempo de Poro =	1337.2	min
Duración del monolito =	8.08	días	q Darcy =	0.00813	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01115	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.01595	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
1.67	1.03	37.17	0		0
1.89	1.17	42.17	0.009	0.00062	0.00014
2.24	1.38	49.92	0.011	0.00214	0.00017
2.58	1.59	57.42	0.023	0.00353	0.00036
2.92	1.80	65.17	0.022	0.00483	0.00034
3.36	2.07	74.79	0.035	0.00759	0.00055
3.70	2.28	82.42	0.039	0.00781	0.00061
4.00	2.46	89.04	0.045	0.00770	0.00070
4.20	2.59	93.67	0.047	0.00589	0.00073
4.50	2.78	100.29	0.047	0.00862	0.00073
4.77	2.94	106.29	0.049	0.00797	0.00077
5.03	3.10	112.04	0.045	0.00748	0.00070
5.27	3.25	117.42	0.053	0.00729	0.00083
5.48	3.38	122.17	0.038	0.00598	0.00059
5.78	3.56	128.79	0.038	0.00697	0.00059
6.81	4.20	151.67	0.033	0.02247	0.00052
7.12	4.39	158.67	0.034	0.00649	0.00053
7.39	4.56	164.79	0.031	0.00551	0.00048
7.79	4.81	173.67	0.031	0.00761	0.00048
8.07	4.98	179.92	0.028	0.00510	0.00044
8.42	5.19	187.67	0.033	0.00654	0.00052
8.70	5.37	193.92	0.034	0.00579	0.00053

**Datos de elusión de Atrazina en la columna intacta 5 del Andosol 80-95 cm**

Humedad gravimétrica =	1.076	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.683	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	133.33	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.63	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.15	ml	Flujo aplicado =	0.601	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	16.90	min	Volumen de poro =	581.2	ml
Masa aplicada =	1.35	mg	Tiempo de Poro =	967.72	min
Duración del monolito =	19.56	días	q Darcy =	0.01058	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01550	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.01746	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
1.68879	0.98	27.24	0.004		0.00003
1.90339	1.11	30.70	0.010	0.00087	0.00007
2.19160	1.27	35.35	0.016	0.00217	0.00012
2.41119	1.40	38.89	0.032	0.00308	0.00024
2.63104	1.53	42.44	0.040	0.00458	0.00030
2.85069	1.66	45.98	0.047	0.00554	0.00035
3.07070	1.78	49.53	0.055	0.00653	0.00041
3.29138	1.91	53.09	0.059	0.00728	0.00044
3.51198	2.04	56.64	0.062	0.00775	0.00047
3.73329	2.17	60.21	0.068	0.00839	0.00051
3.95401	2.30	63.77	0.074	0.00911	0.00055
4.17552	2.43	67.35	0.074	0.00950	0.00055
4.39669	2.56	70.91	0.076	0.00959	0.00057
4.61828	2.68	74.49	0.076	0.00978	0.00057
4.83985	2.81	78.06	0.077	0.00985	0.00057
5.06160	2.94	81.64	0.079	0.01004	0.00059
7.88711	4.58	127.21	0.064	0.11764	0.00048
9.09047	5.28	146.62	0.058	0.04267	0.00044
10.29031	5.98	165.97	0.054	0.03915	0.00041
12.14866	7.06	195.94	0.039	0.05050	0.00029
14.44440	8.40	232.97	0.035	0.04934	0.00026
16.51527	9.60	266.37	0.030	0.03882	0.00022
18.87650	10.97	304.45	0.019	0.03365	0.00014
21.32881	12.40	344.01	0.020	0.02819	0.00015
23.58271	13.71	380.36	0.012	0.02112	0.00009
25.93436	15.07	418.29	0.009	0.01438	0.00007
29.10797	16.92	469.47	0.007	0.01480	0.00005

**Datos de elusión de Atrazina en la columna intacta 6 del Andosol 80-95 cm**

Humedad gravimétrica =	1.295	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.725	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	121.52	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	0.56	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.7	ml	Flujo aplicado =	0.22	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	48.73	min	Volumen de poro =	617.4	ml
Masa aplicada =	1.30	mg	Tiempo de Poro =	2811.8	min
Duración del monolito =	38.68	días	q Darcy =	0.00387	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.00533	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.01733	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
2.38693	1.47	111.9	0.003		0.00002
2.68006	1.65	125.6	0.004	0.00063	0.00004
2.97319	1.84	139.3	0.014	0.00164	0.00011
3.26632	2.02	153.1	0.029	0.00386	0.00024
3.55945	2.20	166.8	0.047	0.00687	0.00039
3.85258	2.38	180.5	0.066	0.01022	0.00054
4.14571	2.56	194.3	0.074	0.01261	0.00061
4.43884	2.74	208.0	0.093	0.01509	0.00077
4.73198	2.92	221.8	0.097	0.01721	0.00080
4.98323	3.08	233.5	0.102	0.01543	0.00084
5.02511	3.10	235.5	0.111	0.00275	0.00091
5.48574	3.39	257.1	0.130	0.03418	0.00107
5.90450	3.65	276.7	0.127	0.03316	0.00104
6.19763	3.83	290.4	0.134	0.02362	0.00111
6.49076	4.01	304.2	0.130	0.02395	0.00107
6.78389	4.19	317.9	0.144	0.02479	0.00118
7.07703	4.37	331.7	0.130	0.02472	0.00107
7.37016	4.55	345.4	0.128	0.02330	0.00105
7.66329	4.73	359.1	0.127	0.02305	0.00104
7.95642	4.91	372.9	0.118	0.02220	0.00098
8.50081	5.25	398.4	0.126	0.04101	0.00103
9.00332	5.56	421.9	0.108	0.03618	0.00089
9.96646	6.15	467.1	0.107	0.06381	0.00088
10.97148	6.77	514.2	0.096	0.06312	0.00079
12.93965	7.99	606.4	0.070	0.10108	0.00058
16.16409	9.98	757.5	0.049	0.11879	0.00041
17.71350	10.94	830.1	0.045	0.04528	0.00037
19.80730	12.23	928.2	0.033	0.05074	0.00027

**Datos de elusión de Atrazina en la columna intacta 7 del Vertisol 90-105 cm<sup>13</sup>**

Humedad gravimétrica =	0.259	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.358	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	126.0	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.381	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.0	ml	Flujo aplicado =	0.088	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	113.64	min	Volumen de poro =	344.4	ml
Masa aplicada =	1.260	mg	Tiempo de Poro =	3913.6	min
Duración del monolito =	24.22	días	q Darcy =	0.00155	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.00433	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.02904	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.12	0.04	7.83	1.08		0.008598
0.36	0.12	23.46	0.96	0.084	0.007606
0.64	0.22	41.78	0.63	0.077	0.004960
0.87	0.30	57.05	0.54	0.047	0.004299
1.22	0.42	79.47	0.38	0.054	0.002976
1.45	0.50	94.74	0.25	0.025	0.001984
2.08	0.72	135.98	0.21	0.050	0.001653
2.65	0.91	172.63	0.17	0.036	0.001323
2.95	1.02	192.48	0.17	0.017	0.001323
3.23	1.11	210.81	0.13	0.014	0.000992
3.58	1.23	233.64	0.13	0.015	0.000992
4.13	1.42	269.53	0.08	0.020	0.000661
4.40	1.52	287.18	0.08	0.008	0.000661
5.56	1.92	362.90	0.07	0.031	0.000551
6.40	2.21	417.68	0.05	0.018	0.000418
7.18	2.47	468.31	0.04	0.012	0.000322
8.91	3.07	581.36	0.04	0.024	0.000324
9.79	3.37	638.41	0.04	0.012	0.000313

<sup>13</sup> Datos facilitados por el Ing. Juan Hernández Vargas.

**Datos de elusión de Atrazina en la columna intacta 8 del Vertisol 90-105 cm<sup>14</sup>**

Humedad gravimétrica =	0.259 g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.357 cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	59.3 mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.381	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.0 ml	Flujo aplicado =	0.168	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	59.52 min	Volumen de poro =	304.14	ml
Masa aplicada =	0.593 mg	Tiempo de Poro =	1810.3	min
Duración del monolito =	7.10 días	q Darcy =	0.00296	cm min <sup>-1</sup>
		v =	0.00828	cm min <sup>-1</sup>
		Duración pulso =	0.03288	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.45	0.14	13.58	0.581		0.00979
0.56	0.17	17.04	0.356	0.016	0.00600
0.68	0.21	20.66	0.333	0.013	0.00562
1.09	0.33	32.99	0.279	0.038	0.00471
1.15	0.35	34.76	0.286	0.005	0.00482
1.24	0.38	37.40	0.240	0.007	0.00405
1.33	0.40	40.04	0.245	0.006	0.00413
1.41	0.43	42.69	0.235	0.006	0.00397
1.47	0.45	44.45	0.226	0.004	0.00382
1.74	0.53	52.38	0.226	0.018	0.00382
1.79	0.55	54.14	0.198	0.004	0.00334
2.06	0.63	62.07	0.196	0.016	0.00331
2.35	0.71	70.88	0.160	0.016	0.00270
2.52	0.77	76.17	0.154	0.008	0.00259
2.67	0.81	80.57	0.163	0.007	0.00275
2.85	0.87	85.86	0.148	0.008	0.00250
2.93	0.89	88.51	0.143	0.004	0.00241
2.99	0.91	90.27	0.145	0.003	0.00245
3.66	1.11	110.53	0.122	0.027	0.00206
4.34	1.32	130.80	0.109	0.024	0.00184
5.01	1.52	151.07	0.079	0.019	0.00134
5.65	1.72	170.45	0.078	0.015	0.00132
6.32	1.92	190.72	0.075	0.016	0.00127

<sup>14</sup> Datos facilitados por el Ing. Juan Hernández Vargas.

