



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO®



Instituto Tecnológico de Toluca

**“EVALUACIÓN DE LA SORCIÓN DE ATRAZINA EN MUESTRAS DE SUELO
AGRÍCOLA TRATADAS Y SIN TRATAR”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA
EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PRESENTA:
ANADEL Y CUERVO PÉREZ
No. CONTROL:
D20280296**

**DIRECTORA DE TESIS:
DRA. MARIA DEL CARMEN DÍAZ NAVA**

**CODIRECTOR DE TESIS:
DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS**




METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, NOVIEMBRE DE 2023

RESUMEN

La atrazina es un herbicida ampliamente utilizado en México para la eliminación de malezas de hoja ancha en cultivos de caña de azúcar, maíz y sorgo, entre otros. El uso inadecuado presenta riesgos para el ambiente y la salud humana. Es considerada un fuerte contaminante debido a sus características fisicoquímicas. Los residuos de atrazina con el tiempo pueden generar riesgos de contaminación ambiental, ocasionando algunos problemas de salud. Es por ello que es necesario conocer los mecanismos de adsorción de la atrazina en los suelos. Por lo expuesto anteriormente el objetivo de este trabajo fue evaluar la sorción de atrazina en soluciones acuosas en contacto con muestras de suelos agrícolas tratados y sin tratar del Estado de México.

Se obtuvieron dos muestras de suelo agrícola provenientes del Estado de México, Metepec y Mexicaltzingo, se realizaron caracterizaciones físicas y químicas siguiendo la metodología que marca la NOM-021-RENACT-2000, para la separación de la fase inorgánica del suelo se eliminó la materia orgánica, posteriormente se realizaron las curvas de calibración de atrazina de la marca SIGMA ALDRICH y ANSA para la cuantificación por UPLC, para la evaluación de la retención de atrazina en las dos muestras de suelo se obtuvieron las cinéticas e isothermas de adsorción en el suelo completo, el suelo tratados, así como en suelo tratado y lavado.

Los resultados de la densidad real indican la presencia de yeso o de materia orgánica en las muestras. Los valores de densidad aparente fueron de 0.79 g/cm^3 (Metepec) y de 1.15 g/cm^3 (Mexicaltzingo). La porosidad de las muestras de suelo se encuentra en un intervalo de 40 a 60 %, lo que indica una porosidad de media a muy alta. Los valores de conductividad eléctrica fueron menores a 1 dS m^{-1} . Los resultados de los análisis de EDS y FTIR indican la presencia de arcillas en las muestras de suelo. En la cuantificación del Carbono Orgánico Total (COT) se observó que la muestra con mayor materia orgánica fue la de Metepec y seguida de la muestra de Mexicaltzingo. Las cinéticas se realizaron una $C_i = 1.2 \text{ mg/L}$ y tiempos de contacto de 0.5 a 18 h para ambas muestras de suelo (Metepec y Mexicaltzingo).

Las isotermas se realizaron a diferentes concentraciones (0.5 a 2.5 mg/L) a un tiempo de 24 h de contacto con los mismos materiales utilizados en la cinética.

Los resultados obtenidos indican las muestras de suelo completo presentaron una mayor % de remoción de atrazina (18 y 14 %) con respecto, a las muestras tratadas (7 y 8%) y lavadas (6 y 9 %), de Metepec y Mexicaltzingo, respectivamente, el sistema alcanza el equilibrio a partir de las 6 h de contacto. El modelo cinético que describe la adsorción de atrazina en las muestras de suelos evaluadas fue el de pseudo segundo orden (Ho-Mckay) lo que indica que predomina un mecanismo de quimisorción.

En las isotermas de adsorción la muestra de suelo de Metepec presentó una capacidad máxima de adsorción de $17.47 \pm 1.95 \text{ mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo}}$ y en la muestra de Mexicaltzingo de $15.07 \pm 0.28 \text{ mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo}}$ en suelo completos; en muestras tratadas y lavadas la capacidad máxima de remoción fue de $12.63 \pm 0.52 \text{ mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo}}$ y $11.80 \pm 0.72 \text{ mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo}}$ para Metepec y Mexicaltzingo, respectivamente.

Los resultados de los datos experimentales en las isotermas se ajustaron al modelo de Freundlich con un valor de $R^2=0.9350$ para Metepec y Mexicaltzingo de $R^2=0.9986$ en muestras de suelo completo, en muestras de suelo tratado y lavado fueron de $R^2=0.8398$ y $R^2=0.9910$, respectivamente, este modelo asume que la sorción de atrazina ocurre en una superficie heterogénea con la posibilidad de sorción de capas múltiples.

ABSTRACT

Atrazine is an herbicide widely used in Mexico for the elimination of broadleaf weeds in sugarcane, corn and sorghum crops, among others. Improper use presents risks to the environment and human health. It is considered a strong pollutant due to its physicochemical characteristics. Atrazine residues over time can generate risks of environmental contamination, causing some health problems. This is why it is necessary to know the adsorption mechanisms of atrazine in soils. Due to the above, the objective of this work was to evaluate the sorption of atrazine in aqueous solutions in contact with samples of treated and untreated agricultural soils from the State of Mexico.

Two samples of agricultural soil were obtained from the State of Mexico, Metepec and Mexicaltzingo, physical and chemical characterizations were carried out following the methodology established by NOM-021-RENACT-2000, for the separation of the inorganic phase of the soil, the matter was eliminated. organic, subsequently the atrazine calibration curves of the SIGMA ALDRICH and ANSA brand were carried out for quantification by UPLC, for the evaluation of atrazine retention in the two soil samples, the adsorption kinetics and isotherms in the complete soil were obtained, treated soil, as well as treated and washed soil.

The actual density results indicate the presence of gypsum or organic matter in the samples. The apparent density values were 0.79 g/cm^3 (Metepec) and 1.15 g/cm^3 (Mexicaltzingo). The porosity of the soil samples is in the range of 40 to 60%, indicating medium to very high porosity. The electrical conductivity values were less than 1 dSm^{-1} . The results of the EDS and FTIR analyzes indicate the presence of clays in the soil samples. In the quantification of Total Organic Carbon (TOC), it was observed that the sample with the highest organic matter was that of Metepec and followed by the Mexicaltzingo sample. The kinetics were carried out at $C_i = 1.2 \text{ mg/L}$ and contact times of 0.5 to 18 h for both soil samples (Metepec and Mexicaltzingo). The isotherms were carried out at different concentrations (0.5 to 2.5 mg/L) at a time of 24 h of contact with the same materials used in the kinetics.

In the adsorption isotherms, the Metepec soil sample presented a maximum adsorption capacity of 17.47 ± 1.95 mgatrazine/gsoil and in the Mexicaltzingo sample of 15.07 ± 0.28 mgatrazine/gsoil in complete soil; In treated and washed samples, the maximum removal capacity was 12.63 ± 0.52 mgatrazine/gsoil and 11.80 ± 0.72 mgatrazine/gsoil for Metepec and Mexicaltzingo, respectively.

The results obtained indicate that the complete soil samples presented a higher % removal of atrazine (18 and 14%) compared to the treated (7 and 8%) and washed (6 and 9%) samples, from Metepec and Mexicaltzingo. respectively, the system reaches equilibrium after 6 h of contact. The kinetic model that describes t^{IV} adsorption of atrazine in the soil samples evaluated was pseudo-second order (Ho-Mckay), which indicates that a chemisorption mechanism predominates.

ÍNDICE

1. FUNDAMENTOS.....	15
1.1 Producción agrícola.....	22
1.2 Herbicidas en México.....	24
1.3 Atrazina.....	25
1.4 Contaminación por atrazina.....	26
1.5 Suelo.....	28
1.5.1 Características físicas y químicas del suelo.....	29
1.6 Cromatografía de Líquidos Ultra Alta Resolución.....	32
1.7 Adsorción.....	34
1.7.1 Cinéticas de adsorción.....	35
1.7.2 Isotermas de adsorción.....	37
2. MÉTODO.....	40
2.1 Obtención de las muestras de suelo	41
2.2 Características físicas y químicas de los suelos.....	42
2.2.1 Medición de pH.....	42
2.2.2 Densidad real (DR).....	42
2.2.3 Densidad aparente (DA).....	43
2.2.4 Porosidad de suelo.....	43
2.2.5 Conductividad eléctrica.....	44
2.2.6 Análisis granulométrico.....	44
2.3 Separación de la fase inorgánica de las muestras de suelo.....	45
2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental por espectrometría de rayos x de energía dispersa (EDS).....	46
2.5 Difracción de rayos X (DRX).....	46
2.6 Espectroscopia de absorción infrarroja (FT-IR).....	47
2.7 Análisis termogravimétrico (TGA).....	47
2.8 Determinación del carbono orgánico total en suelos.....	47
2.9 Curva de calibración de atrazina.....	48
2.10 Cinéticas de adsorción de atrazina en muestras de suelo.....	49
2.11 Isotermas de adsorción de atrazina sorción de atrazina.....	49

3. RESULTADOS.....	50
3.1 Obtención de las muestras de suelo.....	50
3.2 Características físicas y químicas de los suelos.....	52
3.2.1 Medición de pH.....	52
3.3.2 Densidad real (DR).....	53
3.3.3 Densidad aparente (DA).....	54
3.3.4 Porosidad del suelo.....	54
3.3.5 Conductividad eléctrica (CE).....	55
3.3.6 Análisis granulométrico.....	56
3.3 Separación de la fase inorgánica de las muestras de suelo.....	59
3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental por espectrometría de rayos x de energía dispersa (EDS).....	62
3.5 Espectroscopia de absorción infrarroja (IF-TR).....	68
3.6 Difracción de rayos X (DRX).....	72
3.7 Análisis termogravimétrico (TGA).....	74
3.8 Determinación del carbono orgánico total en suelos.....	78
3.9 Curva de calibración de atrazina.....	80
3.10 Cinéticas de sorción de atrazina en muestras de suelo.....	82
3.11 Isoterma de sorción de atrazina en muestras de suelo.....	99
4. CONCLUSIONES.....	108
5. REFERENCIAS.....	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Superficie sembrada por cultivo.....	23
Figura 1.2 Estructura química de la atrazina (ATR) y sus principales productos de degradación (Mudhoo et al., 2011)..	27
Figura 1.3 Representación de un sistema UPLC.....	33
Figura 2.1 Etapas experimentales a desarrollar en este proyecto.....	40
Figura 2.2 Ubicación de la zona de muestreo de Mexicaltzingo y Metepec..	41
Figura 2.3 Ubicación geoespacial de la parcela de Mexicaltzingo.....	42
Figura 2.4 Tamices ordenados en forma descendente.....	45
Figura 3.1 Esquema de distribución en tresbolillo de los incrementos a tomar para la formación de una muestra compuesta.....	50
Figura 3.2 Muestra de suelo de Mexicaltzingo, Estado de México.....	51
Figura 3.3 Muestra de suelo tamizado de Metepec, Estado de México.....	51
Figura 3.4 Muestra de suelo tamizado de Mexicaltzingo, Estado de México..	51
Figura 3.5 Curva granulométrica por medio del tamizado del suelo de Metepec.....	56
Figura 3.6 Curva granulométrica por medio del tamizado del suelo de Mexicaltzingo.....	57
Figura 3.7 Tratamiento de la muestra de Metepec.....	59
Figura 3.8 Tratamiento de la muestra de Mexicaltzingo.....	59
Figura 3.9 Muestra de suelo de Metepec: a) tratada y b) tamizada malla No. 200.....	60
Figura 3.10 Muestra de suelo de Mexicaltzingo: a) tratada y b) tamizada malla No. 200.....	60
Figura 3.11 Muestra de suelo de Metepec tratada con peróxido de hidrógeno	61
Figura 3.12 Muestra de suelo de Mexicaltzingo tratada con peróxido de hidrógeno.....	61
Figura 3.13 Micrografía de la muestra de suelo de Metepec a) muestra completa b) tratada por el método de Jiménez y c) tratado con peróxido de hidrógeno.....	60

Figura 3.14 Micrografía de la muestra de suelo de Mexicaltzingo a) muestra completa y b) tratada por el método de Jiménez y c) tratada con peróxido de hidrógeno.....	64
Figura 3.15 Micrografía de la muestra de suelo de Metepec.....	65
Figura 3.16 Micrografía de la muestra de suelo de Mexicaltzingo.....	66
Figura 3.17 Espectro IR-TF de la muestra de suelo completo de Metepec y tratado con peróxido de hidrógeno.....	69
Figura 3.18 Espectro IR-TF de la muestra de suelo de Metepec tratado con peróxido de hidrógeno y lavado.....	69
Figura 3.19 Espectro IR-TF de la muestra de suelo completo de Mexicaltzingo y tratado con peróxido de hidrógeno.....	71
Figura 3.20 Espectro IR-TF de la muestra de suelo de Mexicaltzingo tratado con peróxido de hidrógeno.....	71
Figura 3.21 Difractograma de la muestra de suelo de Metepec: a) suelo completo y b) suelo tratado con peróxido de hidrógeno.....	72
Figura 3.22 Difractograma de la muestra de suelo de Mexicaltzingo: a) suelo completo y b) tratado con peróxido de hidrógeno.....	73
Figura 3.23 Termograma de la muestra de suelo Metepec.....	75
Figura 3.24 Termograma de la muestra de suelo Metepec tratado con peróxido de hidrógeno.....	75
Figura 3.25 Termograma de la muestra de suelo Metepec tratado con peróxido de hidrógeno y lavado con agua desionizada	76
Figura 3.26 Termograma de la muestra de suelo Mexicaltzingo.....	76
Figura 3.27 Termograma de la muestra de suelo Mexicaltzingo tratado con peróxido de hidrógeno.....	77
Figura 3.28 Termograma de la muestra de suelo Mexicaltzingo tratado con peróxido de hidrógeno y lavado con agua desionizada.....	77
Figura 3.29 Resultados obtenidos de la determinación de COT en las muestras de suelo de Metepec.....	78
Figura 3.30 Resultados obtenidos de la determinación de COT en las muestras de suelo de Mexicaltzingo.....	79

Figura 3.31 Curva de calibración para las soluciones del estándar atrazina SIGMA ALDRICH.....	80
Figura 3.32 Curva de calibración para las soluciones del estándar de atrazina marca ANSA.....	81
Figura 3.33 Cinética de adsorción de Atrazina en la muestra de suelo de Metepec con una concentración de 2 mg/L.....	83
Figura 3.34 Cinética de adsorción de Atrazina en la muestra de suelo de Mexicaltzingo con una concentración de 2 mg/L.....	84
Figura 3.35 Cinética de adsorción de Atrazina marca ANSA en la muestra de suelo de Metepec con una concentración de 1.2 mg/L.....	85
Figura 3.36 Cromatograma de los compuestos deisopropilatrazina (1), deetilatrazina (2), atrazina (3).....	86
Figura 3.37 Cromatograma de solución estándar de 25.0 μgL^{-1} que contiene los cinco compuestos de triazina en agua desionizada (Zarpon et al. 2006)..	87
Figura 3.38 Cinética de adsorción de Atrazina marca ANSA en la muestra de suelo de Mexicaltzingo con una concentración de 1.2 mg/L.....	90
Figura 3.39 Ajuste a los modelos cinéticos en la muestra de Metepec.....	97
Figura 3.40 Ajuste a los modelos cinéticos en la muestra de Mexicaltzingo..	98
Figura 3.41 Isotherma de adsorción de la muestra de suelo de Metepec.....	100
Figura 3.42 Isotherma de adsorción de la muestra de suelo de Mexicaltzingo.	101
Figura 3.43 Isotherma de adsorción de la muestra de suelo de Metepec.....	102
Figura 3.44 Isotherma de adsorción de la muestra de suelo de Mexicaltzingo..	103
Figura 3.45 Modelo de isothermas aplicados al proceso de adsorción de la atrazina para a) MT y b) MTPL.....	104
Figura 3.46 Modelo de isothermas aplicados al proceso de adsorción de la atrazina para a) MX y b) MXPL.....	105
Figura 3.47 Modelo de isothermas aplicados al proceso de adsorción de la atrazina para a) MT y b) MTPL.....	106
Figura 3.48 Modelo de isothermas aplicados al proceso de adsorción de la atrazina para a) MX y b) MXPL.....	106

ÍNDICE DE TABLA

Tabla 1.1 Registros sanitarios de herbicidas altamente peligrosos en México, 2020.....	25
Tabla 1.2 Valores de referencia para prueba de Densidad Aparente (NOM-021-RECNAT-2000)	30
Tabla 1.3 Conductividad eléctrica de los suelos.....	31
Tabla 1.4 Parámetros para el UPLC.....	33
Tabla 3.1 Análisis de pH en las muestras de suelo.....	52
Tabla 3.2 Densidad real de las muestras de suelo agrícola.....	53
Tabla 3.3 Densidad aparente de las muestras de suelo agrícola.....	54
Tabla 3.4 Porosidad de las muestras de suelo.....	54
Tabla 3.5 Conductividad eléctrica de las muestras de suelo.....	55
Tabla 3.6 Granulometría por tamizado de la muestra de suelo de Metepec..	56
Tabla 3.7 Granulometría por tamizado de la muestra suelo de Mexicaltzingo	57
Tabla 3.8 Límites del tamaño de suelos separados.....	58
Tabla 3.9 Análisis elemental por EDS de las muestras de suelo.....	65
Tabla 3.10 Análisis elemental por EDS de las muestras de suelo.....	67
Tabla 3.11 Principales bandas observadas en la muestra de suelo de Metepec	68
Tabla 3.12 Principales bandas observadas en la muestra de suelo de Mexicaltzingo.....	70
Tabla 3.13 Componentes minerales de la muestra de suelo Metepec.....	73
Tabla 3.14 Componentes minerales de la muestra de suelo Mexicaltzingo..	74
Tabla 3.15 Valores para la curva de calibración de estándar de atrazina SIGMA ALDRICH.....	80
Tabla 3.16 Valores para la curva de calibración del estándar de atrazina marca ANSA.....	81
Tabla 3.17 Adsorción del estándar de atrazina SIGMA ALDRICH con una concentración inicial de 2 mg/L, en la muestra de Metepec.....	82

Tabla 3.18 Adsorción del estándar de atrazina SIGMA ALDRICH con una concentración inicial de 2 mg/L, en la muestra de Mexicaltzingo.....	83
Tabla 3.19 Adsorción del estándar de atrazina marca ANSA con una concentración inicial de 1.2 mg/L, en la muestra de Metepec.....	85
Tabla 3.20 Cromatograma de la muestra de suelo de Metepec a diferentes tiempos.....	88
Tabla 3.21 Adsorción del estándar de atrazina marca ANSA con una concentración inicial de 1.2 mg/L, en la muestra de Mexicaltzingo.....	90
Tabla 3.22 Cromatograma de la muestra de suelo de Mexicaltzingo.....	94
Tabla 3.23 Parámetros cinéticos para la adsorción de atrazina.....	97
Tabla 3.24 Resultados de la isoterma de adsorción de la muestra de suelo de Metepec.....	101
Tabla 3.25 Resultados de la isoterma de adsorción de la muestra de suelo de Mexicaltzingo.....	102
Tabla 3.26 Datos de la isoterma de adsorción de Metepec.....	103
Tabla 3.27 Datos de la isoterma de adsorción de Mexicaltzingo.....	104
Tabla 3.28 Parámetros de isoterma determinados para la adsorción de atrazina.....	106
Tabla 3.29 Parámetros de isoterma determinados para la adsorción de atrazina.....	107

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las modificaciones introducidas en las prácticas agrícolas han provocado que el uso de agroquímicos se incremente de manera importante. Este incremento ha provocado problemas en el medio ambiente como la contaminación de suelos y agua tanto superficial como subterráneas por herbicidas.

Dentro del sector agrícola uno de los principales contaminantes son los herbicidas donde se puede encontrar el uso de la atrazina que es utilizado para el control de malezas de hoja ancha, en cultivos de maíz, sorgo, caña de azúcar, entre otros. Es uno de los herbicidas más utilizados en casi todo el mundo, hasta ahora se ha registrado en más de 70 países. La atrazina resiste en el medio ambiente y como resultado causa graves problemas de contaminación en agua superficial, agua subterránea y en el suelo, se estima que dura más de 20 años en degradarse. Algunos problemas de salud relacionados a la presencia de triazinas en el agua son irritación ocular, dolor abdominal y diarrea, o efectos crónicos como daño reproductivo y en el crecimiento fetal, puede actuar como cancerígeno tanto en humanos como en animales.

En México el uso de atrazina no está regulado y es de amplia aplicación en zonas de cultivo, se han encontrado en cuerpos de agua superficial y subterránea concentraciones del herbicida que rebasan los límites para agua de consumo humano. Debido a la contaminación que la atrazina provoca, es necesario conocer los mecanismos de adsorción en los suelos debido a las diferentes características que los suelos presentan, buscando alternativas de remediación en áreas afectadas y así disminuir riesgos ambientales, ya que se ha observado un incremento de su concentración en aguas superficiales y subterráneas.