**Datos de elusión de Atrazina en la columna intacta 9 del Vertisol 90-105 cm<sup>15</sup>**

Humedad gravimétrica =	0.180	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.249	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	86.44	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.3810	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10.0	ml	Flujo aplicado =	0.06106	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	163.77	min	Volumen de poro =	218.40	ml
Masa aplicada =	0.864	mg	Tiempo de Poro =	3576.8	min
Duración del monolito =	12.32	días	q Darcy =	0.00108	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.00433	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.04579	

---

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
2.03	0.44	121.08	0.042		0.000483
2.17	0.47	129.28	0.097	0.002	0.001124
2.64	0.58	157.56	0.957	0.055	0.011076
2.81	0.61	167.40	0.969	0.035	0.011205
3.00	0.66	178.88	0.930	0.040	0.010763
3.22	0.70	191.79	0.805	0.041	0.009315
3.38	0.74	201.42	0.691	0.026	0.007992
3.59	0.78	213.72	0.605	0.029	0.007001
3.79	0.83	226.01	0.540	0.026	0.006249
4.00	0.87	238.31	0.500	0.023	0.005784
4.39	0.96	261.88	0.439	0.041	0.005075
4.60	1.00	274.18	0.382	0.018	0.004421
4.82	1.05	287.50	0.314	0.017	0.003638
4.96	1.08	295.70	0.239	0.008	0.002770

<sup>15</sup> Datos facilitados por el Ing. Juan Hernández Vargas.

**Datos de elusión de Atrazina en la columna intacta 10 del Vertisol 90-105 cm**

Humedad gravimétrica =	0.29	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.41	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	58	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.41	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10	ml	Flujo aplicado =	0.32	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	31.53	min	Volumen de poro =	349.03	ml
Masa aplicada =	0.580	mg	Tiempo de Poro =	1100.6	min
Duración del monolito =	4.89	días	q Darcy =	0.00559	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.01363	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.02865	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.15	0.05	2.67	0		0.00000
0.17	0.06	3.08	0.03	0.00011	0.00047
0.19	0.07	3.50	0.14	0.00067	0.00246
0.21	0.07	3.92	0.43	0.00227	0.00739
0.24	0.08	4.33	0.84	0.00503	0.01451
0.30	0.11	5.58	1.07	0.02270	0.01840
0.35	0.12	6.42	1.04	0.01667	0.01786
0.40	0.14	7.25	1.00	0.01616	0.01728
0.44	0.15	8.08	0.97	0.01567	0.01679
0.49	0.17	8.92	0.91	0.01497	0.01576
0.71	0.25	13.08	0.66	0.06260	0.01146
0.94	0.33	17.25	0.50	0.04603	0.00856
1.17	0.41	21.42	0.39	0.03507	0.00669
1.39	0.49	25.58	0.32	0.02813	0.00555
1.62	0.57	29.75	0.28	0.02379	0.00480
2.08	0.72	38.08	0.23	0.04023	0.00395
2.53	0.88	46.42	0.22	0.03552	0.00378
2.98	1.04	54.75	0.16	0.02981	0.00270
3.44	1.20	63.08	0.14	0.02358	0.00243
4.12	1.44	75.58	0.07	0.02460	0.00114
4.80	1.68	88.08	0.05	0.01345	0.00081
5.71	1.99	104.75	0.03	0.01298	0.00060
6.39	2.23	117.25	0.05	0.01058	0.00093

**Datos de elusión de Atrazina en la columna intacta 11 del Vertisol 90-105 cm**

Humedad gravimétrica =	0.26	g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5	cm
Humedad volumétrica =	0.37	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15	cm
Concentración aplicada =	32.0	mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.396	g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	10	ml	Flujo aplicado =	0.09	ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	107.72	min	Volumen de poro =	315.20	ml
Masa aplicada =	0.32	mg	Tiempo de Poro =	3395.5	min
Duración del monolito =	13.04	días	q Darcy =	0.00164	cm min <sup>-1</sup>
			v =	0.00442	cm min <sup>-1</sup>
			Duración pulso =	0.03173	

Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.05	0.015	2.63	0		0
0.05	0.017	3.01	0.018	0.000	0.00057
0.13	0.04	7.51	0.098	0.001	0.00307
0.29	0.09	16.53	0.183	0.007	0.00573
0.43	0.13	24.24	0.277	0.010	0.00866
0.85	0.27	48.28	0.312	0.039	0.00974
0.93	0.29	52.79	0.334	0.008	0.01044
1.34	0.42	75.58	0.391	0.046	0.01223
1.44	0.45	81.22	0.385	0.012	0.01204
1.54	0.48	86.94	0.420	0.013	0.01311
1.64	0.52	92.58	0.430	0.013	0.01343
2.06	0.65	116.33	0.289	0.048	0.00903
2.45	0.77	138.72	0.266	0.035	0.00832
2.63	0.83	148.87	0.147	0.012	0.00461
3.04	0.96	172.23	0.128	0.018	0.00402
3.46	1.09	195.82	0.086	0.014	0.00267
4.06	1.28	229.63	0.086	0.016	0.00270
4.51	1.42	255.03	0.107	0.014	0.00334
4.61	1.45	260.72	0.108	0.003	0.00338
4.73	1.49	267.48	0.045	0.003	0.00140
4.81	1.51	271.99	0.028	0.001	0.00088
4.88	1.54	276.05	0.029	0.001	0.00092
5.05	1.59	285.86	0.056	0.002	0.00174
5.21	1.64	294.88	0.039	0.002	0.00122
5.29	1.67	299.38	0.055	0.001	0.00172
5.53	1.74	312.91	0.026	0.003	0.00080

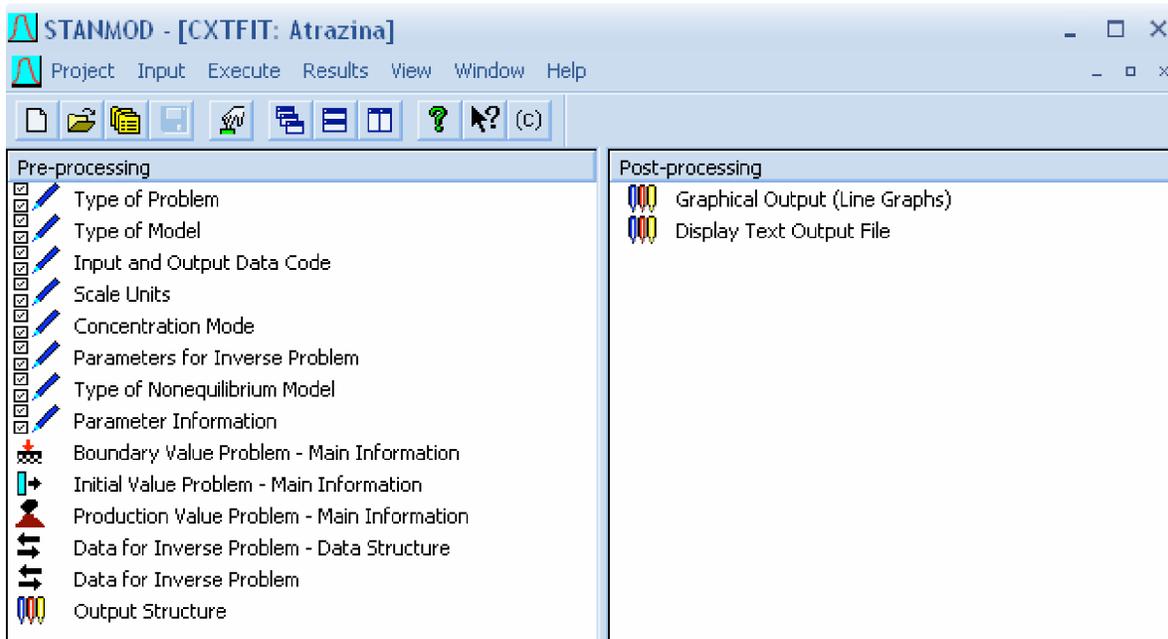
**Datos de elusión de Atrazina en la columna intacta 12 del Vertisol 90-105 cm**

Humedad gravimétrica =	0.32 g g <sup>-1</sup>	Diámetro =	8.5 cm
Humedad volumétrica =	0.44 cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Longitud =	15 cm
Concentración aplicada =	126.0 mg l <sup>-1</sup>	Densidad aparente =	1.34506462 g cm <sup>-3</sup>
Volumen aplicado =	11.1 ml	Flujo aplicado =	0.32 ml min <sup>-1</sup>
Tiempo de aplicación =	34.80 min	Volumen de poro =	371.32 ml
Masa aplicada =	1.3986 mg	Tiempo de Poro =	1164.0 min
Duración del monolito =	3.89 días	q Darcy =	0.00562 cm min <sup>-1</sup>
		v =	0.01289 cm min <sup>-1</sup>
		Duración pulso =	0.02989

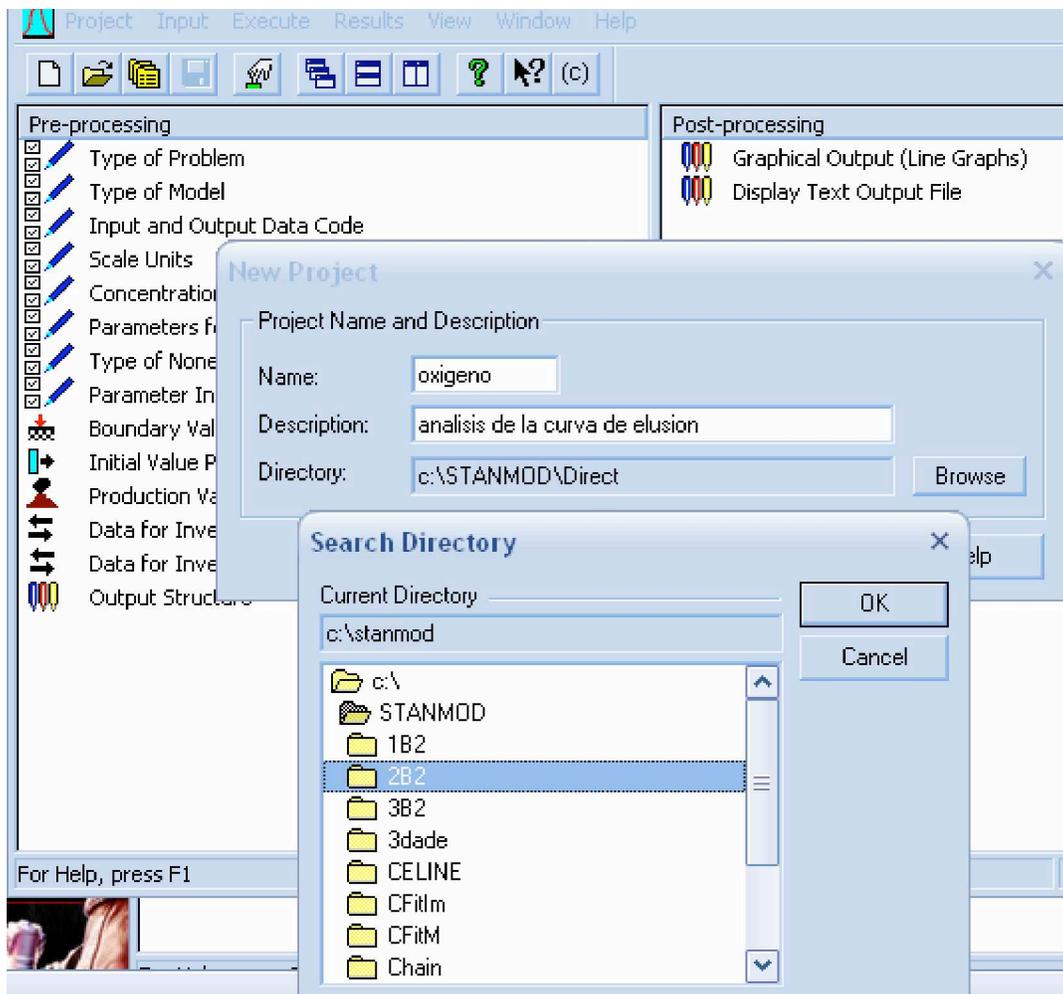
Vp adimensional	V (litros) lixiviado	Tp (Horas)	Concentración en lixiviado (mg l <sup>-1</sup> )	Masa (mg) lixiviada	C/C <sub>0</sub>
0.11	0.04	2.13	0.000		
0.14	0.05	2.72	0.050	0.00028	0.00040
0.16	0.06	3.10	0.107	0.00058	0.00085
0.18	0.07	3.48	0.106	0.00078	0.00084
0.20	0.07	3.87	0.223	0.00121	0.00177
0.22	0.08	4.25	0.257	0.00176	0.00204
0.24	0.09	4.63	0.447	0.00258	0.00355
0.28	0.10	5.40	0.623	0.00785	0.00495
0.32	0.12	6.17	0.613	0.00907	0.00487
0.36	0.13	6.93	0.701	0.00964	0.00557
0.40	0.15	7.70	0.727	0.01048	0.00577
0.44	0.16	8.47	0.994	0.01263	0.00789
0.57	0.21	11.15	1.248	0.05757	0.00990
0.67	0.25	13.07	1.436	0.04923	0.01140
0.71	0.26	13.83	1.553	0.02193	0.01232
0.87	0.32	16.90	1.693	0.09526	0.01344
1.05	0.39	20.35	1.792	0.11505	0.01422
1.25	0.46	24.18	1.499	0.12072	0.01190
1.44	0.54	28.01	1.348	0.10445	0.01070
1.92	0.71	37.21	0.995	0.20623	0.00789
3.13	1.16	60.68	0.340	0.29966	0.00270
3.86	1.43	74.89	0.198	0.07321	0.00157
4.81	1.79	93.29	0.123	0.05662	0.00098

## ANEXO 2. Tutorial para el uso del programa CXTFIT 2.1

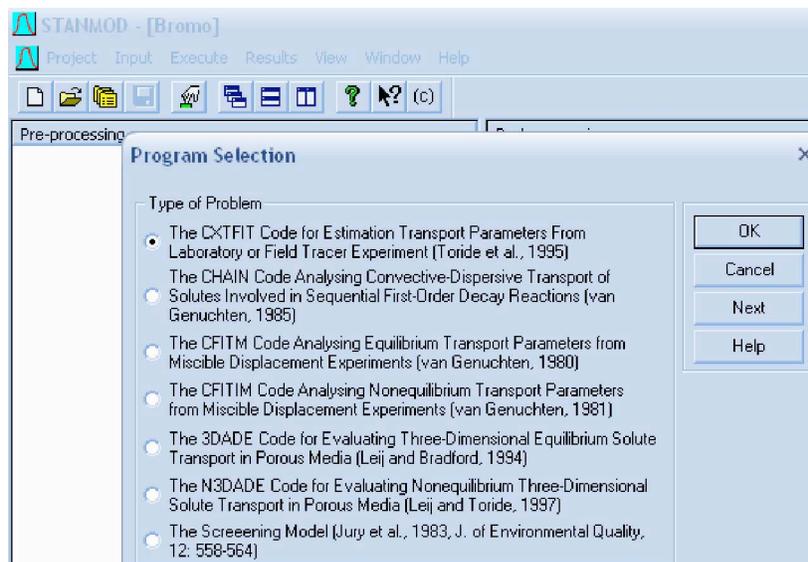
1. Este programa es gratuito y el archivo ejecutable puede descargarlo del Internet utilizando para ello en el buscado la palabra STANMOD.
2. Los equipos de cómputo que procesan Windows 2000 y sus distintas versiones, son convenientes para manejar STANMOD. Proceda a cargar el programa en su computadora.
3. Una vez grabado, conviene que en C:\STANMOD\ abra una carpeta con un nombre que recuerde fácilmente. En esta carpeta grabará los distintos archivos que genere al correr CXTFIT 2.1.
4. Abrir el STANMOD. Cuando se iniciara el programa se abre una interfaz con dos recuadros inferiores en blanco. Una vez que ha sido utilizado el programa, en los recuadros aparece una lista de los distintos pasos utilizados en la última modelación. Esto es como se muestra a continuación:



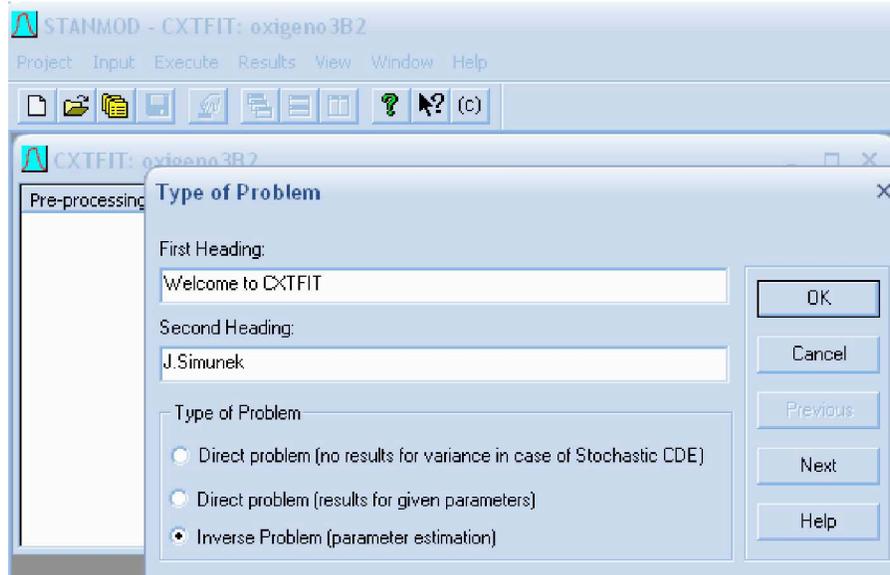
5. En el menú de *Project* seleccionar *New*. Si se quiere revisar el último proyecto basta con ver cualquiera de los pasos de la lista.
6. Para un nuevo proyecto, en el recuadro *New* del programa, poner el nombre del proyecto, diferenciando según el soluto que se analiza, describir lo que se hará y en *Browse* seleccionar la carpeta donde se guardarán los archivos respectivos al análisis que se realiza. Dar OK.