Por lo que la hipótesis de este trabajo es determinar si la capacidad de sorción de atrazina en soluciones acuosas después del contacto con las muestras de suelo, depende de la composición mineralógica y de la materia orgánica presente en el suelo agrícola y de las propiedades fisicoquímicas de las muestras de suelo, principalmente el pH y la capacidad de intercambio catiónico de las muestras.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la sorción atrazina en soluciones acuosas en contacto con muestras de suelo de cultivo agrícola del Estado de México.

Para conocer los mecanismos presentes en la adsorción de la atrazina en estos suelos muestreados provenientes del Estado de México y plantear alternativas sustentables para la remoción de este herbicida en el ambiente.

La presente investigación se compone de tres capítulos, siendo el primero de éstos el marco teórico y referencial, donde nos centramos en describir las investigaciones realizadas con anterioridad acerca de la contaminación de atrazina, la sorción y desorción en muestras de suelo agrícola.

El segundo capítulo se enfoca principalmente en la descripción del método a desarrollar en dicha investigación, como es la obtención de las muestras de suelo, algunas caracterizaciones que se realizaron, obtención de la curva de calibración y los experimentos de las cinéticas de adsorción e isothermas.

El tercer capítulo de la investigación se da a conocer los resultados obtenidos aplicando las herramientas necesarias para su análisis y la explicación de estos comparando con otros autores.

1. FUNDAMENTOS

El uso excesivo de sustancias químicas como los herbicidas, así como las malas prácticas agrícolas, son algunas de las actividades humanas que han ocasionado el deterioro del suelo (Salazar-Ledesma et al., 2018). Dentro de los herbicidas más utilizados se encuentra la atrazina (6-cloro-N-etil-N'-1-metiletil-triazina-2,4-diamina) se usa ampliamente para controlar malezas de hoja ancha y gramíneas, principalmente en cultivos de maíz, caña de azúcar, sorgo, trigo, soya, frijol, piña, plátano entre otros (ATSDR, 2022).

La atrazina es un herbicida que se patentó en suiza en 1958 y su uso comercial se registró en Estados Unidos 1959 y se empezó a utilizar en casi todo el mundo (Gagneten et al., 2021), en México se comenzó a utilizar en 1975 y es el tercer herbicida más utilizado (Guillén et al., 2017). El nombre comercial más conocido de este producto es Gesaprim y es vendida al consumidor en varias presentaciones como Gesaprim Combi 500 FW o Gesaprim 90 SC, entre otros (Bravo, 2017).

La exposición de los seres humanos a la atrazina se ha relacionado con afectaciones agudas como irritación de ojos, piel, nariz y garganta. Efectos crónicos, como alteraciones en las funciones del corazón, hígado y riñón, así como problemas de reproducción y modificaciones en los niveles de hormonas que afectan la ovulación, provocando mal formaciones, asimismo se considera un posible cancerígeno (Guillén et al., 2017). La OSHA ha establecido un límite de 5 miligramos de atrazina por metro cúbico de aire (5 mg/m³) mientras que la EPA recomienda una cantidad máxima de atrazina en el agua potable de 3 µg/L (ATSDR, 2022).

En muchos países se ha detectado la atrazina y sus productos de degradación, debido a que se infiltran a aguas subterráneas, y mediante escorrentías a aguas superficiales, asimismo se contaminan los suelos y sedimentos (Hansen et al., 2019). El comportamiento ambiental de la atrazina en el suelo depende de varios factores, como la volatilización, la biodegradación y la degradación química (Deng et al., 2010)., así como las diferentes propiedades del suelo, como la capacidad de intercambio catiónico, el pH, materia orgánica, contenido y tipo de arcilla, estructura porosa del suelo y el área superficial específica de las partículas (Yu et al., 2020; Li

et al., 2021; Martins et al., 2018). También existen otros mecanismos físicos y químicos de interacción plaguicida-adsorbente que están involucrados en la adsorción tales como, cambio iónico, enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals y los enlaces hidrofóbicos (Olave, 2019).

La adsorción y desorción de herbicidas en los suelos juega un papel importante al influir en el destino de los herbicidas en los diferentes tipos de suelo (Lesan y Bhandari, 2003; Wu et al., 2011). La adsorción de atrazina y las sustancias húmicas del suelo de acuerdo con Kulikova y Perminova (2002) estas están estrechamente relacionada con la aromaticidad de la materia orgánica del suelo. Se demostró que la cantidad de la materia orgánica del suelo juega un papel importante en los procesos de adsorción e histéresis de la atrazina (Kempf y Brusseau, 2009). De acuerdo con Prado et al., (2014) ellos estudiaron el transporte, sorción y degradación de atrazina en dos suelos arcillosos: Andosol proveniente de la cuenca de Valle de Bravo, estado de México y Vertisol Municipio de Penjamo, estado de Guanajuato, con características contrastantes en cuanto al contenido de materia orgánica y grado de descomposición, así como tipos de arcilla. Donde mencionan que la materia orgánica del suelo fue el principal sorbente de la atrazina, seguida de las arcillas de montmorillonita en el Vertisol y los óxidos de hierro y alófanos en el Andosol. Barriuso et al. (1994) mostraron que las esmectitas absorben atrazina principalmente a través de fuerzas de Van Der Waals relativamente débiles o enlaces de hidrógeno. Sin embargo, se sabe poco sobre los mecanismos implicados en la adsorción de atrazina en los suelos.

Lesan et al., (2003) estudiaron el comportamiento de sorción-desorción de atrazina en dos suelos superficiales ubicados en la cuenca del embalse Hillsdale del noreste de Kansas. El tiempo de contacto de sorción se evaluó utilizando los parámetros de isoterma de sorción de Freundlich. El parámetro de K_F para el suelo del bosque fue significativamente más alto que para el suelo agrícola. El parámetro del índice de histéresis aparente (IAH) se utilizó para cuantificar la histéresis de sorción-desorción que surge de la sorción fuera de equilibrio. El suelo del bosque absorbió más herbicida debido a su mayor contenido de materia orgánica. Sin embargo, una

fracción mayor del herbicida absorbido en este suelo se liberó rápidamente (dentro de las 24 h) después de la absorción. Las diferencias en el comportamiento de sorción-desorción de la atrazina en los dos suelos parecen estar relacionadas con variaciones en el tipo y ubicación de la materia orgánica en los dos suelos. Lo que coincide con Ben-Hur et al. (2003) quienes indicaron que cuanto sea mayor el contenido de MOS, mayor es la afinidad de la atrazina por la fase sólida del suelo.

Yue et al. (2016) evaluaron las características de adsorción-desorción de atrazina en tres suelos, laterita y arrozal provenientes de Danzhou y Qiongzong, respectivamente, provenientes de la provincia de Hainan, China, y el suelo aluvial perteneciente a Sixth Ring Road, Beijing, China. Los resultados mostraron que la cinética de adsorción de la atrazina en los suelos se lleva a cabo en dos pasos: una adsorción "rápida" y una adsorción "lenta" y pudo describirse mediante un modelo de pseudo-segundo orden. Las capacidades máximas de sorción de atrazina se comportaron de la siguiente manera: suelo de arroz>suelo aluvial>laterita. El valor de pH más bajo de la solución favoreció la adsorción de atrazina en los suelos

Por otro lado, Park et al. (2004) estudiaron los efectos del envejecimiento sobre la sorción y desorción de atrazina por mecanismos específicos en suelos y lodos de arcilla provenientes de Michigan y Alabama. El tiempo de envejecimiento para la sorción de atrazina en suelo esterilizado y lodos de arcilla varió de 2 días a 8 meses. Las isotermas de sorción de atrazina fueron casi lineales ($r^2 \geq 0.97$) y los coeficientes de sorción están fuertemente correlacionados con el contenido de carbono orgánico del suelo. Los coeficientes de distribución de sorción (K_d) aumentaron con el aumento de la edad en los cinco suelos estudiados, pero no para la K-montmorillonita.

Salazar-Ledesma et al. (2018) estudiaron la movilidad de la atrazina en suelos cultivados con maíz regados con aguas residuales municipales sin tratar durante más de 100 años en el Valle del Mezquital, México. Donde el herbicida atrazina se ha aplicado en el cultivo de maíz para el control de malezas durante 20 años. Monitorearon la persistencia y migración de la atrazina y sus principales metabolitos hidroxiatrazina (HyA) y detilatrazina (DEA) a lo largo de un ciclo de cultivo; evaluaron

su comportamiento de sorción en experimentos por lotes; y determinaron la degradación de la atrazina en condiciones de campo. Se detectó HyA sólo en las muestras de suelo del primer y tercer evento de riego ($\sim 0.08 \text{ mgkg}^{-1}$) mientras que DEA se encontró en el agua de percolación del segundo evento de riego (0.03 mgL^{-1}) y en agua subterránea ($\sim 0.02 \text{ mgL}^{-1}$). Los experimentos por lotes mostraron que el suelo tiene una mayor afinidad por la atrazina ($K_d=5 \text{ Lkg}^{-1}$) que por HyA y DEA ($K_d=1.3 \text{ Lkg}^{-1}$). El valor de la vida media de la atrazina fue de 16 días en condiciones de campo. Prata et al. (2003) informaron que HyA es el metabolito más importante de la atrazina y muestra una mayor retención en el suelo que los otros metabolitos y es el producto de degradación menos móvil de la atrazina. En los experimentos de sorción-desorción de atrazina y simazina en montmorillonita, ferrihidrita y ácido húmico de acuerdo con Celis et al., (1997) donde realizaron experimentos en lote, reportan que la sorción de atrazina y simazina fue mayor en ácido húmico que en montmorillonita, y para la desorción tuvo una mayor histéresis en el ácido húmico que en la montmorillonita, lo que indica que estos herbicidas se desorben más difícilmente de la materia orgánica que de la montmorillonita.

Huerta (2016) evaluó el comportamiento de atrazina y sus metabolitos: hidroxiatrazina (HA) y desetilatrazina (DEA), en una parcela agrícola en el Estado de Hidalgo regada con agua residual, durante un ciclo de maíz, y determinar así, si el suelo posee la capacidad de retener o degradar, por medio de la actividad microbiana, a este compuesto. En esta parcela se realizó un monitoreo para el cual se tomaron muestras de suelo a dos diferentes profundidades, cada 28 días durante un ciclo completo de maíz. Mediante las extracciones, se encontró que el herbicida permaneció en el suelo de la parcela alrededor de dos meses. En lo referente a la formación de subproductos, en el suelo sólo se detectó la presencia del compuesto hidroxiatrazina. En los experimentos de adsorción se observaron comportamientos similares de los tres compuestos, atrazina, HA y DEA. Los datos obtenidos en los experimentos de adsorción y desorción fueron descritos adecuadamente con el modelo lineal ($R^2 > 0.95$).

La biodegradación de atrazina pura y comercial (gesaprim) en muestras de suelo agrícola del estado de Morelos, fue evaluado por Guillén et al. (2017) donde realizaron caracterizaciones físicas y químicas de los suelos, asimismo obtuvieron cinéticas de biodegradación con atrazina al 100 % como ingrediente activo y con el producto comercial gesaprim que contiene 43 % de atrazina como ingrediente activo. Las vidas medias en los suelos Moyotepec, Yecapixtla y Huautla para el gesaprim fueron 126, 18 y 40 d y los porcentajes de biodegradación de 21.4, 71.8 y 50.1 %. Para la atrazina con el ingrediente activo al 100 %, fueron de 17, 16 y 6 d y los porcentajes de biodegradación de 52.7, 72.9 y 65.8 %, respectivamente.

Mudhoo et al. (2011) realizaron una revisión sobre la sorción, transporte y transformación de atrazina en suelos, minerales y en abonos, donde mencionan que los tipos principales de superficies adsorbentes que están disponibles para los herbicidas son materia orgánica del suelo, arcilla, óxidos e hidróxidos. La materia orgánica soluble (MOS) se puede dividir en fracciones sólidas y disueltas en agua, las cuales pueden asociarse con herbicidas. La distribución de la asociación de herbicidas entre estas dos fracciones afecta significativamente la absorción y movilidad de herbicidas en el suelo. Son pocos los trabajos recientes que se han reportado relacionados con la adsorción y desorción de atrazina, lo que ofrece un área de oportunidad importante para el desarrollo de este proyecto, principalmente para buscar alternativas de biorremediación de suelos contaminados por herbicidas.

Un estudio reciente como el de Wang et al. (2023) evaluó el impacto que tiene la atrazina en la supervivencia de las abejas y el consumo del polen y la sacarosa, donde determinó que una exposición elevada de atrazina (37.3 mg/L) reduce el consumo de polen y sacarosa, esta exposición altera sustancialmente la composición y el tamaño de la comunidad microbiana intestinal de las abejas, volviéndose más susceptibles a la infección por patógenos como *Serratia marcescens*. Por lo tanto, la atrazina podría afectar negativamente a las poblaciones de abejas en todo el mundo, lo que podría afectar negativamente a la seguridad alimentaria mundial.

Braúlio et al. (2023) realizaron una revisión de los efectos tóxicos del herbicida atrazina en organismos no objetivo, donde mencionan que las algas no muestran sensibilidad a la ATZ nanoencapsulada, mientras que muchos vertebrados e invertebrados terrestres y acuáticos, microorganismos y plantas tienen una alta sensibilidad a la AZT nanoencapsulada. Los resultados de la distribución de sensibilidad de especies (SSD) indicaron que *D. similis* es la especie más sensible a la ATZ nanoencapsulada, seguida de *C. elegans*, *E. crypticus* y *P. subcapitata*. Sin embargo, las limitaciones en términos de número de especies y criterios de valoración disponibles para elaborar el SSD reflejan poca información en el conocimiento de los efectos de la nATZ en diferentes ecosistemas.

Urseles et al. (2023) realizaron un estudio de la contaminación de atrazina en aguas subterráneas y leche bovina cruda, donde evaluaron la calidad del agua, bioacumulación y los riesgos ocasionados en los seres humanos. Ellos analizaron dieciocho establecimientos lecheros de la llanura pampeana de Argentina, donde la atrazina se cuantificó en el 89 % de las muestras de leche bovina (entre 2.51 y 20.97 µg/L), y en el 50 % de las muestras de agua subterránea (valores que oscilaron entre 0.07 y 1.40 µg/L), los niveles de atrazina en el 44.4 % de las muestras de agua subterránea y el 11.1 % de las muestras de leche bovina excedieron los límites establecidos internacionalmente como seguros para el consumo humano. Los resultados presentados aquí indican que se debe seguir monitoreando el estado de la contaminación por atrazina en el área para evaluar su impacto a largo plazo en la salud pública.

Rostami et al. (2021) realizaron una revisión de los métodos y tecnologías actuales para la degradación de la atrazina en suelos y agua contaminados, el objetivo principal fue mostrar el progreso reciente de los métodos de degradación de la atrazina, junto con sus principales ventajas, desventajas, eficiencia potencial y vías de degradación, para proporcionar información a los investigadores para elegir el mejor método de degradación de la atrazina.

Whang et al. (2023) realizaron un estudio donde evaluaron que la atrazina promueve el desarrollo del cáncer de mama al suprimir la función inmune y regular positivamente la expresión de metaloproteinasas de la matriz (MMP), determinaron que la atrazina afectó el desarrollo de células de cáncer de mama, al ser expuestos a dicho herbicida. Los índices de timo y bazo, los porcentajes de linfocitos CD4+ y CD3+ provenientes del bazo y de los ganglios linfáticos inguinales, y la relación CD4+/CD8+ fueron notablemente más bajos que en el grupo de control. Es importante destacar que los linfocitos infiltrantes de tumores, como CD4+, CD8+ y células NK, disminuyeron mientras que las células *Tregs* aumentaron. Además, la IL-4 aumentó y el IFN- γ y el TNF- α disminuyeron en el microambiente sérico y tumoral. Estos resultados sugirieron que la atrazina puede suprimir la función inmune tumoral sistémica local y regular positivamente las MMP para promover el desarrollo de tumores de mama.

1.1 Producción agrícola

La agricultura desempeña un papel vital en el desarrollo económico de los países y la seguridad alimentaria, más aún en los países menos desarrollados porque la mayoría de su población depende de ella para su subsistencia (Bula, 2020).

En México el sector agropecuario ha sufrido cambios importantes durante varios años, pero la apertura relativa del sector agropecuario en el país genera una dinámica de competencia que ha fortalecido la producción de ciertos cultivos y debilitado las capacidades de algunos otros. La producción de maíz grano en el año agrícola 2018 fue de 27.2 millones de toneladas, lo que significó una reducción del 2.1% en relación con el año agrícola 2017. La producción disminuyó por segundo año consecutivo, después de un máximo histórico logrado en 2016 cuando superó las 28.0 millones de toneladas de acuerdo con datos del Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP).

En el 2018 México se encuentra conformado por 24.6 millones de hectáreas, de las cuales se cultivan un total de 21.6 millones de hectáreas; se destinan 10.9 millones de hectáreas a la ganadería, en cuanto a la pesca se tienen 11 mil km para esa actividad y 125 mil hectáreas para la acuicultura; 6 millones de mexicanos trabajan en actividades agrícolas, 777 mil personas en la cría y explotación de especies ganaderas y 172 mil trabajadores en la pesca y acuicultura (CEDRSSA, 2020). En el 2019 la superficie sembrada de maíz de grano blanco fue de 6, 672,098.2 ocupando el 53% de la superficie como se puede observar en la figura 1.1, con una producción de maíz blanco de 25, 811,328.1 toneladas (INEGI, 2019).

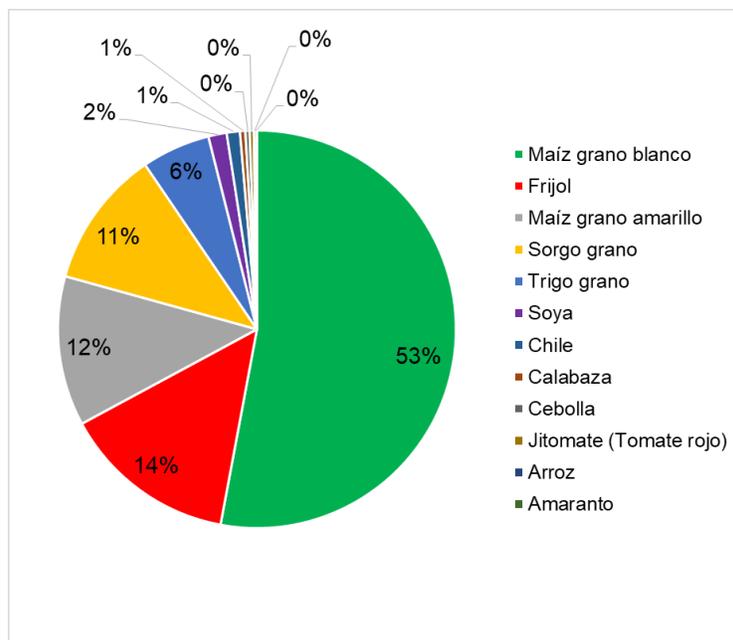


Figura 1.1 Superficie sembrada por cultivo

El Estado de México se localiza en la porción sur de la altiplanicie meridional de la República Mexicana; abarca una superficie de 22,357 km²; integra 125 municipios (INEGI, 2008); la agricultura ocupa 46% de la superficie total, de la cual 80% es de temporal, 61% tiene régimen de propiedad social (INEGI, 2009) y domina el sistema de producción de maíz para autoconsumo. El ámbito espacial comprende ocho Distritos de Desarrollo Rural (DDR): 1. Toluca, 2. Zumpango, 3. Texcoco, 4. Tejupilco, 5. Atlacomulco, 6. Coatepec Harinas, 7. Valle de Bravo y 8. Jilotepec. L. (Orozco-Hernández et, al. 2017). En el sector agrícola tiene un descenso en la contribución al producto interno bruto nacional (SAGARPA, 2013), desplazamiento en la producción de maíz grano blanco, primer productor de flor de invernadero y creciente cultivo de hortalizas y forrajes (SIAP, 2012). En el municipio de Metepec en el 2020, en la producción anual de maíz de grano conto con una superficie sembrada de 1,741 ha, el cual cosecho 1,075 ha, la producción obtenida en toneladas fue de 4,622 y el rendimiento de ton/ha obtenido fue de 4.300, y en Mexicaltzingo la superficie sembrada fue de 689 ha, el cual solo cosecho 455 ha, y obtuvo una producción de 1,786 toneladas y un rendimiento ton/ha de 3.925 (SIAP, 2020).

1.2 Herbicidas en México

El crecimiento de la población demanda gran cantidad de alimentos, aunado a esto, la degradación de los ecosistemas, el cambio climático y la contaminación, ha disminuido y degradado las tierras de cultivo y ha incrementado los daños ocasionados por plagas, afectándose la producción alimentaria. Con respecto a esto, los herbicidas desempeñen un papel importante en el ámbito agrícola, ya que permiten controlar las malezas de los cultivos, al mismo tiempo que reducen y evitan las pérdidas en la producción agrícola. Sin embargo, debido a sus propiedades tóxicas y la persistencia de sus ingredientes activos. Se considera una de las principales causas de contaminación del agua subterránea por lixiviación, debido a las diferentes propiedades del suelo. Existen diferentes formas de clasificar a los plaguicidas, sin embargo, la más común y conocida de todas es considerando la plaga de control a la que se dirigen como: insecticidas, acaricidas, bactericidas, herbicidas, fungicidas, entre otros.

Los estados que reportan el 80 por ciento del total de plaguicidas utilizados son (Albert, 2005): Sinaloa, Chiapas, Veracruz, Jalisco, Nayarit, Colima, Sonora, Baja California, Tamaulipas, Michoacán, Tabasco, Estado de México, Puebla y Oaxaca (González-Arias et al. 2012). El consumo de plaguicidas en México aumenta constantemente, para el 2015 se utilizaron 55.8 mil toneladas, 28.9 mil ton de insecticidas y 26.9 mil ton de herbicidas y defoliantes (SEMARNAT, 2020). En México, están autorizados 183 ingredientes activos de plaguicidas altamente peligrosos utilizados en la agricultura, uso doméstico, jardinería y en la industria, de los cuales 4 pertenecen a herbicidas, con 341 registros sanitarios (Tabla 1.1).

Tabla 1.1 Registros sanitarios de herbicidas altamente peligrosos en México, 2020

#	Ingrediente activo	Categoría toxicológica	Clasificación	Cultivos utilizados	Total de Registros	Porcentaje
Total	4	IV	4	136*	341	100.0
1	Atrazina	IV	Trianzina	14	144	42.2
2	Diurón	IV	Derivado de la urea	4 ^a	3	0.9
3	Glifosato	IV	Fosfometilglicina	82	165	48.4
4	Trifluralina	IV	Nitrosamina	36	29	8.5

*Se pueden repetir los cultivos

^aNo se especifica todos los cultivos.

Los daños ecológicos son diversos, los herbicidas, así como cualquier plaguicida, al introducirse al ambiente siguen diversas rutas como en la atmósfera, el suelo, flora, fauna y el agua, intercambiándose en el sistema. Los mecanismos de destino y transporte de los plaguicidas en el medio ambiente incluyen la adsorción, biodegradación, volatilización, migración horizontal y vertical y la fotólisis. En el agua presenta contaminación por la escorrentía y mal manejo de los envases vacíos. En el suelo, la ruta que sigue un herbicida es por disolución o arrastre mecánico por el agua, difusión, lixiviación y evaporización (CEDRSSA, 2020).

1.3 Atrazina

Entre los herbicidas, la atrazina ha recibido mucha atención en el pasado y en los últimos años, es utilizada principalmente para combatir malezas que dañan el cultivo de maíz, sorgo y caña de azúcar, entre otros. El nombre científico de la atrazina es 6-Cloro-N²-etil-N⁴-isopropil-1, 3, 5, triazina-2, 4-diamina es un herbicida triazínico selectivo pre y post emergente a la vez, es decir, que puede utilizarse sobre la maleza en sus primeros días de desarrollo o antes de que la maleza se presente (Guillén et al., 2017, Celis, 2018). El uso de la atrazina empezó en México en 1975 y son diversas las empresas productoras del herbicida en el país, Gesaprim es el nombre comercial más conocido; es un herbicida que es empleado en casi todo el

mundo y en México ocupa el tercer lugar (Hernández-Antonio et al., 2011, Celis, 2018).

Como consecuencia de la detección de atrazina en cuerpos de agua superficial y subterránea, entidades como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) y la Unión Europea, establecieron límites para este compuesto en agua para el consumo humano. Los límites permisibles de atrazina en agua para el consumo humano en la comunidad Europea son de $0.10 \mu\text{g}/\text{L}^{-1}$, Estados Unidos de América de $3 \mu\text{g}/\text{L}^{-1}$, Canadá $5 \mu\text{g}/\text{L}^{-1}$ y la OMS $2 \mu\text{g}/\text{L}^{-1}$ (Hansen et al., 2013).

1.4 Contaminación por atrazina

Cuando la atrazina entra en contacto con el suelo una parte es absorbida por la planta y el resto queda expuesta a procesos de adsorción-desorción. La molécula de atrazina es muy estable, presenta una alta resistencia al ataque microbiano, no obstante, en el suelo se dan procesos que pueden influir en la degradación del herbicida atrazina tanto en la superficie, con la participación del proceso de fotólisis (degradación del herbicida por medio de la luz solar), como en el subsuelo con la presencia de algunos microorganismos degradadores que utilizan la molécula como fuente de nitrógeno, varios autores han informado de la presencia de atrazina y sus metabolitos en aguas superficiales y subterráneas, de los cuales los cuatro principales son la desetilatrizona (DEA), deisopropilatrizona (DIA), didealquilatrizona (DDA) e hidroxatrizona (HYA) como se puede observar en la figura 1.2 (Mudhoo et al., 2011). La vida media de la atrazina en agua fluctúa entre 30 a 86 días. En sedimentos es de alrededor de 75 días, otros autores informan valores de vida media que dependen del pH del medio y radica desde los 35 días (pH= 2.9), 174 días (pH=4.5), 398 días (pH=6.0) hasta 742 días (pH=7.0) (Celis, 2018).

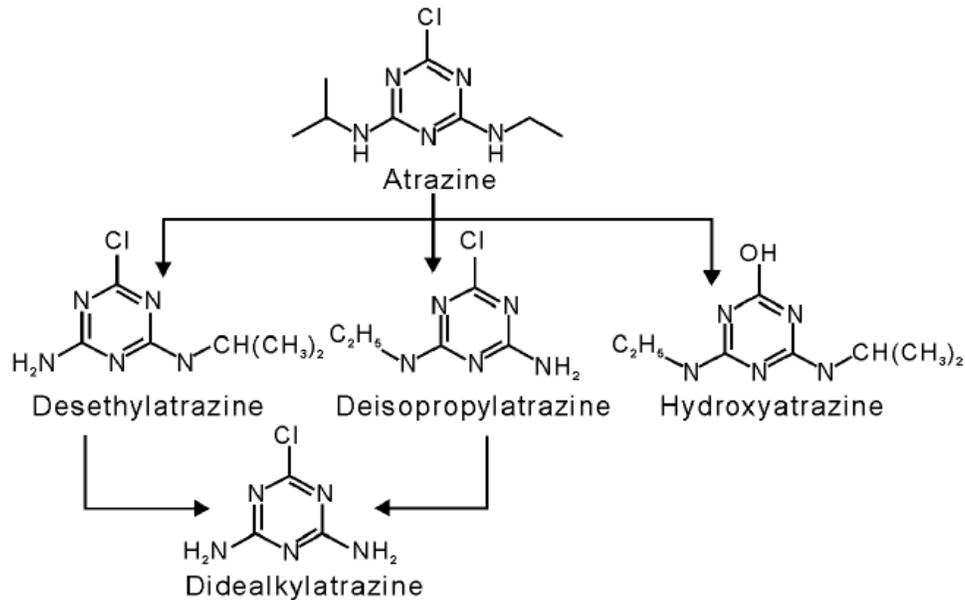


Figura 1.2 Estructura química de la atrazina (ATR) y sus principales productos de degradación (Mudhoo et al., 2011).

Durante el proceso de lixiviación de atrazina (migración del herbicida a los mantos acuíferos), participan varios factores como la temperatura, manejo del suelo, características del herbicida y del cultivo. Por ejemplo, un suelo que contenga un alto contenido de arena, carencia de materia orgánica y arcilla, pierde la habilidad para atenuar el movimiento del herbicida, entonces éste es desplazado a zonas más bajas donde los microorganismos degradadores están ausentes y se ha comprobado el hecho que el compuesto atrazina es más persistente en el subsuelo que en la superficie, esta situación representa un riesgo de contaminar los mantos freáticos (Celis, 2018).

1.5 Suelo

El suelo es un recurso esencial para la reproducción de la vida en el planeta, pues proporciona nutrientes, agua y minerales para el desarrollo de plantas y árboles, almacena carbono y es hogar de miles de animales; más aún, es el asiento natural para la producción de alimentos y materias primas de los cuales depende la sociedad y el espacio donde se desarrollan actividades socioeconómicas (FAO, 2009b; FAO 2010; Porta et al., 2015).

La gran presión sobre los suelos que la humanidad ejerce para satisfacer sus necesidades de alimento ha promovido su uso intensivo que, junto con las malas prácticas de manejo (tales como la labranza intensiva, monocultivo, aplicación indiscriminada de agroquímicos, entre otros), han provocado deterioro y degradación edáfica (López et al., 2015). En México existen 26 de los 32 grupos de suelo reconocidos por el Sistema Internacional Base Referencial Mundial del Recurso de Suelo (IUSS, 2014). El suelo está constituido de tres fases, la fase sólida que puede dividirse en orgánica e inorgánica, el agua y el aire. Los componentes orgánicos comprenden una mezcla heterogénea de hojas y residuos de plantas llamada materia orgánica el cual está constituida por carbohidratos, aminoácidos, resinas, grasas, aceites, lignina, proteínas entre otros y en su mayor parte están formadas por sustancias húmicas. Estos constituyentes son fuente de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, hierro y fósforo; los cuales pueden ser aprovechados por las plantas y microorganismos. Las sustancias húmicas se dividen en grupos de acuerdo con su solubilidad en soluciones ácidas y básicas: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas (Sales, 2006).

Los componentes inorgánicos del suelo están constituidos principalmente por minerales primarios y secundarios, estos últimos corresponden al material fino del suelo, los minerales de arcillas que son los llamados silicatos. Algunos de los minerales más comunes del suelo son el cuarzo, feldespato, caolinita, esmectita, illita, goetita, hematita, calcita, yeso, y los elementos más abundantes en los suelos son el oxígeno y el silicio, estos dos se combinan químicamente para formar los silicatos (Sposito, 2008). La arcilla constituye el componente más importante de la

fracción mineral del suelo, productos finales de la meteorización, los minerales que la componen son los aluminosilicatos que están constituidos básicamente por Si, Al y O, además de otros elementos como Na, K, Ca, Mg, Fe, etc. (Jordán, 2006).

1.5.1 Características físicas y químicas del suelo

pH del suelo

Los valores de pH que van de 6 son suelos denominados ligeramente ácidos son aquellos en los cuales se desarrollan las plantas en su mayoría, por lo que en este intervalo los nutrientes están disponibles en la estructura de los suelos. Aquellos valores inferiores a 6.0 presentan deficiencias de A, K, Mg, y un aumento de Fe, Mn y Al que en exceso son tóxicos (Loyola, 2022).

Densidad real del suelo

La densidad se refiere a la cantidad de masa en cierta unidad de volumen y se mide en gr/cm^3 . Este parámetro considera sólo la fracción sólida del suelo (mineral y orgánica), se puede determinar a partir del conocimiento de la masa y el volumen de una cierta cantidad del suelo. La masa se determinada pesando directamente el suelo; el volumen se hace de manera indirecta calculando la masa y densidad del agua desplazado por la muestra de suelo (Diario Oficial de la Federación, 2002).

Determinar esta variable podría permitir estimar la composición mineralógica del suelo, el peso de sus componentes es variado, por ejemplo, valores menores de 2,5 gr/cm^3 (humus y yeso), de 2,5 a 3,0 (arcillas, cuarzo, feldespatos, calcitas, micas), de 3,0 a 4,0 (limonitas, piroxenos, olivinos) y mayor de 4,0 (hematitas y magnetitas). Se considera mayormente que los componentes del suelo poseen una densidad oscilante entre 2,6 y 2,7 g/cm^3 y se toma un valor medio de 2,65 gr/cm^3 (Coyote, 2021).

Densidad aparente

Este parámetro determina el volumen de una fracción de suelo considerando el espacio poroso existente y es importante para el manejo de suelo debido a que refleja el nivel de compactación, filtración y circulación de gases. La DA varia

principalmente debido a la textura suelo y el contenido de MO y estacionalmente varia a causa de labranzas y porcentaje de humedad sobre todo cuando existen arcillas expandibles (Taboada y Álvarez, 2008).

El efecto de la labranza y el manejo de suelo son más notorios en la capa superficial del suelo (capa arable); mientras que en las capas más profundas la DA tiende a ser similar que en los suelos de cero labranza y con labranza convencional (Verhulst et al., 2015).

Tabla 1.2 Valores de referencia para prueba de Densidad Aparente (NOM-021-RECNAT-2000)

Tipos de suelo	g/cm ³
Orgánicos y volcánicos	Menor de 1.00
Arcillosos	1.0-1.19
Francos limosos	1.20-1.32
Arenosos	Mayor a 1.32

Una densidad aparente alta indica un suelo compacto que limita la capacidad de aireación, infiltración de agua y crecimiento de raíces, en tanto que si la DA es baja indica una adecuada capacidad de aireación, drenaje e intercambio gaseoso pues la presencia de poros es mayor haciendo el suelo óptimo para las actividades agrícolas. Así también, un valor bajo de DA indicará una mayor cantidad de espacio poroso y también una mayor cantidad de MO y viceversa (Coyote, 2021).

Porosidad

La porosidad se refiere al volumen ocupado por las fases líquidas o gaseosas en el suelo. Los suelos se componen de tres diferentes tipos de partículas minerales menores a 2 mm de tamaño, las cuales se clasifican en arena, limo y arcilla (de manera descendente), generalmente los suelos de texturas finas (arcillosos) contienen mayor cantidad de MO y un gran número de pequeños poros llamados microporos, teniendo así un mayor porcentaje de espacio poroso. En tanto que los

suelos de textura arenosa tienen poros más grandes llamados macroporos pero en menor cantidad (Ibáñez, 2007).

En los suelos hay una mezcla de los 3 tipos de partícula, por lo que existen macroporos y microporos en su conjunto. En los macroporos el flujo del aire es más constante, aunque no retienen agua ya que esta se filtra rápidamente por lo que no poseen humedad, son los microporos los que logran conservar la humedad del suelo (Coyote, 2021).

Conductividad eléctrica del suelo

La salinidad de un suelo se refiere a la cantidad de sales presentes en solución, y puede ser estimada indirectamente mediante la medición de la conductividad eléctrica (CE). El valor de CE es influenciado por la concentración y composición de las sales disueltas. A mayor valor de CE, mayor es la salinidad presente en los suelos, la salinidad es un fenómeno indeseable ya que afecta el crecimiento de las plantas y como consecuencia hay una disminución de rendimiento de los cultivos. Se recomienda que la CE de un sustrato sea baja, en lo posible menor a 1 dS m⁻¹. Una CE baja facilita el manejo de la fertilización y se evitan problemas por fitotoxicidad en el cultivo. Los suelos afectados por sales y sodio son tradicionalmente evaluados a partir de la Conductividad Eléctrica (CE), se obtienen mediante el método de extracción a partir de la pasta de saturación del suelo.

La tabla 1.3 muestra la interpretación de la conductividad eléctrica en los suelos.

Tabla 1.3 Conductividad eléctrica de los suelos

Dsm ⁻¹ a 25 °C	Efectos
≤ 1.0	Efectos despreciables de la salinidad
1.1-2.0	Muy ligeramente salino
2.1-4.0	Moderadamente salino
4.1-8.0	Suelo salino
8.1-16.0	Fuertemente salino
≥16.0	Muy fuertemente salino

1.6 Cromatografía de Líquidos de Ultra Alta Resolución

La cromatografía fue descrita en 1906 por el italiano Mikhail Tswett nacido en Rusia, se utilizó inicialmente para separar pigmentos vegetales, clorofilas y xantofilas, mediante el empleo de un tubo de vidrio (en vertical) relleno de carbonato cálcico en polvo (fase estacionaria) y usando éter como eluyente (fase móvil). La Cromatografía de Líquidos de Ultra Alta Resolución (UPLC) viene desarrollándose a pasos agigantados, debido principalmente a su versatilidad, alta sensibilidad, fácil adaptabilidad, precisión, la posibilidad de utilizar especies no volátiles o inestables térmicamente, y su gran aplicabilidad a sustancias de interés para la industria, la investigación y en general para la sociedad actual (Giraldo, 2017). Es una técnica comúnmente utilizada cuando se trata de separar componentes que se encuentran dentro de una mezcla, basado en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases, una fija o estacionaria y otra móvil. En la fase móvil es un líquido que fluye a través de una columna generalmente de vidrio que contiene a la fase fija. Luego de sembrar la muestra en la parte superior, se hace fluir la fase móvil a través de la columna por efecto de la gravedad. Con el objeto de aumentar la eficiencia en las separaciones, el tamaño de las partículas de la fase fija se va disminuyendo hasta el tamaño de los micrones, lo cual genera la necesidad de utilizar altas presiones para lograr que fluya la fase móvil (Faife, 2009). El sistema ACQUITY UPLC, permite que las columnas rellenas de partículas más pequeñas 1.7-1.8 μm alcancen su rendimiento, al tiempo que suministran fase móvil con precisión a presiones de hasta 15000 psi, permite lograr mejoras en la resolución, la sensibilidad y la velocidad sin sacrificar nada. En la figura 1.3 observa la representación del sistema UPLC, donde una combinación de muestras se transfiere de un vial de muestra a una corriente de sistema de fluidos en movimiento [fase móvil]. A continuación, la fase móvil transporta la muestra al cabezal de una columna cromatográfica mediante una bomba de alta presión. La fase móvil y la combinación de muestras inyectada entran en la columna, pasan a través del lecho de partículas y salen, transfiriendo la mezcla separada a un detector, generando un cromatograma es una representación de la

separación que se ha producido químicamente en el sistema HPLC, Cada pico representa la respuesta del detector para un compuesto (Waters, 2022).

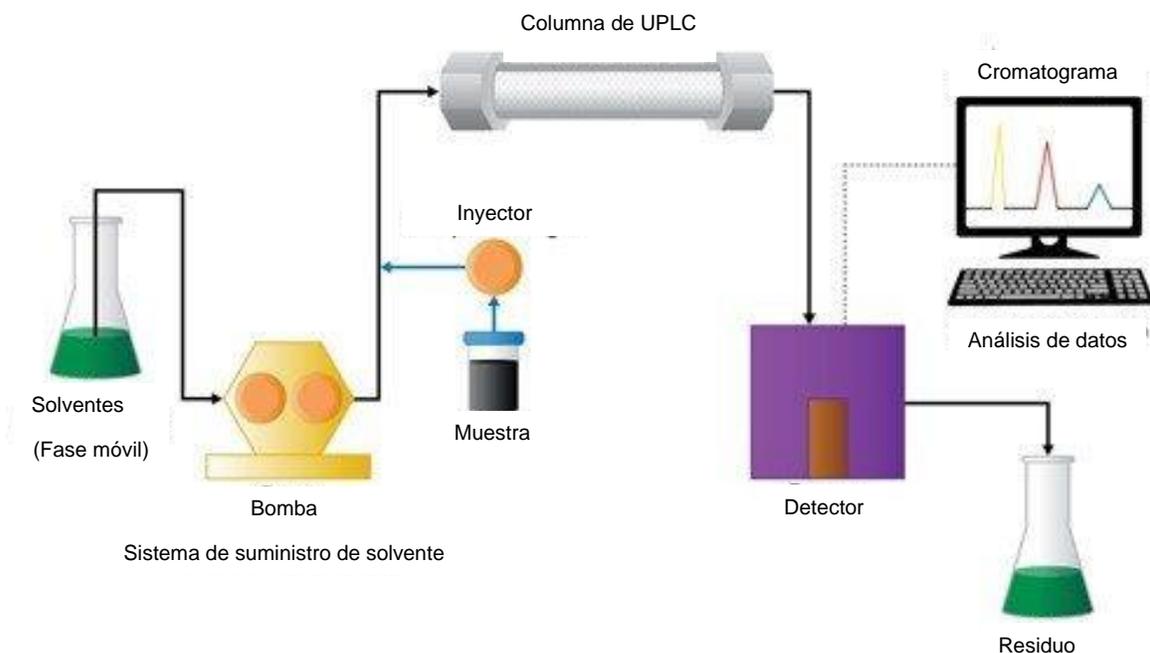


Figura 1.3 Representación de un sistema UPLC

En la tabla 1.4 se presentan los parámetros considerados para el método de medición de la atrazina.