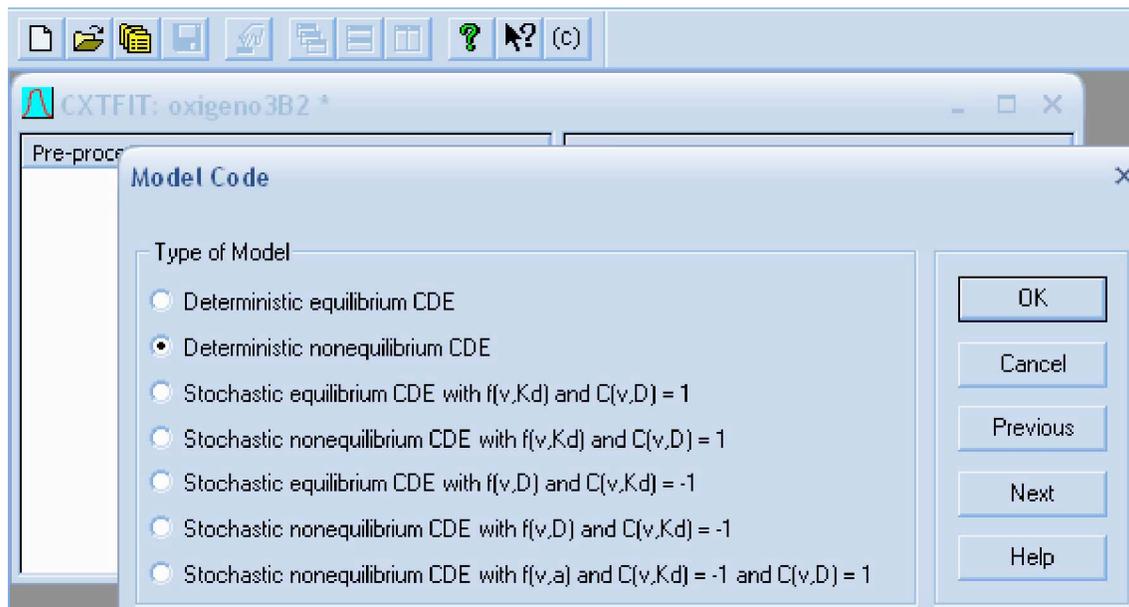
## 7. Seleccionar CXTFIT y seleccionar NEXT



8. Seleccionar Inverse Problem, entonces NEXT

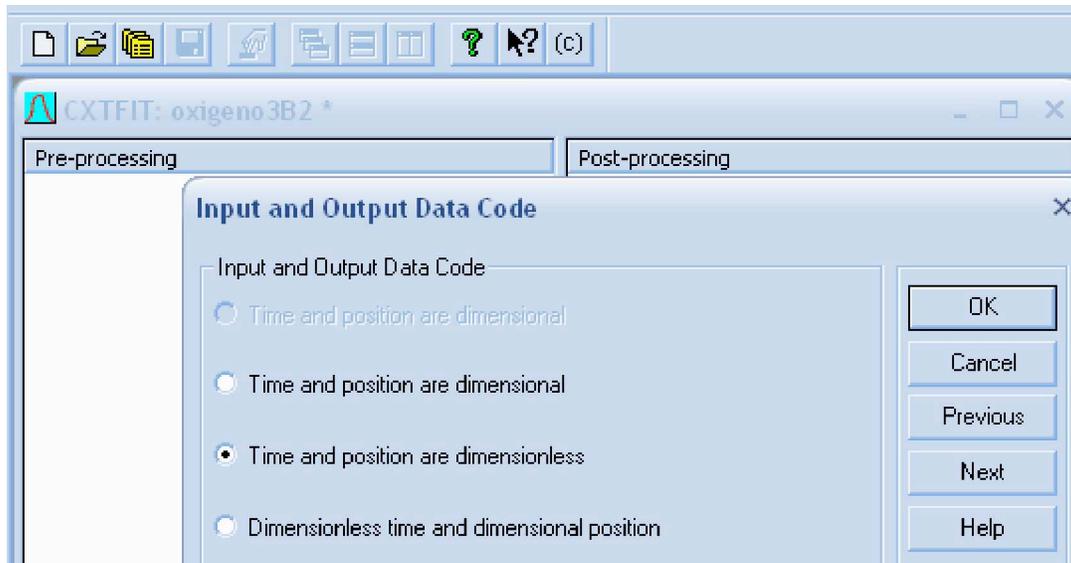


9. Probar el primer modelo, que es más simple (menos parámetros) CDE en equilibrio, sino funciona, probar el segundo que es el mismo modelo pero en no equilibrio.

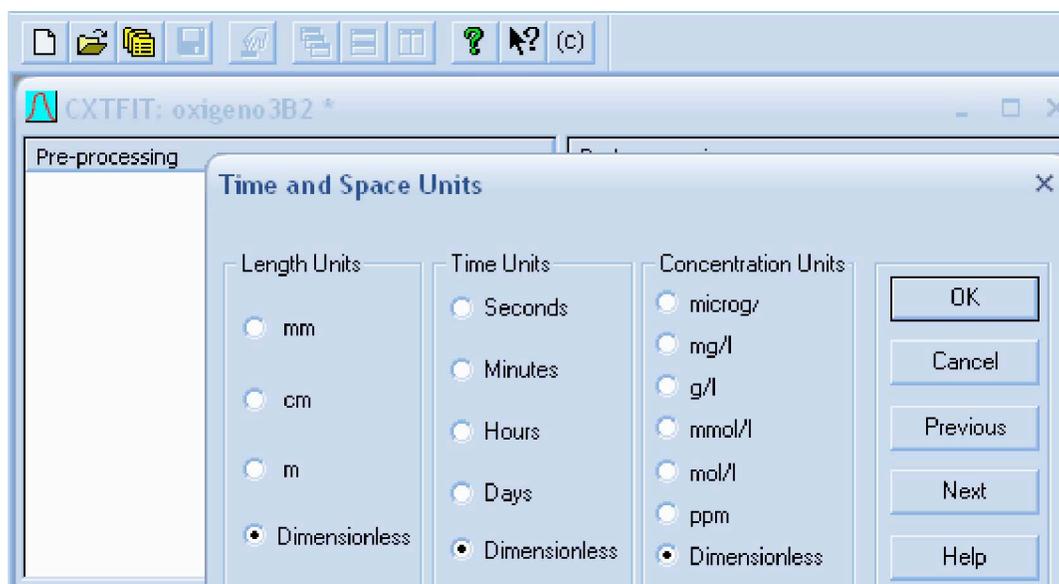


En este caso, se considera que hay flujo preferencial, y se escoge el modelo 2 (deterministic nonequilibrium CDE). Seleccionar NEXT.

En el siguiente menú, seleccionar la opción Time and position are dimensionless (que hace referencia al tiempo y la posición adimensionales). La posición hace referencia al punto de análisis, que en nuestro caso es la salida de la columna.