Tabla 1.4 Parámetros para el UPLC

Parámetros de UPLC	
Flujo (mL/min)	0.3
Volumen de inyección (µL)	9
Temperatura de la columna (°C)	30
Temperatura de la muestra (°C)	20
Longitud de onda (nm)	222
Fase móvil	50 acetonitrilo/50 agua

1.7 Adsorción

La adsorción es un método físico de remoción, es un tratamiento eficaz para efluentes contaminados. Es un fenómeno de interfase de sólido-líquido, la adsorción se da entre la fase líquida que tiene el componente que se desea eliminar y el adsorbente. El material que se encuentra en la superficie o se adsorbe se llama adsorbato y la fase que lo absorbe se llama adsorbente. Existen dos tipos de adsorción. La adsorción física es el efecto del enlace entre adsorbente y adsorbato ocasionado por las fuerzas de Van der Waals. Se caracterizan por tener propiedades de área superficial y polaridad, este tratamiento puede ser lento o rápido. La adsorción química es el resultado del compartimiento de electrones entre el contaminante y el sólido que forma el enlace. Además, es un tratamiento que está sujeto a la temperatura, la composición química del material y la concentración de la sustancia.

El proceso de adsorción de plaguicidas por el suelo se refiere a la interacción entre estos compuestos y las partículas del suelo por lo que estará íntimamente relacionado con la superficie específica y con las propiedades físico-químicas de estas partículas y en consecuencia con el tamaño de las mismas. De ahí que la fracción coloidal será la más activa en este proceso, o sea, la que tendrá mayor facilidad para retener moléculas de plaguicidas. La fracción coloidal del suelo está constituida por una parte orgánica y una parte inorgánica. Las interacciones entre las moléculas de plaguicidas y las fracciones coloidales del suelo están influidas considerablemente por la humedad, temperatura, pH, y contenido de minerales y materia orgánica del suelo (Pila, 2018).

1.7.1 Cinéticas de adsorción

El estudio de la cinética es la velocidad de sorción de un contaminante sobre la superficie activa (sorbente), donde permite determinar para el sistema el mecanismo mediante el cual el adsorbato se adsorbe en el adsorbato, donde también se determina el tiempo de equilibrio entre las fases (sólido y líquido) y determinar si el proceso de sorción es rápido o lento (Ortega, 2018 y Domínguez, 2015). Dentro de los modelos cinéticos más conocidos para interpretar los mecanismos involucrados en los procesos de sorción se encuentran el modelo cinético de pseudo primer orden (Lagergren), el modelo cinético de segundo orden (Elovich) y el modelo cinético de pseudo segundo orden (Ho-Mckay).

El modelo de pseudo-primer orden (Lagergren) ecuación (1) se caracteriza por presentar un mecanismo de adsorción semejante a una de reacción química de primer orden, se basa principalmente en la capacidad de adsorción del adsorbente (Ho et al., 2000).

Las ecuaciones se pueden expresar como:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_L t}) \dots \dots \dots (Ec.1)$$

Donde:

q_e = Cantidad de soluto removido en el equilibrio por la cantidad de material adsorbente (mg/g).

q_t = Cantidad de soluto removido en el tiempo t por cantidad de material adsorbente (mg/g).

k_L = Constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de primer orden (h)

t = Tiempo (h)

El modelo de primer orden (Elovich) ecuación 2 parte de los siguientes criterios, se ha utilizado para cinéticas de quimisorción, se aplica a sistemas de sorción líquido-sólido, en sistemas heterogéneos (Ho et al., 2000).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + (\alpha\beta t)) \dots \dots \dots (\text{Ec.2})$$

q_t = Es la cantidad de soluto removido en el tiempo t (mg/g)

α = Es la velocidad de adsorción (mg/g)

β = Es la constante de desorción (g/mg)

t = Tiempo (h)

Finalmente, el modelo de pseudo segundo orden (Ho-McKay) ecuación 3 hace las siguientes consideraciones, donde la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y la velocidad de adsorción, se basa en la capacidad de sorción al equilibrio, el mecanismo dominante en el sistema es la quimisorción (Ho et al., 2000).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \dots \dots \dots (\text{Ec.3})$$

Donde:

q_e = Cantidad de soluto removido en el equilibrio (mg/g)

q_t = Cantidad de soluto removido en un tiempo t (mg/g)

K_2 = Constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de pseudo-segundo orden (g/mg*min).

7.1.2 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción describen la cantidad de material que se encuentra unido a la superficie del sólido, en función de la cantidad inicial o de la concentración en equilibrio de este, siempre a temperatura constante (Ortega, 2018, Delgado 2021 y Cuesta et al., 2022). Para describir el proceso de adsorción y obtener los valores de los parámetros, se han desarrollado modelos matemáticos que se ajustan a distintas isotermas de adsorción, como son las ecuaciones propuestas por Freundlich, Langmuir, Langmuir-Freundlich, que a continuación se describen.

Isoterma de Langmuir

Es un modelo de adsorción que asume que todos los sitios de adsorción son energéticamente homogéneos y supone que el adsorbato atrapado en la superficie sólida del adsorbente forma una capa lineal única la cual tiene la misma energía de adsorción-activación en cualquier parte de sí misma. La adsorción se produce en determinados lugares y este modelo asume que las moléculas que son adsorbidas no interactúan entre ellas, sino solo con el adsorbente y que este último no presenta la capacidad de retener $n > 1$ moléculas en cada punto de adsorción o sitio activado (Toledo 2015 y Cuesta et al., 2022).

La ecuación que describe el mencionado modelo es la siguiente:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e} \dots\dots\dots(Ec.4)$$

Donde:

q_e = es la capacidad de adsorción (mg/g)

q_{max} = es la máxima adsorción posible (mg/g)

C_e = cantidad de soluto en medio líquido al momento del equilibrio (mg/L)

K_L = constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción

Isoterma de Freundlich

Este modelo describe el comportamiento de adsorción, donde menciona que la superficie del adsorbente se desordena para formar varias capas compuestas por moléculas adsorbidas (adsorbatos), es decir, se dice que el adsorbente presenta energías de adsorción-activación en superficies heterogéneas no uniforme (Cuesta et al., 2022). La expresión matemática del modelo de Freundlich se presenta a continuación:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (Ec.5)$$

Donde:

q_e = Cantidad de adsorbato por unidad de peso adsorbente (mg/g)

C_e = Concentración del adsorbato en solución al equilibrio (mg/L)

K_F = Constante de equilibrio que indica la capacidad de adsorción

n = Constante de adsorción, el recíproco indica la intensidad de adsorción

La constante n de Freundlich es una medida de la desviación de la linealidad de adsorción y se utiliza para verificar tipos de adsorción. Se sugiere que, si n es igual a la unidad, la adsorción es lineal. Pero si n está por debajo de la unidad, indica que la adsorción es un proceso químico, mientras que, por encima de la unidad, n se asocia con una adsorción favorable y un proceso físico (Reyes, 2015).

Isoterma de Langmuir-Freundlich

Es la combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich lo que indica que se lleva a cabo una adsorción por mecanismos combinados sobre materiales heterogéneos. La expresión matemática de este modelo se presenta a continuación.

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + a C_e^{\frac{1}{n}}} \dots \dots \dots (Ec.6)$$

Donde:

q_e = Cantidad de soluto removido por unidad de peso de adsorbente (mg/g)

C_e = Concentración de soluto en solución al equilibrio (mg/L)

K = Constante relativa a la afinidad

a = Constante empírica adimensional

n = Constante de adsorción, el recíproco indica la intensidad de adsorción

Las constantes de la ecuación LF tienen un significado físico, n está relacionado con el índice de heterogeneidad que va de 0 a 1. Si n es igual a la unidad, es un sistema homogéneo, cuando n es menor a uno el sistema es heterogéneo (Reyes, 2015).

2. MÉTODO

En la Figura 2.1 se presentan las etapas experimentales consideradas en la presente investigación.

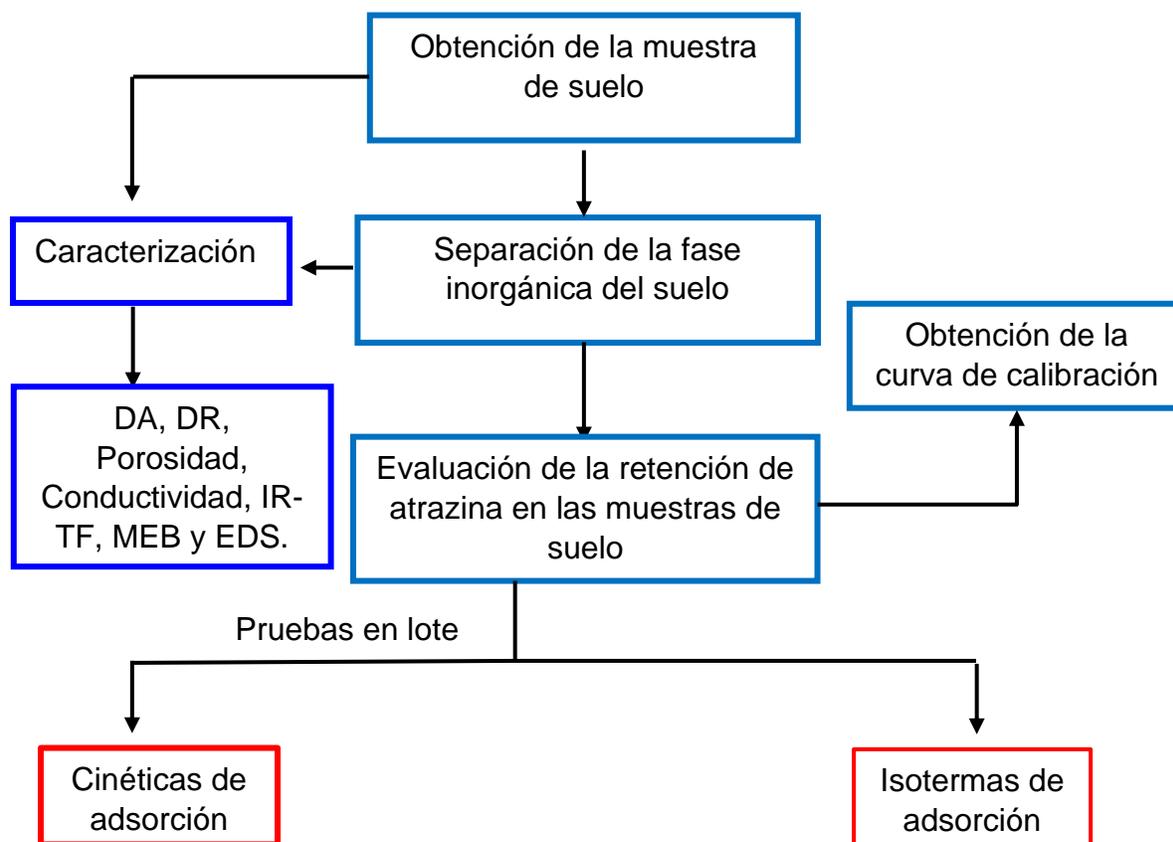


Figura 2.1 Etapas experimentales a desarrollar en este proyecto

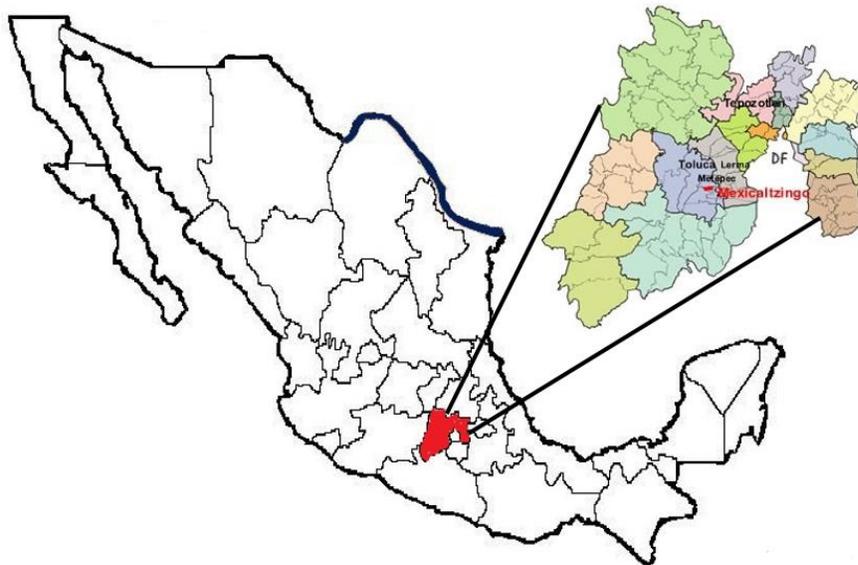
Las actividades resaltadas con líneas de color rojo son las que se realizaron en el presente semestre.

2.1 Obtención de las muestras de suelo

Se obtuvieron tres muestras de suelos agrícolas, a una profundidad de 0 a 30 cm siguiendo la metodología que marca la NOM-021-RENACT-2000, cabe destacar que solo se terminó trabajando con dos muestras de suelo (Meteppec y Mexicaltzingo) figura 2.2.

La muestra (MT) proveniente de Meteppec, Estado de México, con las siguientes coordenadas $19^{\circ}14'29''$ N, $99^{\circ}34'21''$ W, una altura de 2,670 msnm, el clima predominante de la zona es templado subhúmedo con lluvias en verano, la precipitación anual es de aproximadamente 1,000 mm, de acuerdo con la carta topográfica clave: 15054 escala: 1:50 000 de la base de datos digitales del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) la unidad del suelo se clasifica como Phaeozems, esta muestra fue previamente muestreado por Cuervo (2020).

La muestra (MX) proveniente de San Mateo Mexicaltzingo, Estado de México, con las siguientes coordenadas $19^{\circ}12'46''$ N, $99^{\circ}35'24''$ W, una altura de 2,600 msnm, el clima predominante de la zona es templado subhúmedo con lluvias en verano (Figura 2.3). La precipitación anual es de aproximadamente 1,000 mm clasificada como un suelo Phaeozems.



2.2 Ubicación de la zona de muestreo de Mexicaltzingo y Meteppec

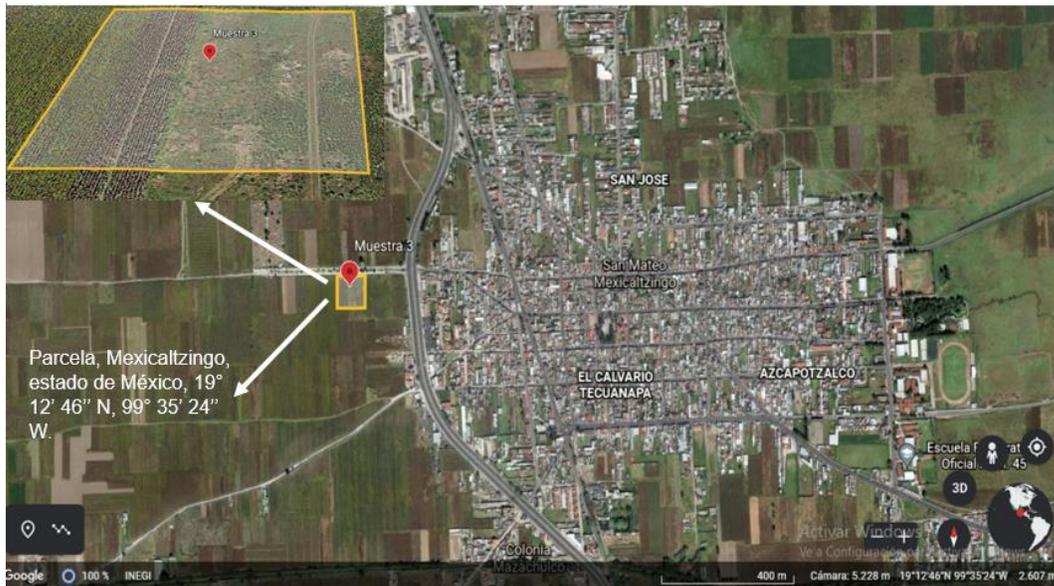


Figura 2.3 Ubicación geoespacial de la parcela de Mexicaltzingo

2.2 Características físicas y químicas de los suelos

2.2.1 Medición de pH

La determinación de pH en suelo se realizó en agua medido con un potenciómetro utilizando el método descrito en la NOM-021-RENACT-2000. Para ello se secó la muestra de suelo a temperatura ambiente, posteriormente se pesaron 10 g de suelo en una balanza analítica, inmediatamente se colocó en un vaso de precipitado de 50 mL y se le agregó 20 mL de agua desionizada. Se agitó manualmente la mezcla de suelo con una varilla de vidrio a intervalos de 5 min durante 30 min. Se dejó reposar 15 min, transcurrido el tiempo nuevamente se agitó la suspensión. Posteriormente se realizó la medición con el potenciómetro previamente calibrado registrando el pH al momento en que la lectura se estabilizó.

2.2.2 Densidad real

Para la medición de la densidad real se utilizó el método del picnómetro descrito en la NOM-021-RENACT-2000, en donde la densidad real se calcula a partir de dos parámetros: la masa y el volumen de una cierta cantidad de suelo.

Se pesó un matraz limpio y perfectamente seco, en el interior del matraz se colocó 5 g de suelo, se prosiguió a registrar el peso del matraz con el suelo; luego se le

adicionó agua desionizada hasta la mitad del volumen del matraz y fue colocado en el desecador de vacío, se realizó vacío durante 15 minutos para eliminar todo el aire retenido en el suelo, posteriormente se dejó reposar 30 minutos, transcurrido el tiempo se retiró el matraz y se prosiguió a llenar hasta aforo con agua desionizada y se registró el peso. Se tomó la temperatura de la suspensión para corregir la densidad del agua por efecto de la temperatura, se vació el matraz, se enjuagó perfectamente y se llenó hasta aforo con agua desionizada y se registró el peso. Se realizaron los cálculos correspondientes para obtener el resultado de la densidad real.

2.2.3 Densidad aparente

Para la medición de la densidad aparente (DA) se utilizó el Manual de laboratorio para el manejo físico de suelos 1991 descrito por Coyote 2021, donde indica que la DA varía principalmente debido a la textura suelo, contenido de MO y el porcentaje de humedad sobre todo cuando existen arcillas expandibles.

Se pesó una probeta de 10 mL, se le agregó suelo hasta la marca de los 10 mL y se golpeó sobre una franela, posteriormente se volvió a agregar el suelo restante hasta los 10 mL, se pesó la probeta con el suelo y de ahí se restó el peso de la probeta y se realizaron los cálculos correspondientes.

$$Densidad\ aparente = \frac{Peso\ del\ suelo}{Volumen} = g/mL \quad \dots\dots\dots Ec. (7)$$

2.2.4 Porosidad de suelo

Una vez obtenidos los valores de ambas densidades el valor del porcentaje de porosidad se obtiene con la siguiente fórmula.

$$\% P = \frac{Dr - Da}{Dr} \times 100 \quad \dots\dots\dots Ec. (8)$$

2.2.5 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica se determinó en el sobrenadante de una muestra de suelo saturado con agua según el método NOM-021-RECNAT-2000. Para lo cual se pesaron 10 g de suelo y se les añadió 100 mL de agua desionizada removiendo con una espátula, hasta llegar al punto de saturación. Tras reposar durante 24 horas aproximadamente con el recipiente tapado, se procedió a la obtención del extracto de saturación (sobrenadante) mediante una bomba de succión. Una vez recogido el extracto, se midió la conductividad eléctrica ($\mu\text{s}/\text{cm}$) mediante un conductímetro y se expresó en dSm^{-1} a 25 °C.

2.2.6 Análisis granulométrico

Para realizar el análisis granulométrico por tamizado se utilizó el método de carteo esto para reducir la muestra representativa a un tamaño conveniente de tamizar. Se realizó sobre todo en muestras cuya grava no es limpia, sino que contiene mucho material arcilloso que rodea al agregado grueso, se disgregaron los terrones arcillosos del material y se secó a temperatura ambiente. Posteriormente se colocaron los tamices ordenados en forma descendente en cuanto a su diámetro para que los diámetros mayores queden arriba, siendo la última en colocar la malla N° 200, debajo de la cual se coloca una base como se muestra en la figura 2.4.



Figura 2.4 Tamices ordenados en forma descendente

El material que queda retenido en cada uno de los tamices se pesa, anotando el peso de cada uno. También se anota el material que queda en la base de bajo de la malla N° 200. El tamizado se puede realizar tanto en seco como en húmedo.

2.3 Separación de la fase inorgánica de las muestras de suelo

a) Tratamiento alcalino por el método de Swift (1996) y modificado Jiménez y col. (2014).