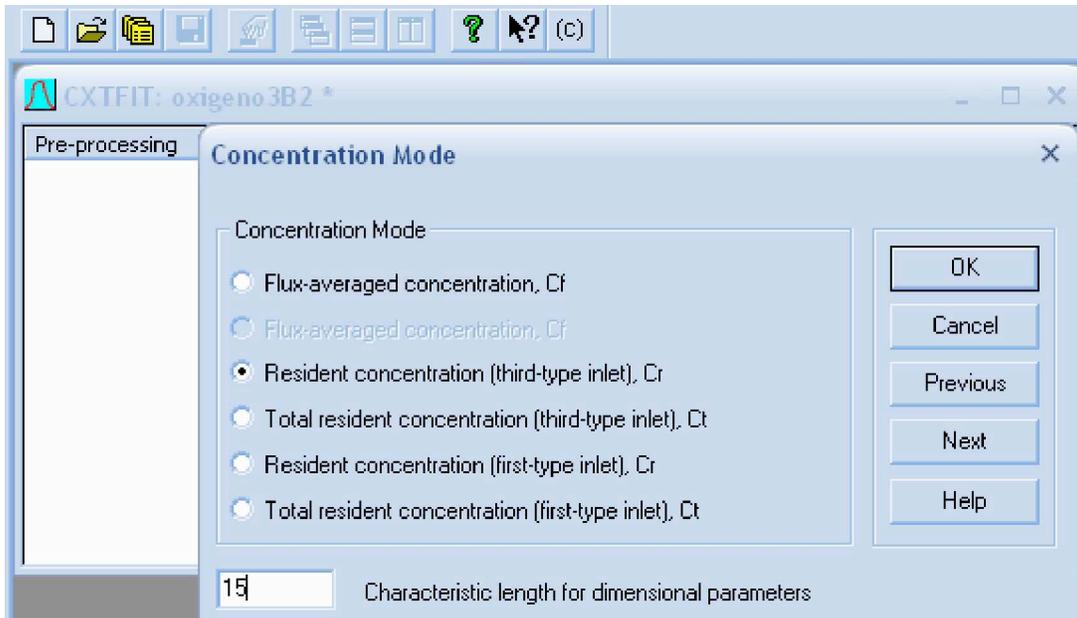


10. El siguiente menú se especifica las dimensionales y se incluye la concentración.

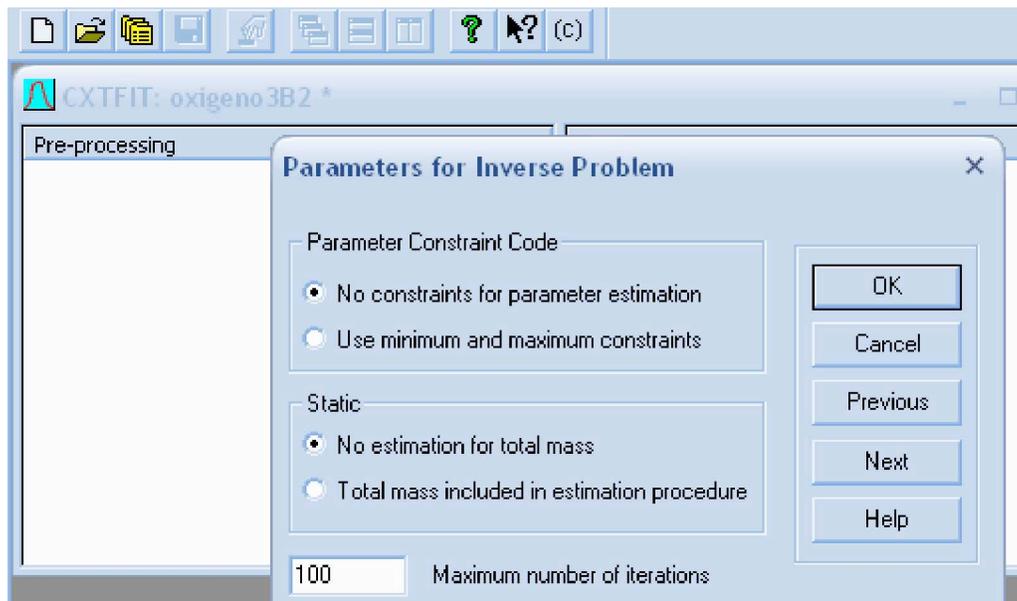


Seleccionar Dimensionless y NEXT

11. En el siguiente recuadro, se elige la opción que hace referencia a la condición límite o de frontera en que se aplica el soluto y la condición a la salida.



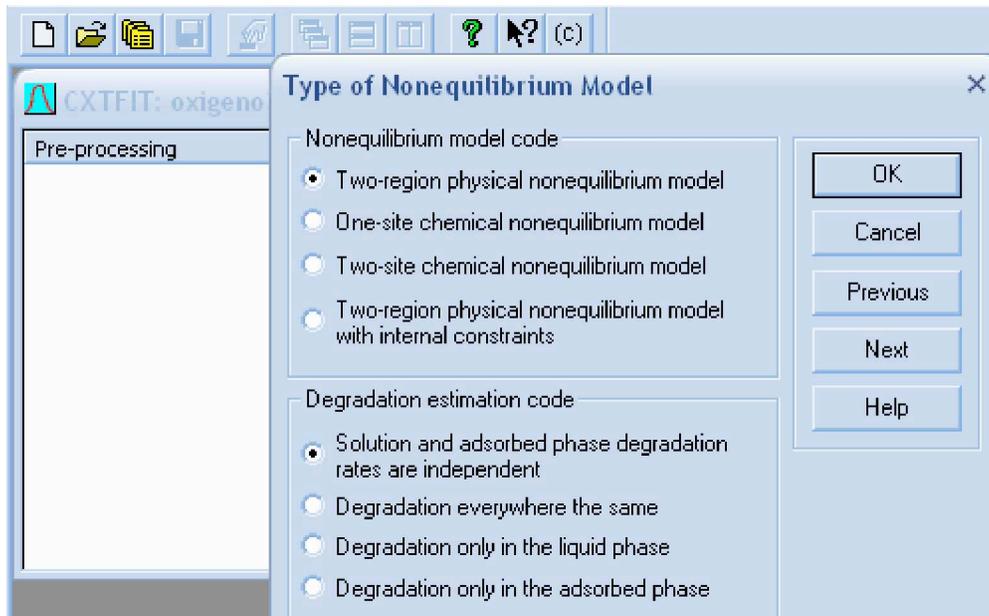
12. En el siguiente recuadro, se eligen las condiciones en que trabajará el modelo para la estimación de los parámetros



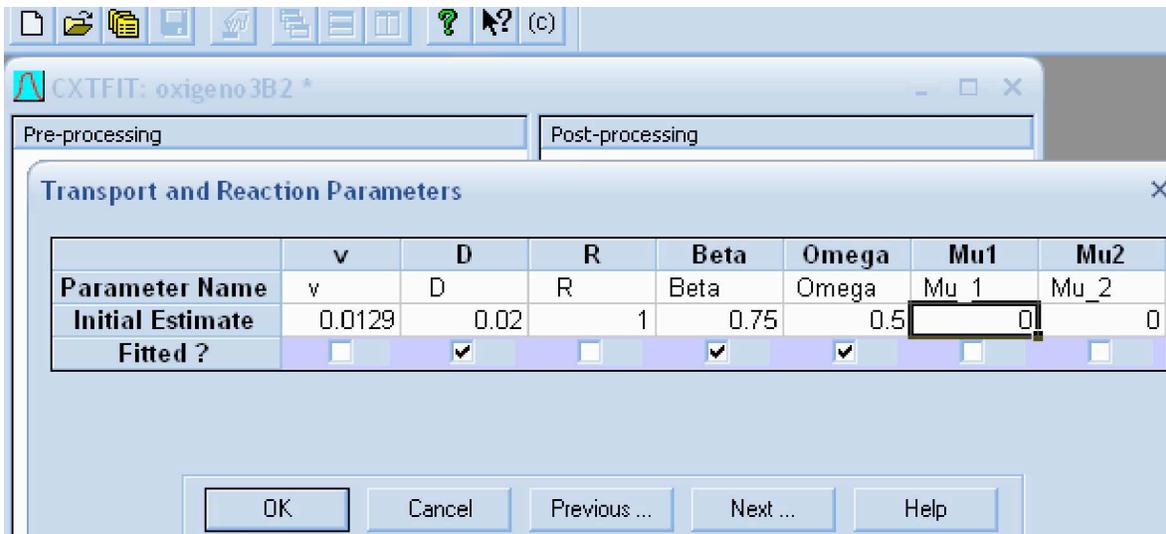
13. El siguiente paso es elegir el modelo más adecuado al movimiento del soluto en el suelo

Two region physical (no equilibrio físico, hay una región de agua móvil y una región de agua inmóvil, hay flujo preferencial) and Two site chemical (no equilibrio químico, hay un sitio de adsorción instantánea y un sitio con adsorción con cinética, es decir que depende del tiempo),

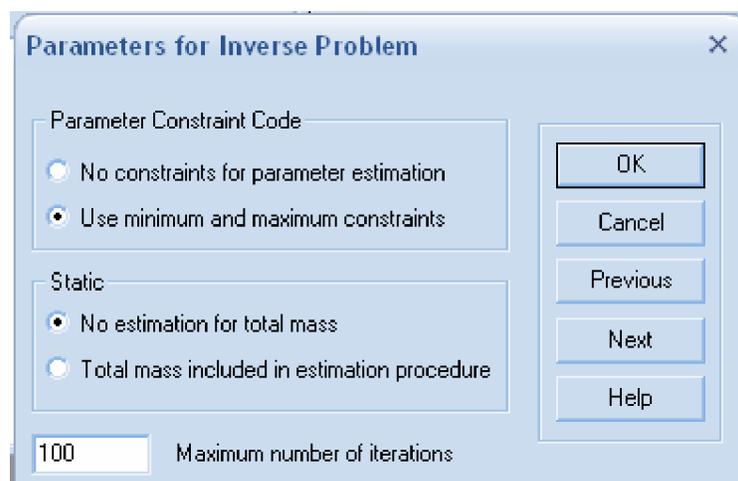
One site chemical no hay adsorción instantánea, solo adsorción cinética (la adsorción depende del tiempo)



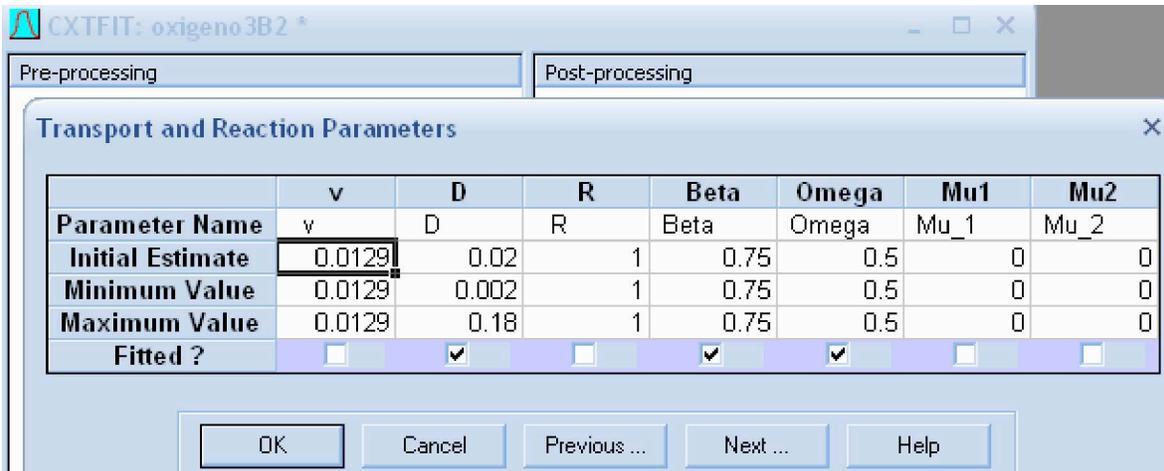
14. El siguiente paso es decirle al modelo algunos parámetros conocidos o que se estiman inicialmente. En este paso se le dice al modelo también que parámetros se deben ajustar. Para nuestro caso estos parámetros son la Dispersividad ( $D$ ), Beta (relación entre el agua móvil y el agua total) y Omega ( $\alpha L / \theta v$ ).  $A$  = coeficiente de transferencia de primer orden que gobierna la tasa de intercambio de soluto entre la fase móvil y la fase inmóvil, su unidad dimensional es el inverso del tiempo que se toma para intercambiar entre dichas fases)