Se pesaron 10 g de suelo y se suspendieron en 100 mL de agua desionizada, el pH se ajustó a 2 con una solución 1 M de HCl. La suspensión se agitó por 1 hora a 60 rpm, el sólido se recuperó por centrifugación a 4500 rpm durante una 1 hora y se decantó. Se le añadió una solución 0.1 M de NaOH al sólido, manteniendo la misma proporción, se agitó por 4 horas y se dejó sedimentar toda la noche. Los sólidos (materiales inorgánicos) y el sobrenadante (ácidos húmicos) se separaron por centrifugación a 4500 rpm durante 1 h y se decantó. Los sólidos que contenían materiales inorgánicos se lavaron con agua desionizada hasta que el pH de la solución de lavado este neutro (7 y 8). El sólido se recuperó por decantación y se puso a secar en un horno para vacío a 60 °C. Este tratamiento se realizó dos veces

a las muestras de suelo para eliminar toda la materia orgánica que pudiera estar presente.

b) Tratamiento con peróxido de hidrógeno

Para este tratamiento se utilizó el método AS-09 descrito en la NOM-021-RENACT-2000, donde se pesó 30 g de suelo de textura fino en un vaso de precipitado de 500 mL, se le agregó 20 mL de peróxido de hidrógeno al 30% y se puso a evaporar a temperatura de 60 °C hasta sequedad, se agregaron otros 20 mL y observó la reacción. Se evaporó nuevamente hasta sequedad. Se repitió este procedimiento hasta que no hubo efervescencia al peróxido de hidrógeno.

2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental por espectrometría de rayos x de energía dispersa (EDS)

El análisis se realizó directamente sobre las muestras, se colocó una pequeña porción de polvo fino sobre cinta de cobre previamente fijada en una placa de aluminio. Las muestras se analizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Jeol, modelo JSM-6610LV acoplado a un sistema de espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

2.5 Difracción de rayos X (DRX)

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X para identificar la composición mineralógica presente, en las muestras. Las muestras se colocaron en un porta muestras y se analizaron en un difractómetro de polvos. Se utilizó un equipo Difractómetro D8 ADVANCE, BRUKER, bajo las siguientes condiciones, rango de 5-75 2θ , paso de 0.03, voltaje de 35 kV y corriente del tubo de 35 mA. Los difractogramas de los materiales se compararon con diferentes patrones de difracción de rayos X correspondientes a la biblioteca PDF (Powder Diffraction Files, por sus siglas en inglés) para identificar las principales fases cristalinas que los componen.

2.6 Espectroscopia de absorción infrarroja (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica analítica no destructiva que se emplea para determinar de manera cualitativa los compuestos moleculares de muestras sólidas. Las muestras para espectrofotometría fueron tamizadas para obtener número de malla 100, fueron secadas a un horno de vacío a una temperatura de 45 °C, posteriormente las muestras fueron analizadas por espectrofotometría de infrarrojo (FT-IR) en un equipo marca Varian 640-IR.

2.7 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se determino el análisis termogravimétrico de las muestras de estudio para determinar la pérdida de materia orgánica, se empleó un equipo SDT Q600 V20.9 Build 20, el cual se pesaron aproximadamente 5 mg de muestra de suelo, fueron analizadas en un intervalo de temperatura ambiente a 800°C en atmósfera inerte de helio, utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

2.8 Determinación del carbono orgánico total en suelos

Para la cuantificación de carbono orgánico total (COT) se utilizó el método del colorimétrico reportado por Alemán et al. (2015), donde se realizó una curva de calibración utilizando soluciones patrón de sacarosa grado analítico, $K_2Cr_2O_7$ 1 N y ácido sulfúrico 96%. Se prepararon ocho estándares de trabajo en matraces de 50 mL, en los que se añadieron alícuotas que van de 0 a 6 mL, se adicionó 2.5 mL de $K_2Cr_2O_7$, posteriormente se adicionó 3.75 mL de H_2SO_4 ; se dejó reposar durante 30 minutos transcurrido el tiempo se aforaron los matraces, se observó la secuencia de colores que van de amarillo (estándar 1) hasta verde (estándar 8). Transcurridas las 24 horas de preparación de las muestras se procedió a leer a una longitud de onda a 590 nm. Para la determinación de COT en las muestras de suelo se pesaron 0.5 g, se transfirió en un matraz de 50 mL, se le adicionó 2.5 mL de $K_2Cr_2O_7$, posteriormente se le adicionó 3.75 mL de H_2SO_4 . Se llevó a digestión durante 30 min a una temperatura de 135°C, transcurrido el tiempo se dejó enfriar y después se aforo con agua desionizada; se centrifugó a 3600 rpm durante 10 minutos,

posteriormente se cuantificó el COT mediante un espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda de 590 nm.

2.9 Curva de calibración de atrazina

Se preparó una solución madre de concentración inicial de 100 mg/L de estándar atrazina marca SIGMA ALDRICH, esta se disolvió en 10 mL de metanol grado HPLC posteriormente se aforó en un matraz de 50 mL con agua desionizada, a partir de esta solución se prepararon disoluciones de 0.4, 0.6, 0.8, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2 mg/L, posteriormente se utilizó una jeringa de 5 mL, la solución se filtró con una membrana de 0.22 μm , y se almacenó un viales de 2 mL, para su posterior análisis en un equipo de UPLC marca ACQUITY WATERS con software Empower 3, las condiciones de operación fueron: fase móvil 50/50 (V/V) de acetonitrilo/agua, tasa de flujo 0.3 mL/min, temperatura de columna 30°C y de la muestra 20 °C con una longitud de onda del detector a 225 nm. El tiempo de retención para la atrazina fue de 3 minutos, se generó una curva de calibración, leyendo secuencialmente los patrones preparados, posteriormente se graficó y ajustó a una regresión lineal para obtener la curva de calibración mediante una gráfica.

Se preparó una segunda curva de calibración con una solución madre de concentración inicial de 100 mg/L de estándar de atrazina marca ANSA, esta se disolvió en 10 mL de metanol grado HPLC posteriormente se aforó en un matraz de 50 mL con agua desionizada, a partir de esta solución se prepararon disoluciones de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 y 2 mg/L, posteriormente se utilizó una jeringa de 5 mL, la solución se filtró con una membrana de 0.22 μm , y se almacenó un viales de 2 mL, para su posterior análisis en un equipo de UPLC marca ACQUITY WATERS con software Empower 3, las condiciones de operación fueron: fase móvil 50/50 (V/V) de acetonitrilo/agua, tasa de flujo 0.3 mL/min, temperatura de columna 30°C y de la muestra 20 °C con una longitud de onda del detector a 225 nm. El tiempo de retención para la atrazina fue de 3 minutos. se generó una curva de calibración, leyendo secuencialmente los patrones preparados, posteriormente se graficó y ajustó a una regresión lineal para obtener la curva de calibración mediante una gráfica.

2.10 Cinéticas de adsorción de atrazina en muestras de suelo

Se realizó una cinética de adsorción de concentración inicial de 1.2 mg/L de estándar atrazina SIGMA ALDRICH, se pusieron en contacto 0.5 g de suelo tratados con el método de peróxido de hidrógeno, en viales ámbar de 20 mL, se le adicionó 10 mL de solución de atrazina bajo las siguientes condiciones: en un baño de agitación a temperatura de 25 °C, 100 rpm, por 30 min, 1, 3, 6, 9, 12, 24 y 48 h. Transcurrido el tiempo de contacto se separaron los sobrenadantes mediante la decantación, se centrifugó a 4500 rpm durante 15 minutos, se filtraron en membranas de 0.22 µm y se almacenaron en viales de 2 mL para posteriormente analizar los sobrenadantes mediante UPLC marca ACQUITY WATERS.

Se realizó otra cinética de adsorción de concentración inicial de 1.9 mg/L de atrazina grado técnico de la marca ANSA, se pusieron en contacto 0.5 g de suelo completo y tratados con el método de peróxido de hidrógeno, en viales ámbar de 20 mL, se le adicionó 10 mL de solución de atrazina bajo las siguientes condiciones: en un baño de agitación a temperatura de 25 °C, 100 rpm, por 30 min, 1, 3, 6, 9, 12, 18 h. Transcurrido el tiempo de contacto se separaron los sobrenadantes mediante la decantación, se centrifugó a 4500 rpm durante 15 minutos, se filtraron en membranas de 0.22 µm y se almacenaron en viales de 2 mL para posteriormente analizar los sobrenadantes mediante UPLC ACQUITY WATERS.

2.11 Isotermas de adsorción de atrazina en muestras de suelo

Se realizó una isoterma de adsorción de concentración inicial de 0.5, 1, 1.5, 2 y 2.5 mg/L de estándar atrazina de la marca ANSA, se pusieron en contacto 0.5 g de suelo completo y tratados con el método de peróxido de hidrógeno, en viales ámbar de 20 mL, se le adicionó 10 mL de solución de atrazina bajo las siguientes condiciones: en un baño de agitación a temperatura de 25 °C, 100 rpm, por 24 h. Transcurrido el tiempo de contacto se separaron los sobrenadantes mediante la decantación, se centrifugó a 4500 rpm durante 15 minutos y se filtraron en membranas de 0.22 µm y se almacenaron en viales de 2 mL para posteriormente analizar los sobrenadantes mediante UPLC.

3. RESULTADOS

3.1 Obtención de las muestras de suelo

El muestreo se realizó a una profundidad de 30 cm donde se obtuvieron 5 submuestras como se puede observar en la figura 3.1, para posteriormente homogenizarlas y obtener una muestra compuesta de acuerdo con la NOM-021-RENACT-2000 y NMX-AA-132-SCFI-2006.

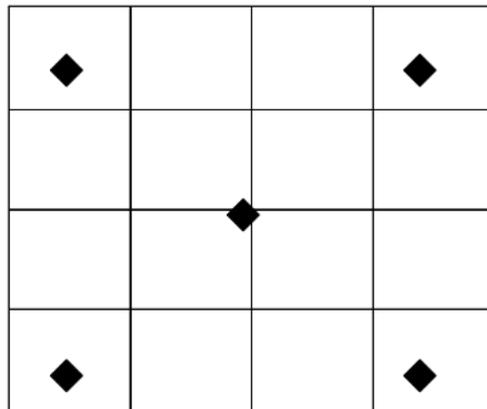


Figura 3.1 Esquema de distribución en tresbolillo de los incrementos a tomar para la formación de una muestra compuesta.

Para horizontes mayores a 30 cm deben tomarse tantas muestras de 30 cm como sean necesarias para cubrir el espesor total. Para profundidades mayores a 2 m el intervalo de muestreo deberá ser definido con su justificación correspondiente. En el muestreo de detalle, cada muestra compuesta se constituye con cinco muestras simples tomadas en tresbolillo (ver figura 3.1) distribuidas uniformemente. El proceso de homogeneización se puede desarrollar en campo asegurando que las muestras simples tengan masa o volumen similares. En caso de presencia de restos de plantas, se deben retirar antes del muestreo, salvo que se consideren importantes para el caso en estudio. El homogeneizado puede lograrse utilizando bolsas de polietileno, haciendo girar la muestra en todas direcciones o en una tina de plástico, evitando la contaminación de otros materiales.

En la figura 3.2 se puede observar que se realizó un pozo para obtener las muestras de suelo mediante unas palas, donde se puede apreciar al momento de obtener las muestras estos tenían humedad, al secarlos a temperatura ambiente estos cambiaron de color.



Figura 3.2 Muestra de suelo de Mexicaltzingo, Estado de México

Las muestras de suelo se pusieron a secar en la sombra a temperatura ambiente, se tamizó a diferentes mallas y se almacenaron para su posterior uso como se puede observar en las figuras 3.3 y 3.4.

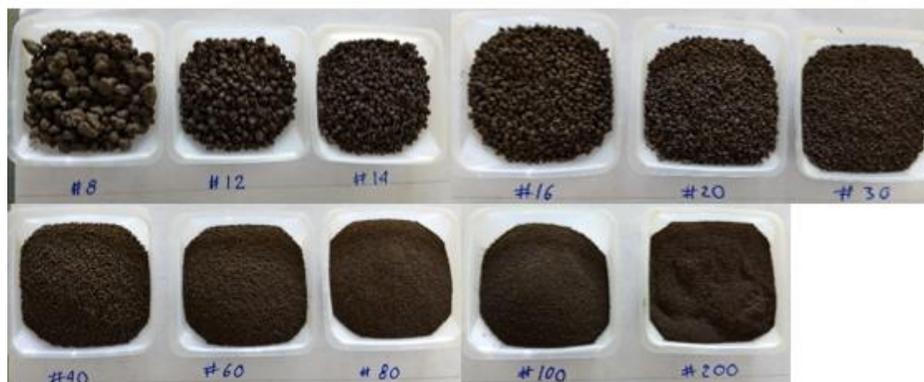


Figura 3.3 Muestra de suelo tamizado de Metepec, Estado de México

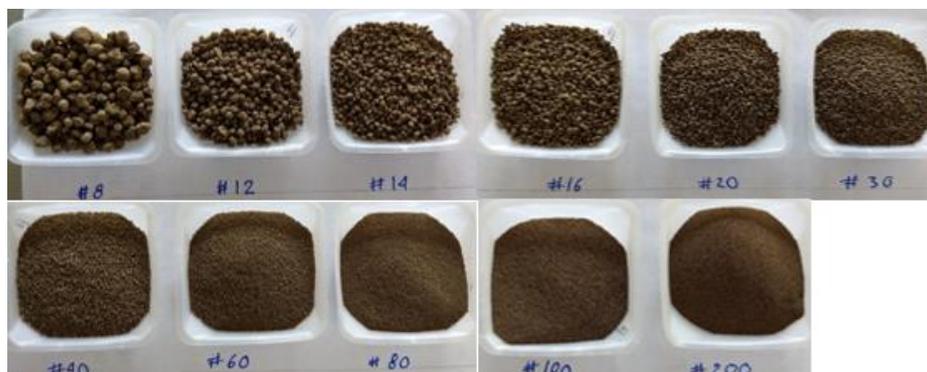


Figura 3.4 Muestra de suelo tamizado de Mexicaltzingo, Estado de México

3.2 Características físicas y químicas de los suelos

3.2.1 Medición de pH

En la tabla 3.1 se reportan los valores de pH determinados mediante el método AS-02 descrito en la NOM-021-RENACT-2000 para las muestras de suelo. De acuerdo con la interpretación de los resultados descritos en la norma ya antes mencionada los suelos con valores de pH menores a 5 son considerados fuertemente ácidos, en el rango de 5.1 a 6.5 son considerados moderadamente ácidos y de 6.6 a 7.3 son neutros. En un estudio realizado Martínez (2013) reporta pH de 5.2 y 6.2 de uso agrícola en municipio de Toluca, Estado de México. De acuerdo con los resultados obtenidos las muestras de suelo Metepec es un suelo considerado moderadamente ácido y la muestra Mexicaltzingo moderadamente ácido.

Tabla 3.1 Análisis de pH en las muestras de suelo.

MUESTRAS	pH
Metepec	6.1
Mexicaltzingo	5.1

El pH es un parámetro que permite conocer que tan ácida o alcalina es la solución del suelo, ya que es donde las raíces de las plantas toman los nutrientes necesarios para su crecimiento y desarrollo. Existen cuatro intervalos de pH que permiten tener una idea de lo que ocurre en el suelo: 1) pH menor a 4 indica la presencia de ácidos libres como producto de la oxidación de sulfuros, 2) valores por

debajo de 5 sugiere la presencia de aluminio intercambiable o exceso de manganeso, 3) pH entre 7.3 y 8.4 señala la posibilidad de tener carbonato de calcio (CaCO_3), y 4) pH mayor a 8.2 la posible presencia de concentraciones elevadas de sodio intercambiable (INTAGRI, 2018).

3.3.2 Densidad real (DR)

En la tabla 3.2 se muestran los valores promedios obtenidos de la DR determinada mediante el método SA-04 descrito en la NOM-021-RENACT-2000, determinar esta variable permite estimar la composición mineralógica del suelo. Coyote 2021 menciona que valores menores de 2.5 g/cm^3 se encuentra humus y yeso, de 2.5 a 3.0 arcillas, cuarzo, feldespatos, calcitas y micas, de 3.0 a 4.0 limonitas, piroxenos y olivinos, mayor de 4.0 hematitas y magnetitas. De acuerdo con los valores obtenidos en las dos muestras de suelo éstas no sobrepasan a 2.5 g/cm^3 por lo que nos indica que hay presencia de humus y yeso. Estos valores son similares a los reportados por Coyote (2021) que obtuvo densidades reales de 2.40 a 2.85 g/cm^3 en muestras de suelos de uso agrícola del Municipio de Calimaya, Estado de México, al igual que Cardoso (2019) que reporta una densidad real de 2.38 g/cm^3 en el suelo proveniente de Temascaltepec, México.

Tabla 3.2 Densidad real de las muestras de suelo agrícola

Muestra	Dr (g/cm^3)
Meteppec	2.43 ± 0.05
Mexicaltzingo	2.34 ± 0.07

3.3.3 Densidad aparente (DA)

Los valores de DA se muestran en la tabla 3.3, de acuerdo con la interpretación de la NOM-021-RECNAT-2000, donde indica que menor a 1 g/cm³ son suelos de tipo orgánico y volcánico, 1.0-1.19 suelos arcillosos, 1.20-1.32 suelos francos limosos y mayor a 1.32 g/cm³ son suelos arenosos. Los resultados obtenidos indican que la muestra de Metepec es un suelo de tipo orgánico y volcánico debido a que presenta una densidad aparente de 0.79 g/cm³, la muestra de Mexicaltzingo presenta una DA de 1.15 g/cm³ lo que indica que son suelos arcillosos.

Tabla 3.3 Densidad aparente de las muestras de suelo agrícola

Muestra	DA (g/cm ³)
Metepec	0.79±0.02
Mexicaltzingo	1.15±0.16

3.3.4 Porosidad del suelo

Con los valores obtenidos de DA y DR se obtuvo el porcentaje de porosidad, los valores de este parámetro se muestran en la tabla 3.4, donde se puede observar que ambas muestras de suelo presentan porosidades esto es de acuerdo con Flores 2010 donde indica que valores menores a 30% tienen muy baja porosidad, 30-40 baja, 40-50 media, 50-60 alta y mayores a 60 muy alta porosidad. Brady 2010 menciona que alrededor de 40 y 60% de porosidad contienen un alto contenido de arcillas en los suelos. El espacio poroso del suelo influye directamente la retención de humedad del suelo afectando la disponibilidad de agua, nutrientes y la aireación.

Tabla 3.4 Porosidad de las muestras de suelo

Muestras	Porosidad %
Metepec	68
Mexicaltzingo	51

3.3.5 Conductividad eléctrica (CE)

En la tabla 3.5 se muestran los resultados que se obtuvieron de la conductividad eléctrica utilizando el método AS-18 descrito en la NOM-021-RENACT-2000 en donde se indica que valores menores a 1 decisiemens por metro (dS m^{-1}) son característicos de suelos no salinos, en el rango de 1 a 2 dS m^{-1} son ligeramente salinos y de 2.1 a 4.0 dS m^{-1} se identifican como moderadamente salinos. De acuerdo con los valores obtenidos de las cuatro muestras de suelo se puede indicar que todas corresponden a suelos no salinos; estos resultados no sobrepasan a los valores reportados por Vaca y colaboradores en 2014 que fue de 0.8 dS m^{-1} en suelos de uso agrícola en el estado de México. Valverde (2020) reporta valores de conductividad eléctrica de 0.20 a 0.30 dSm^{-1} en muestras de suelo provenientes del Campus Experimental El Cerrillo de la Facultad de Ciencias Agrícolas de la Universidad Autónoma del Estado de México.

Tabla 3.5 Conductividad eléctrica de las muestras de suelo

Muestra	CE (dSm^{-1})
Meteppec	0.0842±0.02
Mexicaltzingo	0.0515±0

En estos tipos de suelo es favorable que los suelos no sean salinos debido a que si los suelos tienen una alta salinidad y con bajo contenido de arcillas o con bajo porcentaje de MO, la movilidad de la atrazina aumenta, ya que disminuye la adsorción en suelo (Márquez, 2009).

3.3.6 Análisis granulométrico

El análisis granulométrico se determinó con mallas de N° 8, 12, 16, 20, 30, 40, 60, 80, 100 y 200, tomando una cantidad medida de suelo seco pulverizado y haciéndolo pasar a través de las mallas con aberturas cada vez más pequeñas que se va almacenando en la base de los tamices. Se pesó la cantidad de suelo retenido en cada malla y se determinó el porcentaje acumulado del suelo que pasa a través de cada una, en las tablas 3.6 y 3.7 se muestran los resultados obtenidos de las dos muestras de suelo.

Tabla 3.6 Granulometría por tamizado de la muestra de suelo de Metepec

MT					
Malla No.	Abertura (mm)	Masa retenida (g)	% retenido	% retenido acumulado	% que pasa
8	2.38	195	8	8	92
12	1.68	312	12	20	80
14	1.41	111	4	24	76
16	1.19	202	8	32	68
20	0.841	186	7	40	60
30	0.595	314	12	52	48
40	0.420	259	10	62	38
60	0.25	272	11	73	27
80	0.177	96	4	77	23
100	0.149	109	4	81	19
200	0.074	137	5	87	13
Base		338	13	100	
Peso del suelo		2531	100		

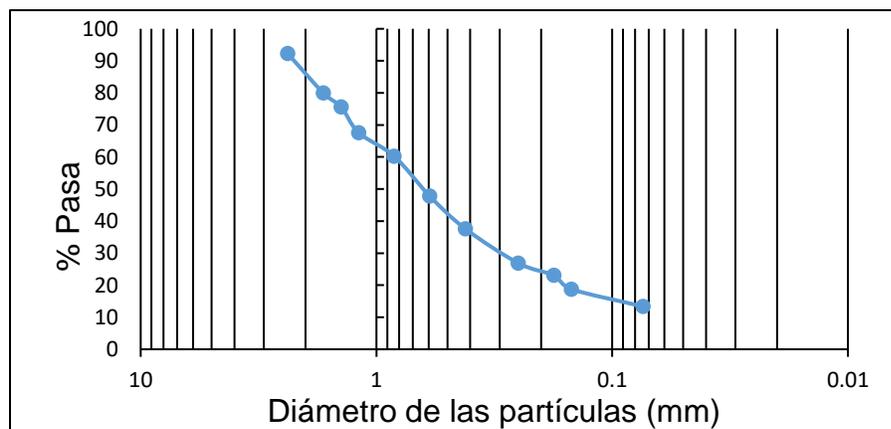


Figura 3.5 Curva granulométrica por medio del tamizado del suelo de Metepec

Tabla 3.7 Granulometría por tamizado de la muestra suelo de Mexicaltzingo

MX					
Malla No.	Abertura (mm)	Masa retenida (g)	% retenido	% retenido acumulado	% que pasa
8	2.38	488	10	10	90
12	1.68	391	8	17	83
14	1.41	135	3	20	80
16	1.19	209	4	24	76
20	0.841	323	6	30	70
30	0.595	665	13	43	57
40	0.420	545	11	54	46
60	0.25	656	13	67	33
80	0.177	355	7	74	26
100	0.149	230	4	78	22
200	0.074	452	9	87	13
Base		675	13	100	
Peso del suelo		5124	100		

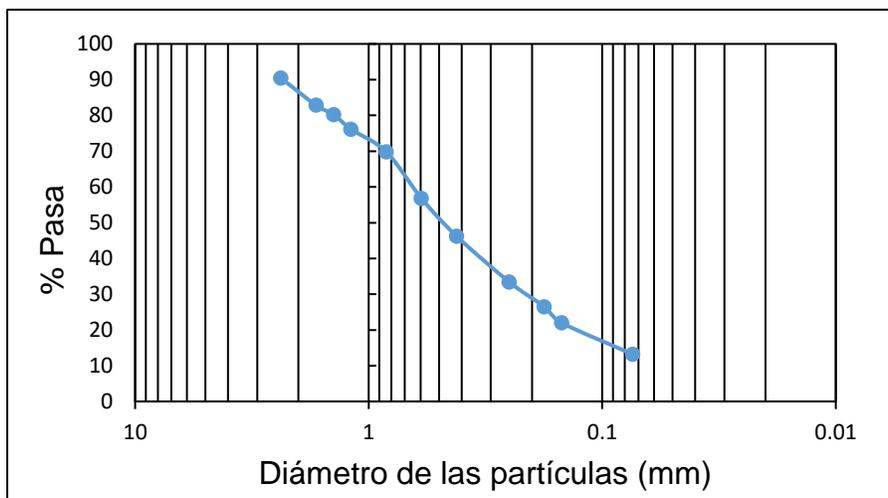


Figura 3.6 Curva granulométrica por medio del tamizado del suelo de Mexicaltzingo

De acuerdo con Asociación Estadounidense de Transporte y Carreteras Estatales Oficiales (AASHTO) y de la Clasificación Unificada de Suelos (Cuerpo de Ingenieros, Departamento del Ejército y Oficina de Recuperación) en la tabla 3.9 se presentan los límites de los tamaños recomendados.

Tabla 3.8 Límites del tamaño de suelos separados

Sistema de clasificación	Tamaño del grano (mm)
Unificado	Grava: 75 a 4.75 mm
	Arena: 4.75 a 0.075 mm
	Limo y arcilla (finos): menor a 0.075 mm
ASHTO	Grava: 75 a 2 mm
	Arena: 2 a 0.05 mm
	Limo: 0.05 a 0.002 mm
	Arcilla: menor a 0.002 mm

En este caso, las tres muestras pertenecen a la fracción de grava y arena de debido a que están en un intervalo de 75 mm a 0.05 mm de acuerdo con el sistema de clasificación ASHTO (Alvitez et al., 2016).

Para los porcentajes que pasan por el tamiz N° 200 es mayor al 50%, por lo que pertenecen a un suelo de partículas finas y que contiene limos y arcillas (González, 2020).

3.3 Separación de la fase inorgánica de las muestras de suelo

Los componentes inorgánicos del suelo incluyen arena, arcilla y piedra caliza. Los componentes orgánicos son ácidos fúlvicos (FA), solubles en soluciones de pH = 1; ácidos húmicos, que son los más abundantes y solubles en soluciones de pH = 10; y huminas (insoluble en soluciones de pH 1 o 10), que pueden permanecer con los componentes inorgánicos cuando la separación se basa en alternar el pH de las soluciones (Jiménez et al., 2014), en las figuras 3.7 y 3.8 se pueden observar los colores de las soluciones que van de café claro a negro después de realizar el tratamiento de las muestras.



Figura 3.7 Tratamiento de la muestra de Metepec



Figura 3.8 Tratamiento de la muestra de Mexicaltzingo

Jiménez y colaboradores (2014), mencionaron que el 1% del material orgánico y los principales componentes inorgánicos fueron feldespatos, cuarzo y montmorillonita. Además de los elementos de estos minerales (Na, Mg, Al, Si y Ca), las partículas de tamaño tratadas fueron de malla 8 como se pueden observar en las figuras 3.9 y 3.10.



Figura 3.9 Muestra de suelo de Metepec: a) tratada y b) tamizada malla No. 200

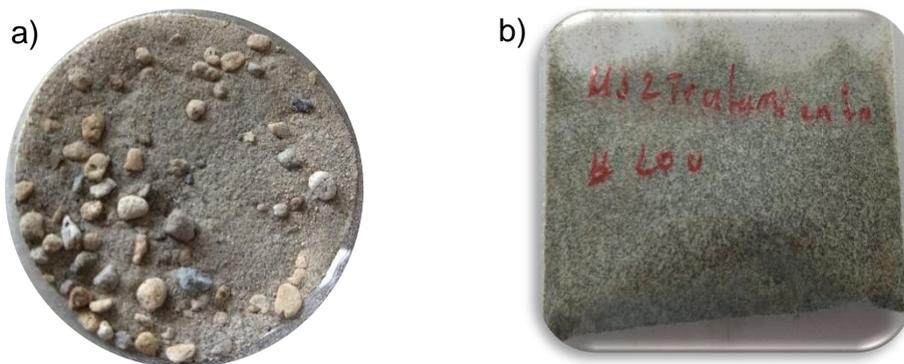


Figura 3.10 Muestra de suelo de Mexicaltzingo: a) tratada y b) tamizada malla No.

200

Para la eliminación de materia orgánica con peróxido de hidrógeno se utilizó el método AS-09 descrito en la NOM-021-RENACT-2000, este tratamiento se realizó para la medición de la densidad real, y posteriormente comparar si hay alguna diferencia entre los dos métodos para la eliminación de la materia orgánica, en la figura 3.11 se observa la muestra de Metepec que presentó mayor efervescencia esto es atribuido a que tal vez contiene mucha materia orgánica, en la figura 3.12 se observa la muestra de suelo de Mexicaltzingo donde presenta poca efervescencia lo que indica menor materia orgánica.



Figura 3.11 Muestra de suelo de Metepec tratada con peróxido de hidrógeno

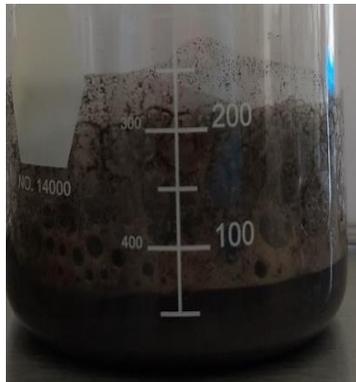


Figura 3.12 Muestra de suelo de Mexicaltzingo tratada con peróxido de hidrógeno

De acuerdo con Gómez et al, 2019 y Guevara 2017 mencionan que el color es una característica relevante en los suelos, los componentes orgánicos (materia orgánica), presentan una coloración parda, gris o negra, por lo que tiñen al suelo de oscuro, los óxidos ferricos y oxihidróxidos de hierro férrico, se observa colores entre el rojo y el amarillo y las sales como el CaCO_3 o CaSO_4 otorgan colores blanquecinos.

Los colores en las diferentes muestras de suelo presentan características morfológicas diferentes que están determinados por el tipo de material parental, el tipo y cantidad de materia orgánica. El color de los suelos a una profundidad de 0-30 cm por lo general son suelos arcillosos y franco arcillosos ya que presentan colores oscuros debido a los elevados contenidos de materia orgánica humificada. Los ácidos húmicos presentes en esta materia orgánica poseen un fuerte poder de coloración negra. Sin embargo, no todos los horizontes ricos en humus son negros. Además, el color del suelo está en dependencia de los minerales expuestos y acumulados por disgregación a partir del material parental (Bermeo B. C.J. 2020).

Todas las muestras de suelo fueron tratadas 5 veces, también se preparó un lote que se lavó después del tratamiento realizado; se secaron a 60 °C se tamizaron a diferentes mallas y almacenadas para posteriormente utilizarlos en los experimentos, cabe destacar que en los experimentos de sorción solo se utilizaron las muestras de suelo completo, muestras tratadas con peróxido de hidrogeno y las muestras tratadas y lavadas.

3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental por espectrometría de rayos x de energía dispersa (EDS)

La estructura del suelo es definida por la forma en que se agrupan las partículas de arena, limo y arcilla. En la Figura 3.13 se presentan las micrografías de la muestra de suelo de Metepec a un aumento de x3000, tamizada a número de malla 100. Donde se puede observar en la figura 3.13 a) partículas de forma irregulares que varían de tamaño, agrupados en granos minerales angulares pequeños y grandes sobresaliendo en las estructuras agregadas (USDA, 1999 y Jiménez, 2016), en la figura 3.13 b) es la muestra de suelo sin materia orgánica donde se puede observar en la superficie poros presentes en dicha muestra lo que sugiere que estaban cubiertos con materiales húmicos de acuerdo con Moretti (2020) y Laird (2001), en la 3.13 c) presenta la micrografía de la muestra tratada con peróxido de hidrógeno, donde se puede observar partículas agrupadas de forma irregulares que varían de tamaño, haciendo aglomerados (Jiménez et al., 2016, Moretti, 2020, Laird, 2001, Melo et al., 2013).

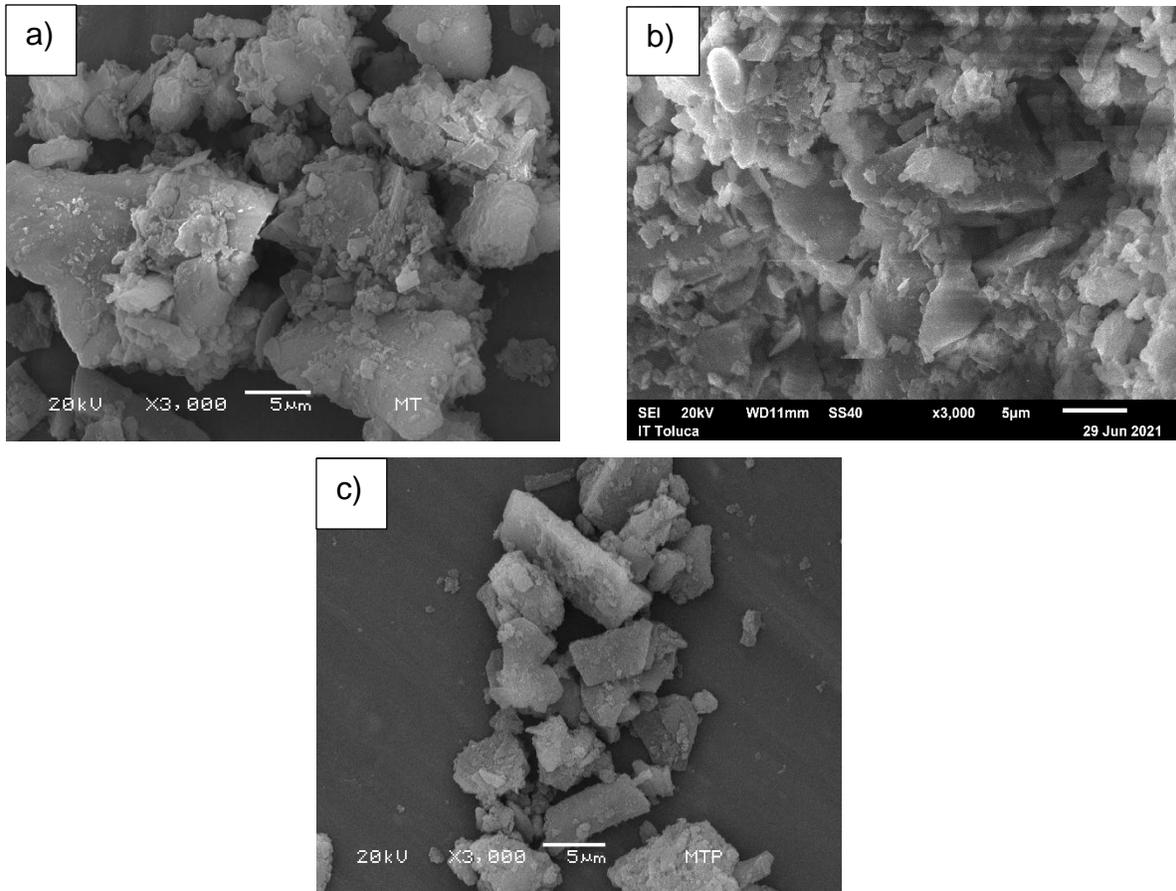


Figura 3.13 Micrografía de la muestra de suelo de Metepec a) muestra completa b) tratada por el método de Jiménez y c) tratado con peróxido de hidrógeno.

En la figura 3.14 a) se puede observar la micrografía de la muestra de suelo de Mexicaltzingo con una morfología aparentemente granulo, en la figura 3.14 b) es la muestra tarada sin materia orgánica donde se puede observar las partículas más lisas en forma de pequeñas laminas y en la figura 3.14 c) se puede observar la micrografía de la muestra de suelo de Mexicaltzingo con una morfología aparentemente granulada que varía en formas y tamaños de partícula (Négre, 2004).

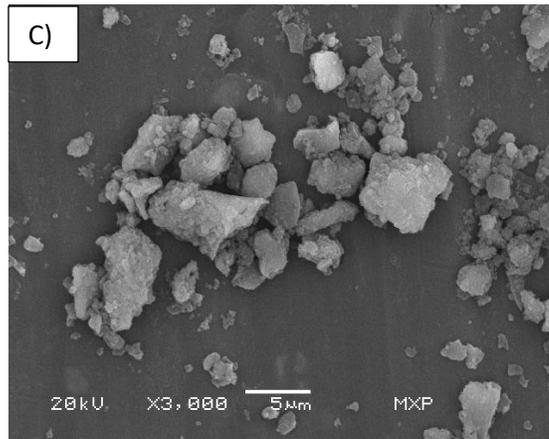
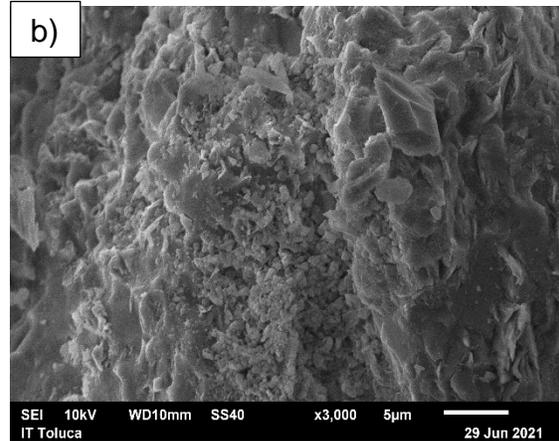
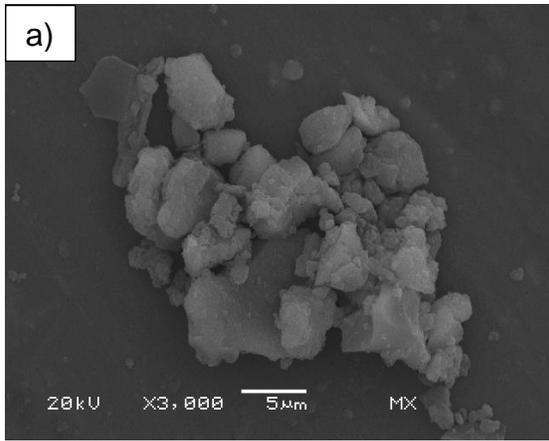


Figura 3.14 Micrografía de la muestra de suelo de Mexicaltzingo a) muestra completa y b) tratada por el método de Jiménez y c) tratada con peróxido de hidrógeno

En la Tablas 3.9 se presenta el contenido elemental en las muestras de suelo sin tratamiento, en la que se observa que hay una mayor cantidad oxígeno, silicio, aluminio elementos principales que se encuentran en las arcillas y en menores cantidades el fósforo, potasio, sodio, calcio, hierro, etc.

Tabla 3.9 Análisis elemental por EDS de las muestras de suelo

ELEMENTOS (%)	MUESTRAS	
	METEPEC	MEXICALTZINGO
C	10.35 ± 1.55	5.72 ± 1.87
O	45.64 ± 22.75	57.14 ± 3.04
Na	0.51 ± 0.66	0.85 ± 0.20
Mg	0.23 ± 0.13	0.30 ± 0.04
Al	3.15 ± 1.43	8.11 ± 0.67
Si	27.98 ± 4.23	22.44 ± 3.14
P	0.03 ± 0.07	0.19 ± 0.03
K	0.26 ± 0.10	0.51 ± 0.13
Ca	1.37 ± 0.83	0.98 ± 0.40
Ti	0.11 ± 0.06	0.39 ± 0.07
Fe	1.44 ± 0.47	3.34 ± 0.82

En la figura 3.15 se muestra la micrografía de la muestra de suelo de Metepec donde permitió identificar partículas en cuya composición se encontró cobre.

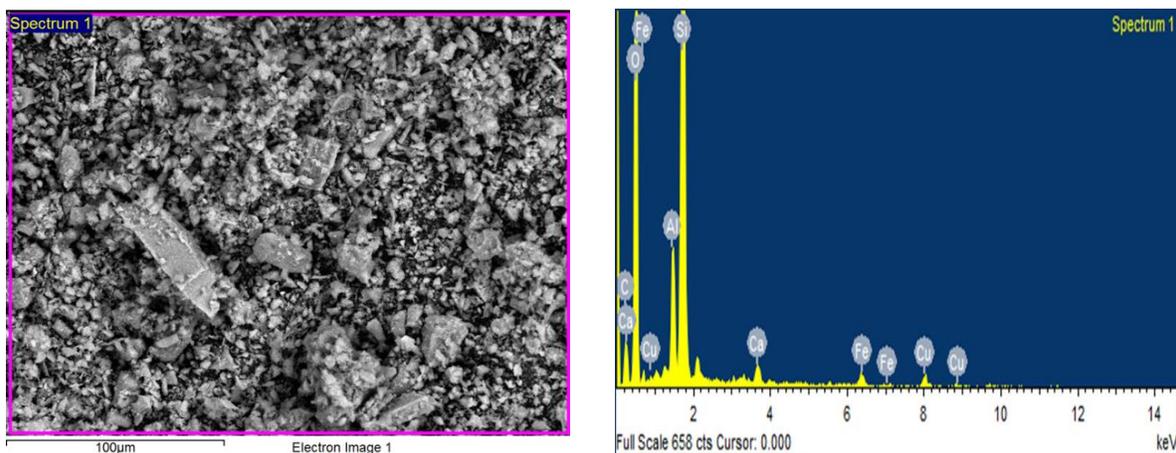


Figura 3.15 Micrografía de la muestra de suelo de Metepec

En la figura 3.16 se muestra la micrografía de la muestra de Mexicaltzingo donde se encontró en las partículas algunos metales como Cobre, Cromo, Níquel y Oro.