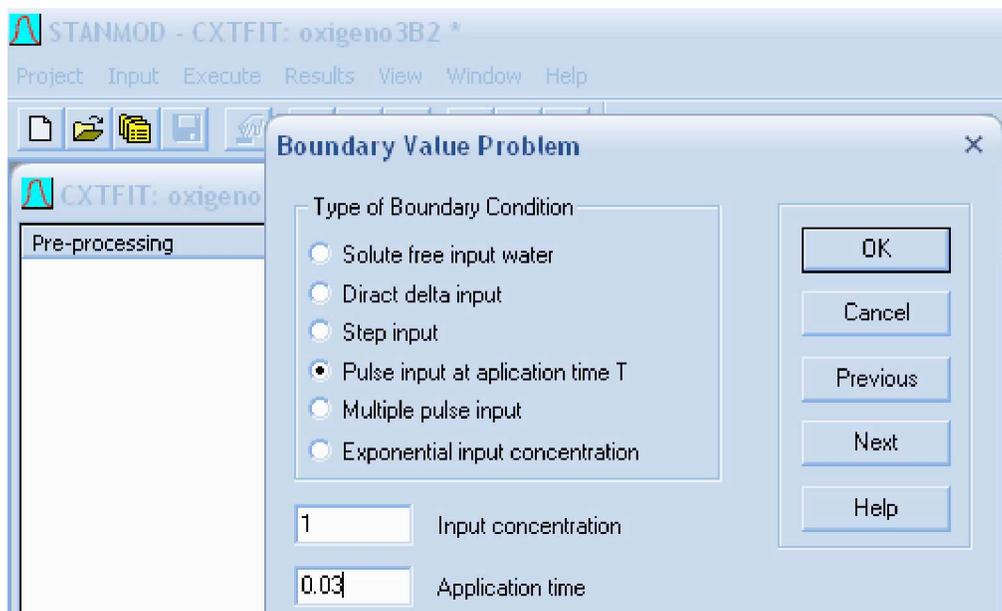
Si cuando se corre el modelo, los valores para D, Beta y Omega son demasiado inesperados, se establecen límites para la Dispersividad, lo cual se hace en el recuadro de *Parámetros del problema inverso*.



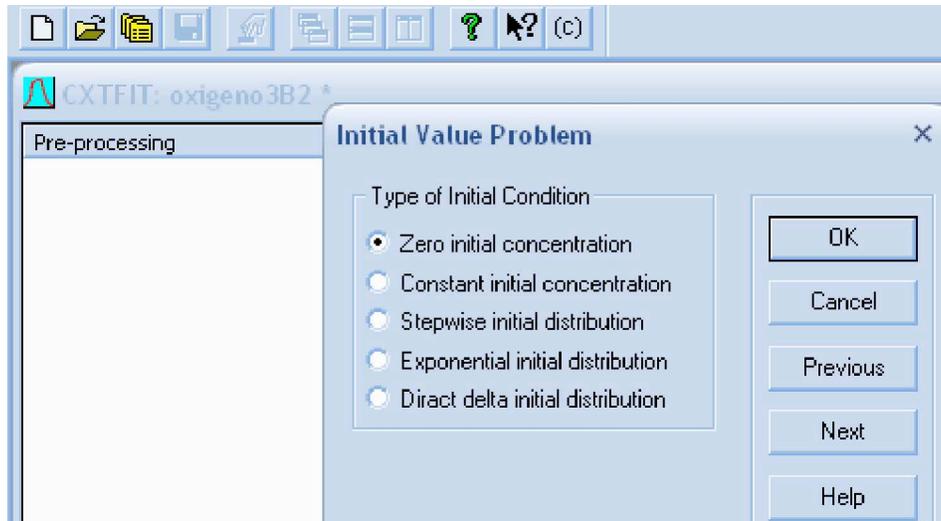
Entonces se establecer los límites máximos y mínimos que se esperarían. Como no existe una solución única, para distintos valores de Dispersión (D) pueden haber distintos valores de Beta y Omega. Como la Dispersión es más cambiante, para hacer una prueba los valores límites de Beta y Omega pueden ser los mismos. Se elige NEXT.



15. Ahora se elige la forma en que se aplicó el soluto, en este caso fue un pulso durante un tiempo de aplicación. La concentración de entrada es 1 como fracción total. En el caso del tiempo es una fracción que relaciona el tiempo que duró la aplicación del volumen del pulso respecto al tiempo que tarda 1 volumen de poro. Se elige NEXT.

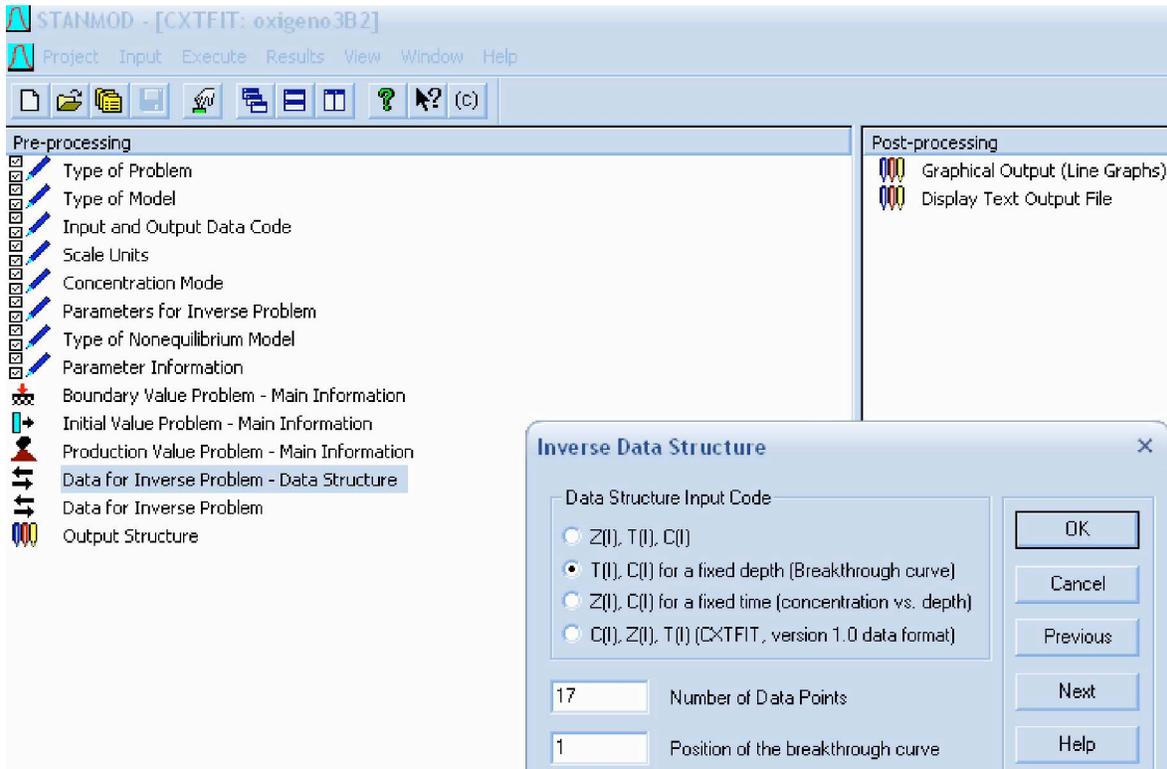


16. En el siguiente recuadro se fija el tipo de condición inicial



17. Producción inicial cero

18. Se le dice al modelo la estructura de datos, en este caso es problema inverso y se tiene una curva de elusión. Se fija el número de datos con los que se alimentara el modelo y la posición de la curva de elusión es 1 como fracción total.



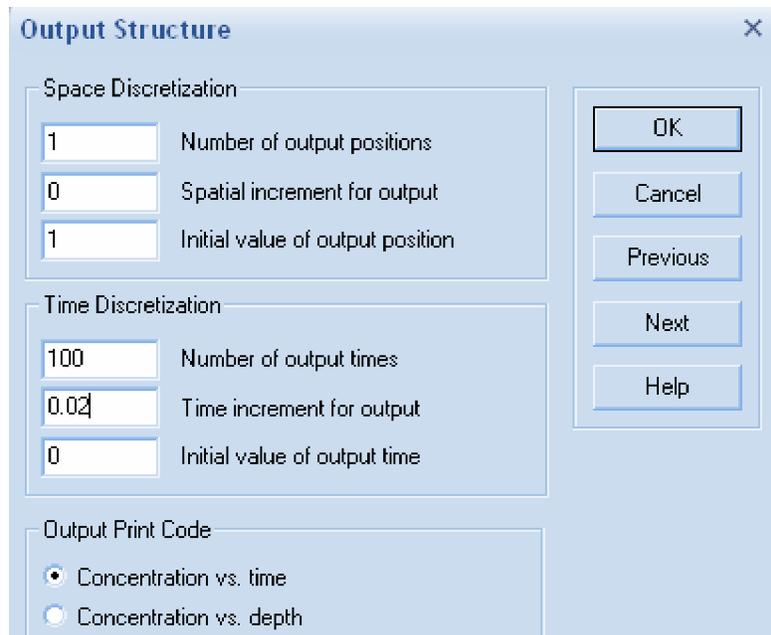
19. Se introducen los datos adimensionales de tiempo y concentración.