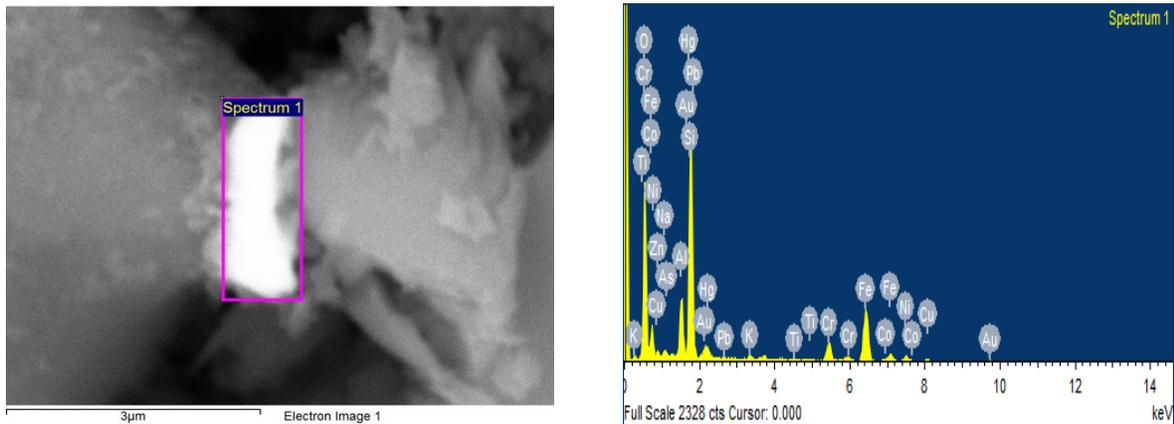


Figura 3.16 Micrografía de la muestra de suelo de Mexicaltzingo

En la Tabla 3.10 se presenta el contenido elemental en las muestras de suelo sin tratamiento y tratadas con uno y dos tratamientos para la eliminación de materia orgánica, así como el tratamiento con peróxido de hidrógeno. Donde se puede observar que hay una mayor cantidad oxígeno, silicio y aluminio, elementos principales que se encuentran en las arcillas (Berumen, 2021) y en menor cantidad se encuentran fósforo, potasio, sodio, calcio y hierro, etc., que son elementos necesarios para el crecimiento y la supervivencia de las plantas. De acuerdo con los porcentajes de los elementos identificados se observó que no hay cambios importantes, lo que indica que posiblemente no es necesario realizar un doble tratamiento a las muestras de suelo, con respecto al aumento del carbono se debe tal vez a sustancias orgánicas insolubles como son las huminas (Jiménez et al., 2014). En cuanto al tratamiento con peróxido de hidrógeno no se detectó la presencia de carbono en la muestra de Mexicaltzingo, pero si se encontraron algunos metales como cobre, cromo, níquel y sorprendentemente se encontró oro.

Tabla 3.10 Análisis elemental por EDS de las muestras de suelo

ELEMENTOS (%)	MUESTRAS							
	METEPEC				MEXICALTZINGO			
	MT	MTJ1	MT2J2	MTP	MX	MXJ1	MXJ2	MTP
C	10.35 ± 1.55	10.29±1.58	12.55±2.89	9.04±7.94	5.72 ± 1.87	8.25±3.49	14.29±2.29	0
O	45.64 ± 22.75	53.61±0.59	53.09±1.78	55.25±1.38	57.14 ± 3.04	53±1.14	51.15±1.90	56.15±1.52
Na	0.51 ± 0.66	2.68±0.13	1.17±0.22	0.30±0.51	0.85 ± 0.20	2.84±0.46	1.93±0.06	1.28±0.24
Mg	0.23 ± 0.13	0	0	0.13±0.22	0.30 ± 0.04	0	1.07±0.17	0
Al	3.15 ± 1.43	5.99±0.42	2.86±0.17	4.36±0.79	8.11 ± 0.67	7.29±0.20	5.62±0.19	9.80±0.57
Si	27.98 ± 4.23	22.31±1.17	27.69±1.42	26.01±5.67	22.44 ± 3.14	22.69±2.14	20.66±1	24.90±1.25
P	0.03 ± 0.07	0	0	0	0.19 ± 0.03	0	0	0
K	0.26 ± 0.10	0	0	0.26±0.45	0.51 ± 0.13	0.33±0.47	0.24±0.42	0.48±0.42
Ca	1.37 ± 0.83	2.58±0.11	1.19±0.06	0.92±0.09	0.98 ± 0.40	2.85±0.29	1.99±0.20	2.06±0.30
Ti	0.11 ± 0.06	0.69±0.09	0.17±0.30	0	0.39 ± 0.07	2.79±0.64	0.38±0.33	0.28±0.49
Fe	1.44 ± 0.47	1.85±0.31	1.29±0.37	2.13±0.60	3.34 ± 0.82	0	2.67±0.34	4.65±0.97
Cu	0	0	0	1.61±1.39	0	0	0	1.24±0.94
Cr	0	0	0	0	0	0	0	3.37±1.24
Ni	0	0	0	0	0	0	0	1.84±0.91
Au	0	0	0	0	0	0	0	3.65

MT= suelo de Metepec completo, MTJ1= suelo tratado con el método de Jiménez tratamiento 1, MTJ2= suelo tratado con el método de Jiménez tratamiento 2, MTP= suelo tratado con peróxido de hidrógeno, MX= suelo de Mexicaltzingo completo, MXJ1= suelo tratado con el método de Jiménez tratamiento 1, MXJ2= suelo tratado con el método de Jiménez tratamiento 2, MXP= suelo tratado con peróxido de hidrógeno.

3.5 Espectroscopia de absorción infrarroja (IF-TR)

El análisis de espectroscopia IF-TR se analizó en las dos muestras de suelo tamizadas a número de malla 100 tratadas y sin tratar.

En la figura 3.17 se muestran los espectros de la muestra de suelo completo de Metepec y tratada con peróxido de hidrógeno y en la figura 3.18 el espectro de la muestra tratada y lavada, donde se puede observar los principales grupos funcionales. En la Tabla 3.11 se muestran los grupos funcionales, así como la longitud de onda.

Tabla 3.11 Principales bandas observadas en la muestra de suelo de Metepec

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Citado
1629	Vibración por la flexión de grupos -OH, correspondientes a montmorillonita.	Ghebleh et al., 2021 López, 2020
1030-950	Vibraciones Si-Al, indicadora de presencia de hematita	Sánchez, 2018, López, 2020
800-780	Vibración de estiramiento de Si-O-Al, generalmente de cuarzo.	Sánchez, 2018, López, 2020

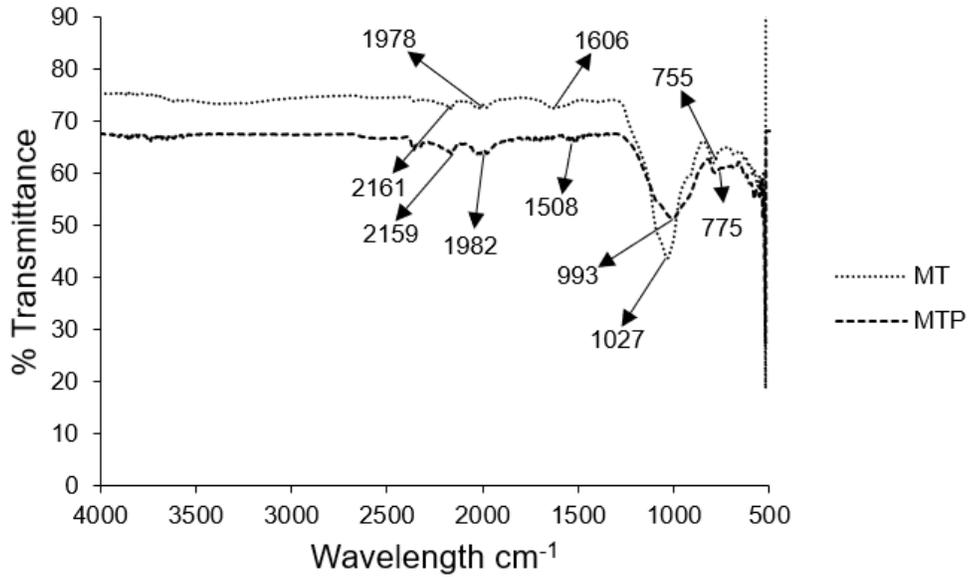


Figura 3.17 Espectro IR-TF de la muestra de suelo completo de Metepec y tratado con peróxido de hidrógeno.

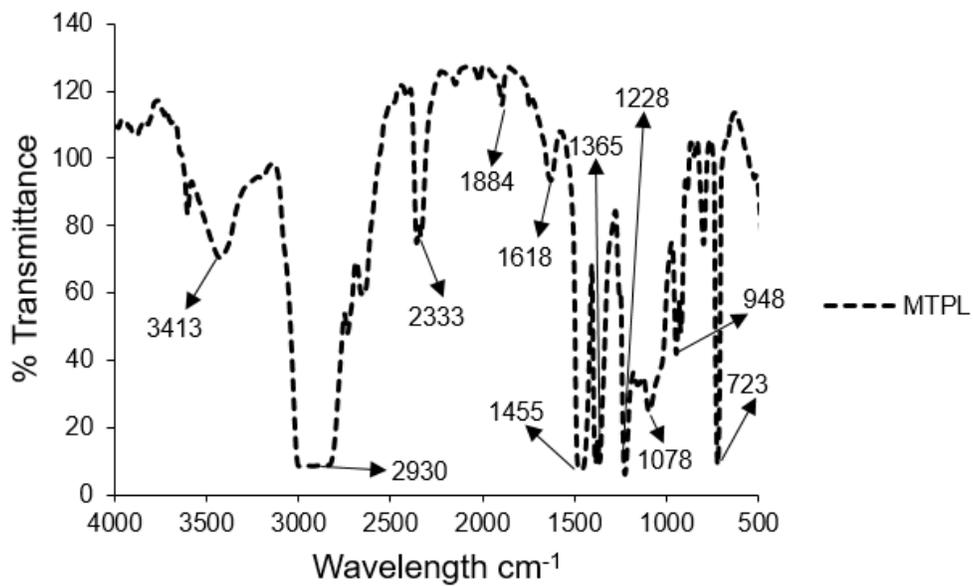


Figura 3.18 Espectro IR-TF de la muestra de suelo de Metepec tratado con peróxido de hidrógeno y lavado

En la figura 3.19 se muestran los espectros de la muestra de suelo completo de Mexicaltzingo y tratada con peróxido de hidrógeno y en la figura 3.20 el espectro de la muestra de suelo tratada y lavada, donde se puede observar los principales grupos funcionales. En la Tabla 3.12 se muestran los grupos funcionales, así como la longitud de onda.

Tabla 3.12 Principales bandas observadas en la muestra de suelo de Mexicaltzingo.

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Citado
1656	Estiramiento de C=C y al estiramiento asimétrico de -COO ⁻ en acetonas, carboxilos y lignina.	Ghebleh et al., 2021, Tinti et al., 2015 López, 2020
1030-950	Atribuido a minerales arcillosos de Si-O-Al	Sánchez, 2018
800-780	Vibraciones de Si-O, generalmente para el cuarzo	Sánchez, 2018

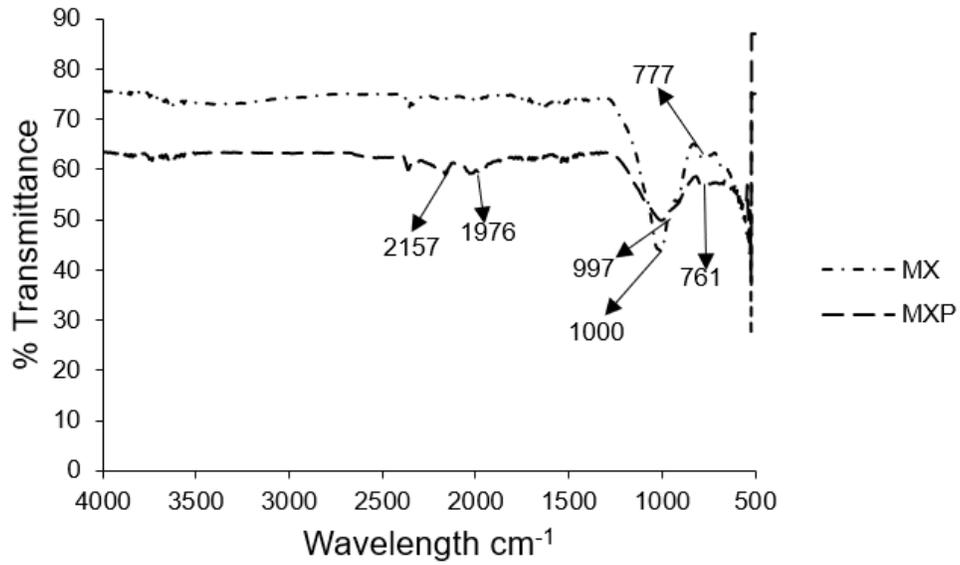


Figura 3.19 Espectro IR-TF de la muestra de suelo completo de Mexicaltzingo y tratado con peróxido de hidrógeno

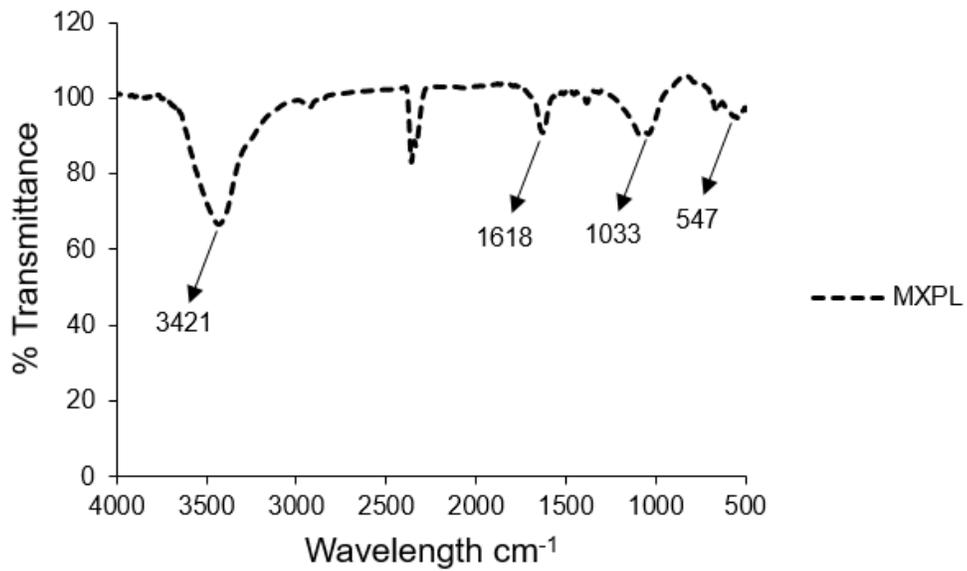


Figura 3.20 Espectro IR-TF de la muestra de suelo de Mexicaltzingo tratado con peróxido de hidrógeno

3.6 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 3.21 se presenta el difractograma de la muestra de suelo de Metepec, se presenta la muestra de suelo completo y la muestra tratada en la eliminación de la materia orgánica, donde se puede observar que ambas muestras presentaron una composición similar con fuertes intensidades en el mineral de albita y con menor intensidad el cuarzo, sin embargo, se distingue un cambio en la intensidad de los picos, Díaz-Nava et al., (2012) indicaron que este tipo de cambios en la intensidad se deben a las variaciones en la distribución electrónica del cristal producidas por las alteraciones en la composición química del mismo.

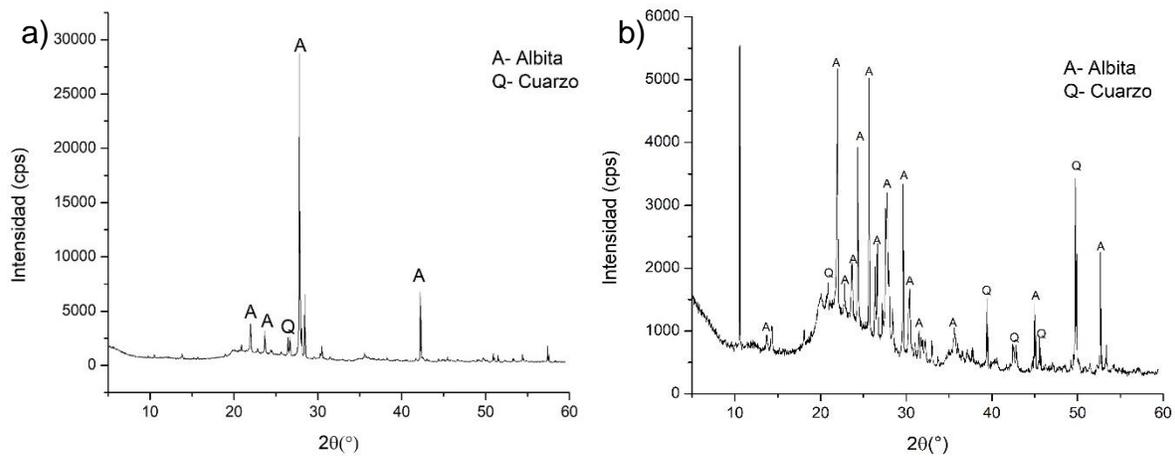


Figura 3.21 Difractograma de la muestra de suelo de Metepec: a) suelo completo y b) suelo tratado con peróxido de hidrógeno

En la Tabla 3.13 se puede observar los componentes minerales de las muestras de suelo de Metepec, y la muestra tratada con peróxido de hidrógeno, así como la fórmula química de cada mineral.

Tabla 3.13 Componentes minerales de la muestra de suelo Metepec

Metepec			
Tratamiento	Minerales	Tarjeta	Fórmula
Suelo completo	Albita	PDF 89-6430	Na (AlSi ₃ O ₈)
	Cuarzo	PDF 05-0490	Si O ₂
Peróxido de hidrógeno	Albita cálcica	PDF 09-0456	(Na, Ca) (Si, Al) ₄ O ₈
	Cuarzo	PDF 03-0419	Si O ₂
	Albita	PDF 19-1184	Na Al Si ₃ O ₈
	Albita	PDF 01-0739	Na Al Si ₃ O ₈

El difractograma de la muestra de suelo de Mexicaltzingo se presenta en la figura 3.22 se observa la muestra de suelo completo y la muestra tratada con peróxido de hidrógeno, donde se puede observar que todas la muestras presentaron una fuerte intensidad en el mineral de albita y con menor intensidad el cuarzo.

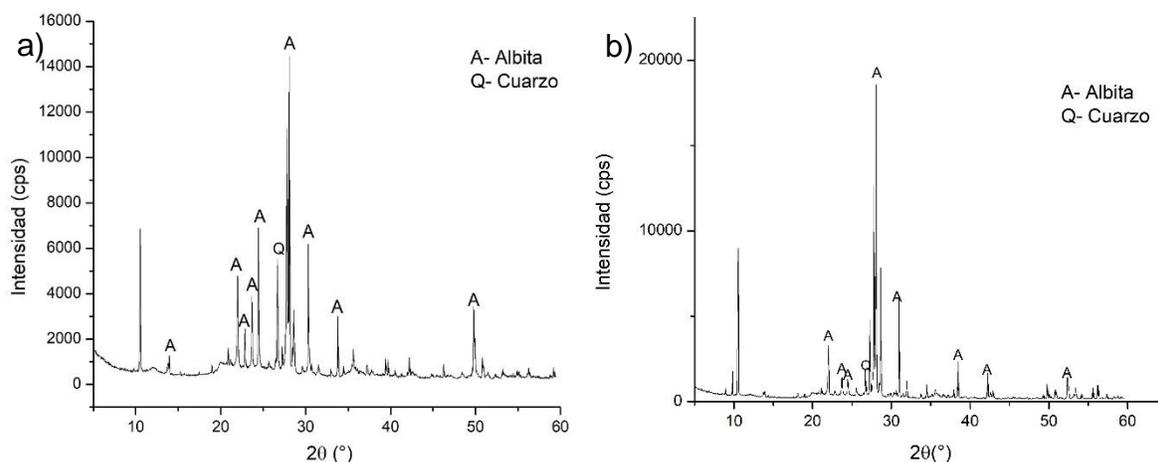


Figura 3.22 Difractograma de la muestra de suelo de Mexicaltzingo: a) suelo completo y b) tratado con peróxido de hidrógeno.

Tabla 3.14 Componentes minerales de la muestra de suelo Mexicaltzingo

Mexicaltzingo			
Tratamiento	Minerales	Tarjeta	Fórmula
Suelo completo	Albita	PDF 89-6430	Na (AlSi ₃ O ₈)
	Albita	PDF 10-0393	Na (Si ₃ Al) O ₈
	Cuarzo	PDF 33-1161	SiO ₂
Peróxido de hidrógeno	Albita	PDF 89-6430	Na (Si ₃ Al) O ₈
	Cuarzo	PDF 33-1161	SiO ₂
	Albita	PDF 10-0393	Na (Si ₃ Al) O ₈

Los minerales encontrados por medio de los difractogramas de rayos X en las dos muestras de suelo fue albita y cuarzo lo que indica que ambas muestras tienen componentes similares, aunque se les haya hecho los tratamientos para la eliminación de la materia orgánica no presentaron diferencias. De acuerdo con los trabajos reportados por Jiménez et al., 2014 y Figueiredo 2011 algunos de los componentes principales encontrados en muestras de suelo son albita de calcio, cuarzo, montmorillonita, illita y halita.