	Time	Concentration
1	0.06	0
2	0.08	0.003
3	0.17	0.006
4	0.25	0.01
5	0.31	0.015
6	0.39	0.021
7	0.43	0.024
8	0.47	0.027
9	0.52	0.029
10	0.54	0.03
11	0.6	0.031

20. Se define la estructura de salida de datos. En la discretización del espacio, el número de salidas es una (referido al extremo inferior de la columna). No hay incremento del espacio, y el valor inicial de la posición de salida se considera 1.

El número de tiempos de salida es la cantidad de puntos sobre el eje del tiempo sobre el cual el modelo estimará un valor de concentración. Esto servirá para dibujar la curva. El incremento de tiempo para la salida depende del número de volúmenes de poro si es que se tiene una curva de elusión experimental completa, si esta curva esta incompleta se puede decir al modelo un número de volúmenes de poro mayor en el cual se estima que se ha completa la curva. El incremento de tiempo para la salida tiene que ser una fracción del número de puntos definido previamente y que corresponde al número de volúmenes de poro de la curva de elusión.

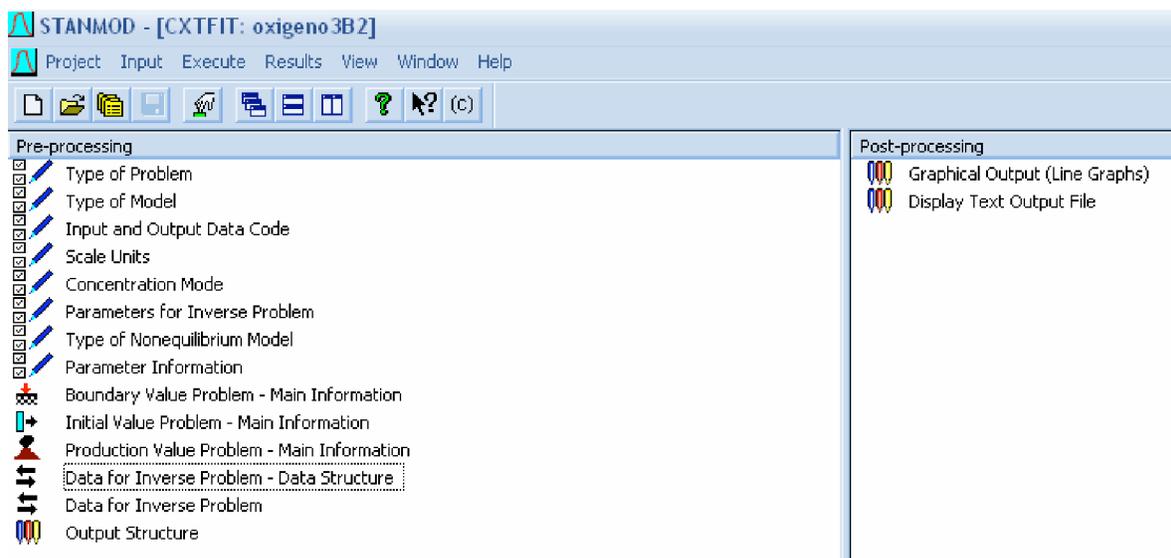
El valor inicial del tiempo de salida es 0.



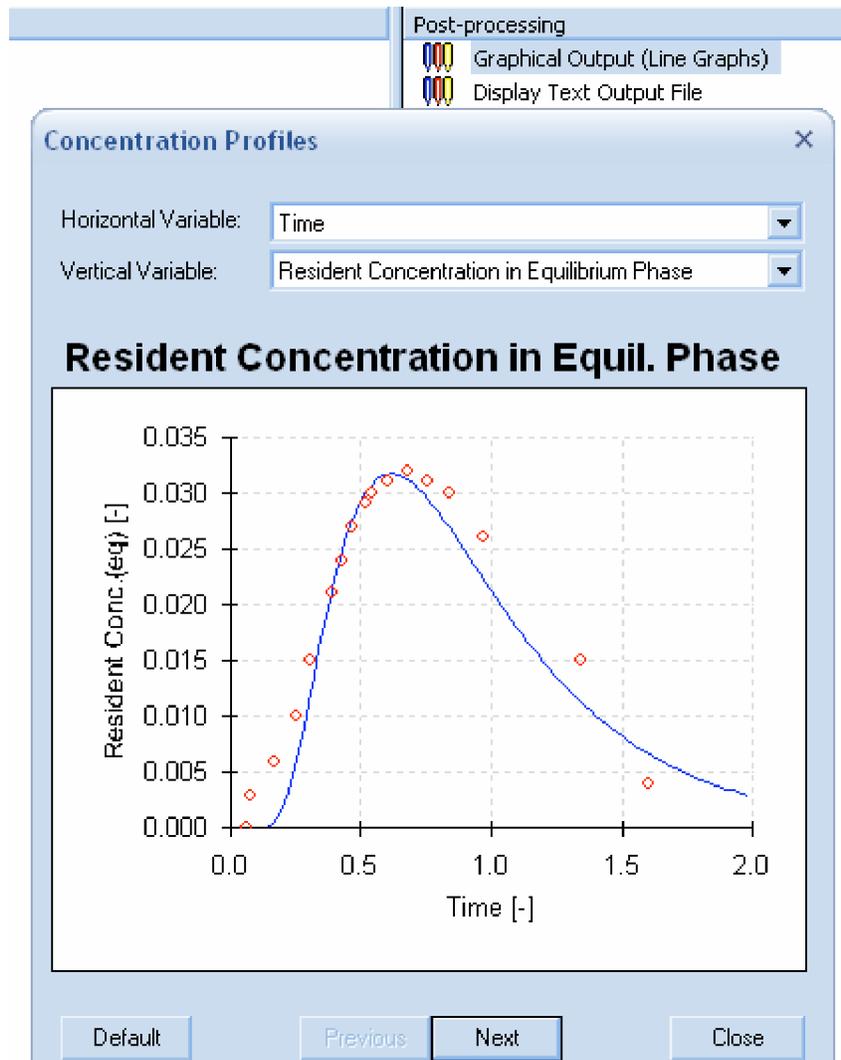
21. Se da OK para correr la aplicación en FORTRAN

22. Se da ACEPTAR para que salve los archivos de salida.

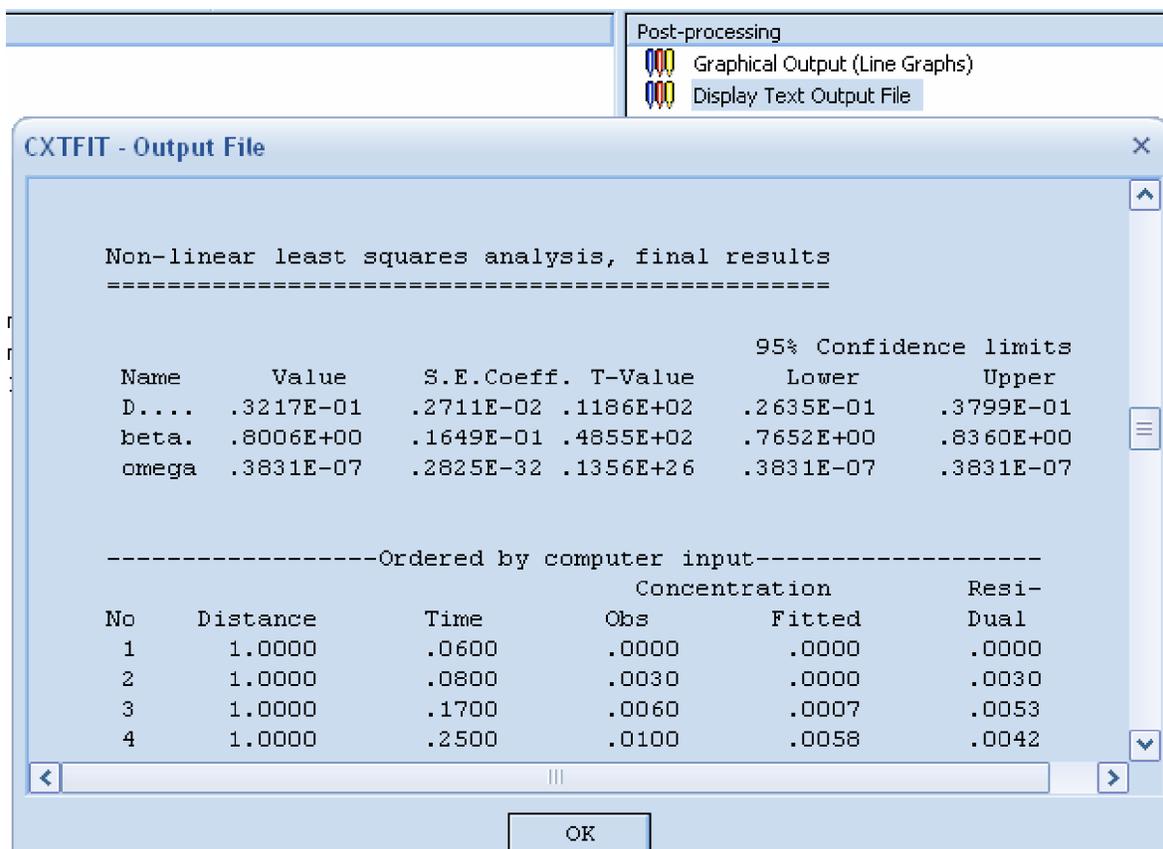
23. Aparece una pantalla con los datos corridos y se da ENTER para continuar. Entonces aparece la siguiente interfase donde en el recuadro de la derecha aparecen los resultados de la modelación.



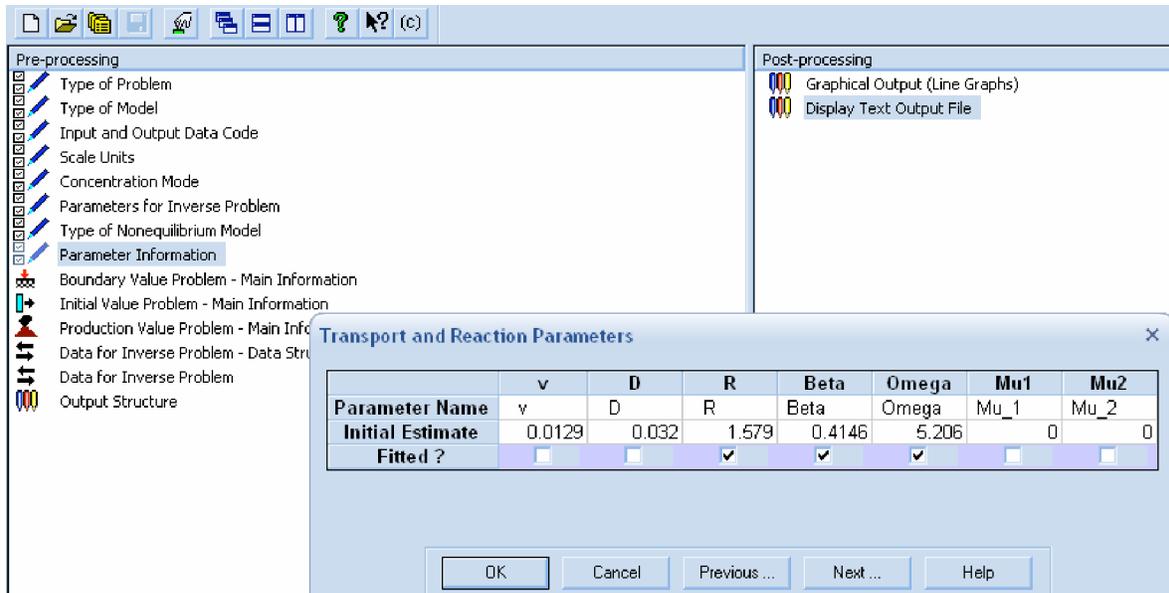
24. Para ver la curva modelada, se elige la opción Graphical Output (Line Graphs), el resultado se muestra a continuación.



25. Para ver todo el análisis de datos, se elige la opción Display Text Output File. Este archivo puede abrirse también en EXCEL.



26. La Dispersividad se calcula mediante la relación  $D/v$ . En este caso  $0.032/0.00129 = 2.48$
27. El valor de la Dispersión que se obtiene en el análisis del  $^{18}\text{O}$  se utiliza para alimentar los parámetros del análisis de atrazina en el mismo modelo. En el caso del Retardo, se utiliza el valor obtenido para la atrazina con el método de momentos. En este caso se pide al modelo estimar los parámetros de R, Beta ( $\beta$ ) y Omega ( $\omega$ ).



28. Se alimentan los demás recuadros con la información referida a los datos de la curva de elusión de Atrazina y se corre el modelo.
29. Se observa la gráfica para ver qué tanto se ajusta a los datos. Si no es convincente, entonces se despliega el archivo de texto y se toman los datos de  $R$ ,  $\beta$  y  $\omega$  estimados por el modelo. Se introducen estos datos a la interfase *Parameter Information* y nuevamente se corre el modelo.
30. Si el ajuste no es satisfactorio ( $R^2$ ), hay que revisar nuevamente los datos y cambiar los parámetros de información para ver como se ajusta el modelo a los datos.

### ANEXO 3. Relaciones entre algunas propiedades físicas del suelo

Masa del suelo seco =  $M_S$  (g)

Aquí se considera que el volumen del suelo seco igual al volumen del suelo saturado con agua

Masa del agua =  $M_a$  (g)

Volumen del suelo inalterado =  $V_S$  (cm<sup>3</sup>)

Volumen de partículas del suelo =  $V_p$  (cm<sup>3</sup>)

Volumen del agua =  $V_a$  (cm<sup>3</sup>)

Densidad del agua =  $\rho_a = 1$  g/cm<sup>3</sup>

Volumen del aire =  $V_{aire}$  (cm<sup>3</sup>)

Volumen total de poros =  $V_{por}$  (cm<sup>3</sup>)

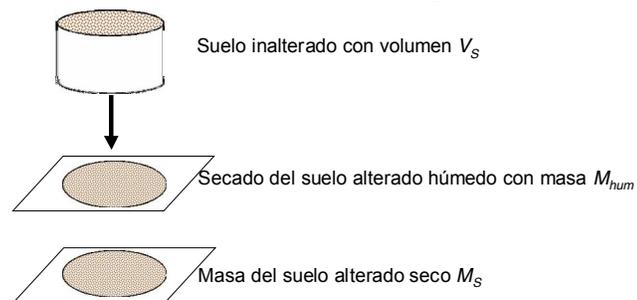
Densidad aparente del suelo =  $\rho_S$  (g/cm<sup>3</sup>)

$$\rho_S = \frac{M_S}{V_S}$$

Densidad real de partículas del suelo =  $\rho_p$  (g/cm<sup>3</sup>)

$$\rho_p = \frac{M_S}{V_p} = 2.5 \text{ a } 2.75 \text{ g/cm}^3 \text{ para las partículas minerales y}$$

$$1.2 \text{ a } 1.8 \text{ g/cm}^3 \text{ para partículas orgánicas}$$



$$\text{La humedad volumétrica } \theta_v = (M_{hum} - M_S) / \rho_a / V_S \text{ (cm}^3/\text{cm}^3)$$

Volumen del suelo (cm<sup>3</sup>):

$$V_S = \frac{M_S}{\rho_S}$$

Volumen de las partículas del suelo (cm<sup>3</sup>):

$$V_p = \frac{M_S}{\rho_p}$$

Volumen total de poros  $V_{por}$  (cm<sup>3</sup>):

$$V_{por} = V_S - V_p$$

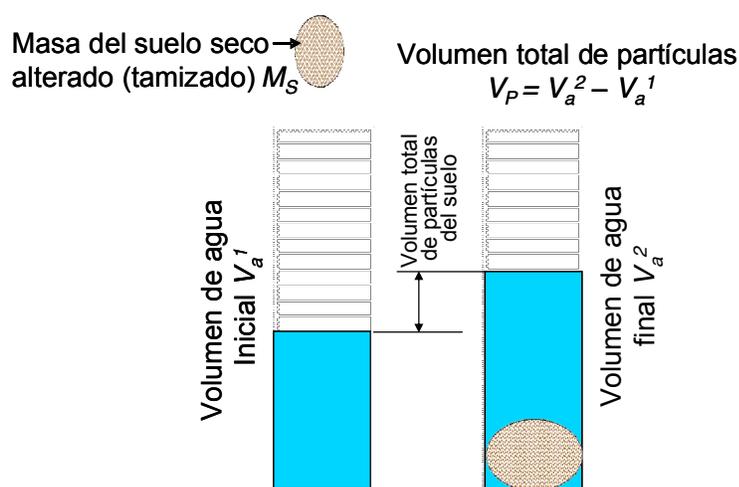
Porosidad total  $\sigma$  (cm<sup>3</sup>):

$$\sigma = \frac{V_{por}}{V_S} = \frac{V_S}{V_S} - \frac{V_p}{V_S} = 1 - \frac{\left(\frac{M_S}{\rho_p}\right)}{\left(\frac{M_S}{\rho_S}\right)} = 1 - \frac{\rho_S}{\rho_p}$$

Humedad gravimétrica  $\theta_g$  (g de agua/g de suelo seco):

$$\theta_g = \frac{M_a}{M_S}$$

Humedad volumétrica  $\theta_v$  (cm<sup>3</sup> de agua/cm<sup>3</sup> de suelo inalterado):



$$\theta_v = \frac{V_a}{V_s} = \frac{\left(\frac{M_a}{\rho_a}\right)}{\left(\frac{M_s}{\rho_s}\right)} = \frac{M_a \rho_s}{M_s \rho_a} = \theta_g \frac{\rho_s}{\rho_a}$$

Obviamente que siempre tenemos:

$$V_{por} = V_p + V_a + V_{aire}$$

Por esta razón:

$$\theta_v \leq \sigma$$

Considerando que en los poros del suelo saturado (casi saturado) casi siempre hay aire atrapado con la cantidad  $a_{atr} = 5$  a  $15\%$  del volumen de poros o hasta  $5\%$  o más del volumen del suelo, la humedad volumétrica a saturación  $\theta_{sat} = \sigma - a_{atr} < \sigma$

Las porosidades aproximadas de suelos dependen de su textura:

Textura	$\sigma$ (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )
Arena	0.3-0.4
Arcillo arenoso	0.4-0.5
Arcilla	0.5-0.6
Turbo	0.8-0.95

Aproximadamente  $\sigma \propto (1/d_p)$ , donde  $d_p$  es diámetro medio de las partículas