3.7 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se realizó en las dos muestras de suelo Metepec y Mexicaltzingo. En las Figuras 3.23 y 3.24 se observan las diferentes pérdidas de masa que ocurrieron en un rango de temperatura ambiente a 800 °C en las muestras de suelo.

En la primera región (≤ 100 °C) muestra que la pérdida de masa se debe principalmente al agua; en la segunda región (200 a 400 °C), la pérdida de masa se debe a la degradación térmica de la materia orgánica, principalmente grupos funcionales carboxílico y fenólicos, así como compuestos de hidrocarburos.

También podría deberse a la liberación de compuestos orgánicos de bajo peso molecular. La tercera región (400 a 580 °C) la pérdida de masa debido a la descomposición de los compuestos orgánicos recalcitrantes. En la cuarta región (580 a 640 °C), la pérdida de masa se debe principalmente a la deshidratación de hidróxidos metálicos y componentes derivados del carbonato (Chauhan et al.,

2020).

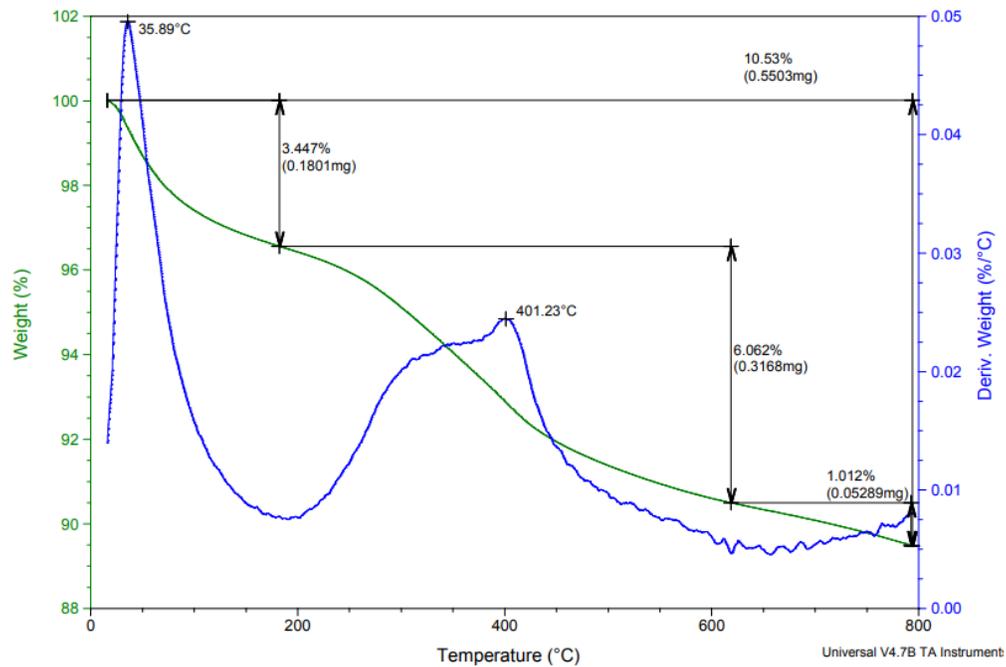


Figura 3.23 Termograma de la muestra de suelo Metepec

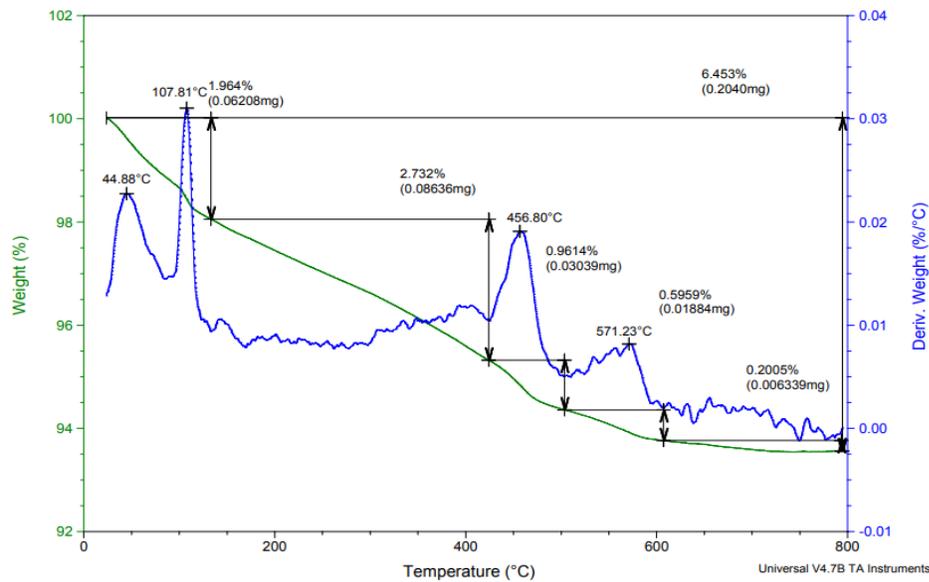


Figura 3.24 Termograma de la muestra de suelo Metepec tratado con peróxido de hidrógeno

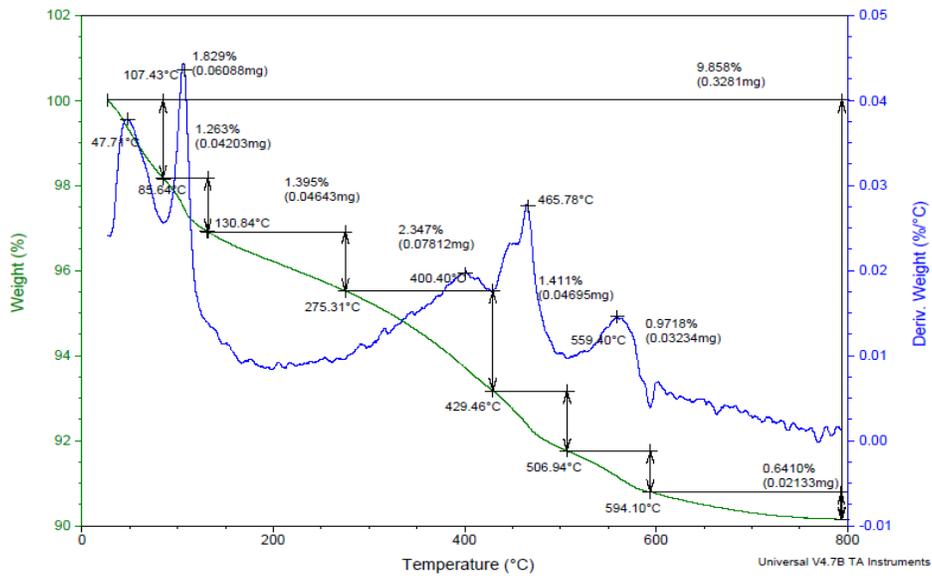


Figura 3.25 Termograma de la muestra de suelo Metepec tratado con peróxido de hidrógeno y lavado con agua desionizada

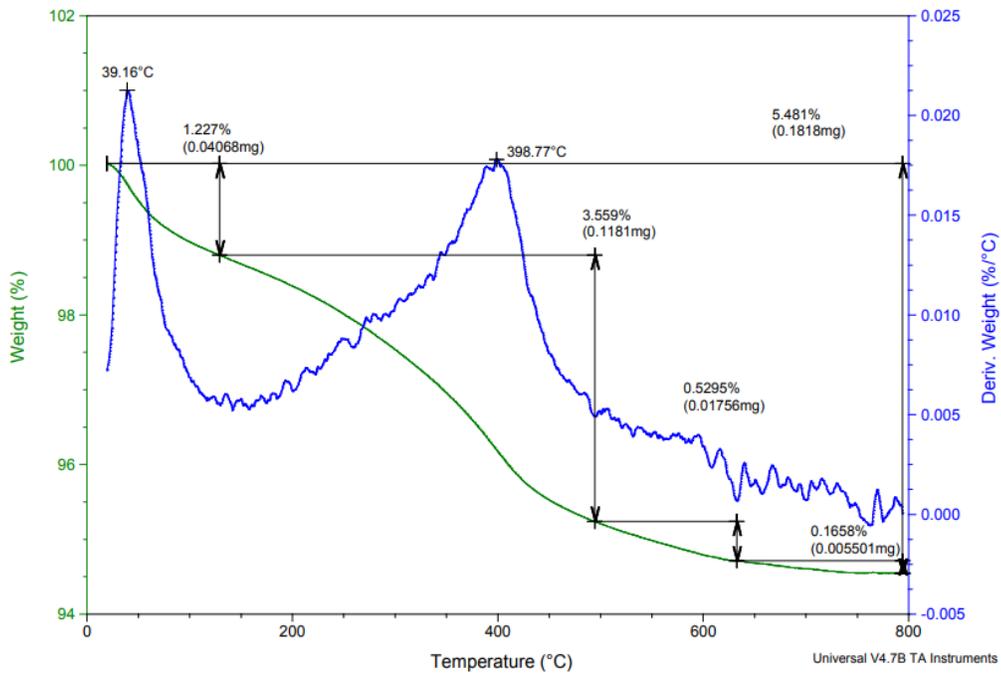


Figura 3.26 Termograma de la muestra de suelo Mexicaltzingo

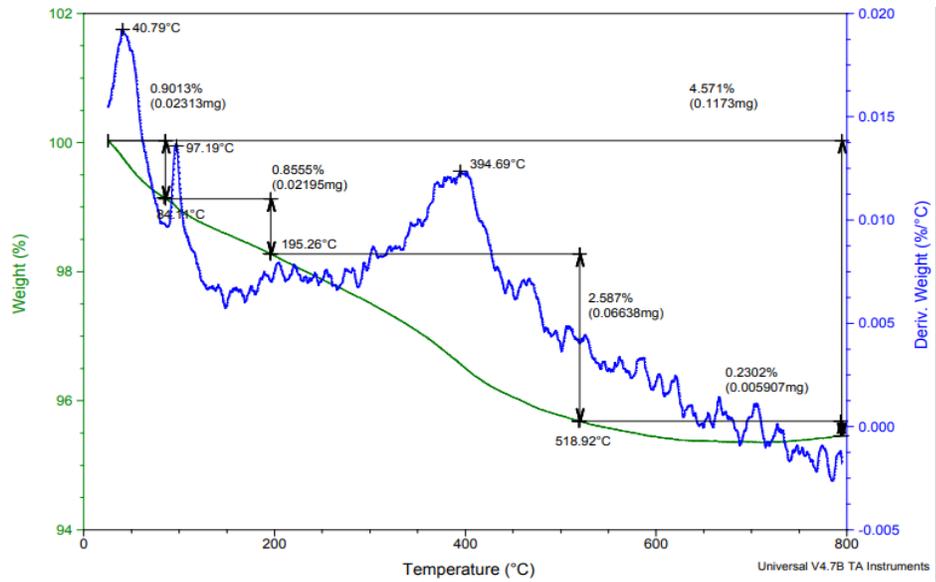


Figura 3.27 Termograma de la muestra de suelo Mexicaltzingo tratado con peróxido de hidrógeno

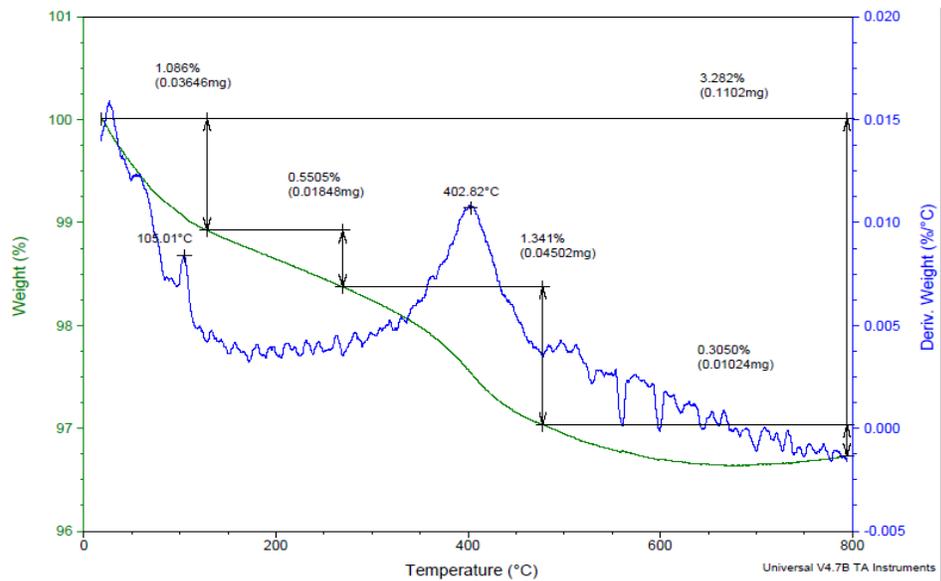


Figura 3.28 Termograma de la muestra de suelo Mexicaltzingo tratado con peróxido de hidrógeno y lavado con agua desionizada

3.8 Determinación del carbono orgánico total en suelos

En la gráfica 3.29 se presentan los resultados obtenidos de la determinación de COT en las muestras de suelo agrícola del estado de México, donde se puede observar que la muestra del municipio de Metepec presentó mayor contenido de Carbono, seguido del suelo de Mexicaltzingo (figura 3.30), estos resultados corresponden cuando se utiliza el método con peróxido de hidrógeno para la eliminación de la materia orgánica debido a que ahí nos indica que si el suelo presenta mucha efervescencia contiene mucha materia orgánica, en cuanto al tratamiento con el peróxido y las muestras lavadas con agua desionizada indican que es mejor lavarlas ya que en las 2 muestras de suelo presentaron un 2 % de materia orgánica aproximadamente, mientras que solo con el tratamiento con peróxido de hidrógeno, la muestra de Metepec presentó un 8 % y Mexicaltzingo un 3 % de materia orgánica.

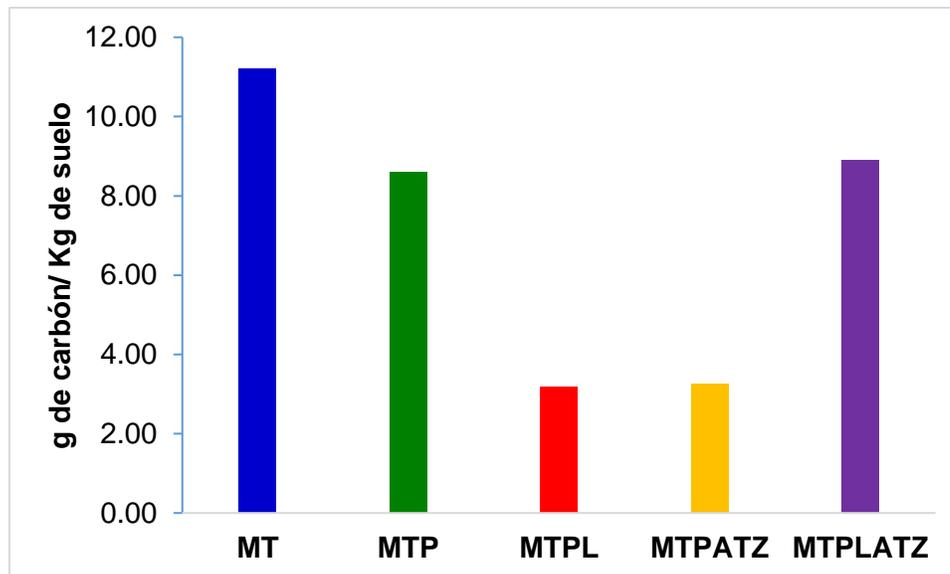


Figura 3.29 Resultados obtenidos de la determinación de COT en las muestras de suelo de Metepec

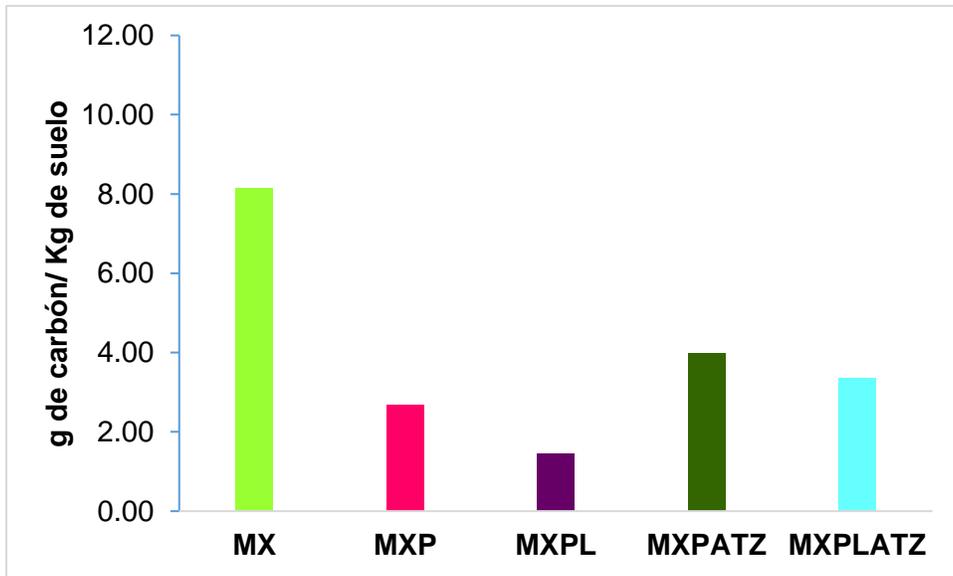


Figura 3.30 Resultados obtenidos de la determinación de COT en las muestras de suelo de Mexicaltzingo

3.9 Curva de calibración de atrazina

En la tabla 3.15 se muestran los datos obtenidos del área y concentración del estándar de atrazina SIGMA ALDRICH, empleadas para la elaboración de la curva de calibración y en figura 3.31 se presenta la curva obtenida de la atrazina estándar, de la regresión lineal y el ajuste por mínimos cuadrados se obtuvo la ecuación de la recta y un coeficiente de determinación $R^2 = 0.9902$, leídas en el UPLC.

Tabla 3.15 Valores para la curva de calibración de estándar de atrazina SIGMA ALDRICH

Concentración (mg/L)	Área
0.4	162579.3
0.6	223400.9
0.8	250031.04
1.2	353376.38
1.4	366477.82
1.6	411160.79
1.8	439028.82
2	481571.88

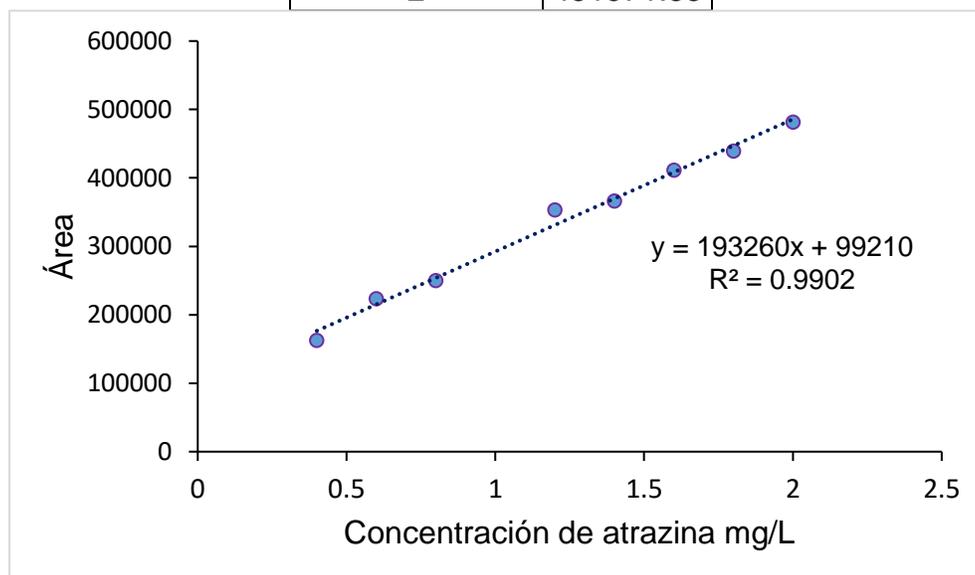


Figura 3.31 Curva de calibración para las soluciones del estándar atrazina SIGMA ALDRICH

En la tabla 3.16 se muestra los datos obtenidos del área y concentración del estándar de atrazina marca ANSA, empleados para la elaboración de la curva y en la figura 3.32 se observa la curva de calibración, con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.9958$, leídas en el UPLC.

Tabla 3.16 Valores para la curva de calibración del estándar de atrazina marca ANSA

Concentración (mg/L)	Área
0.2	158141.881
0.4	251689.913
0.6	307806.429
0.8	380440.867
1	438768.831
1.2	489305.769
1.4	542824.339
1.6	599817.717
1.8	662598.149
2	720592.104

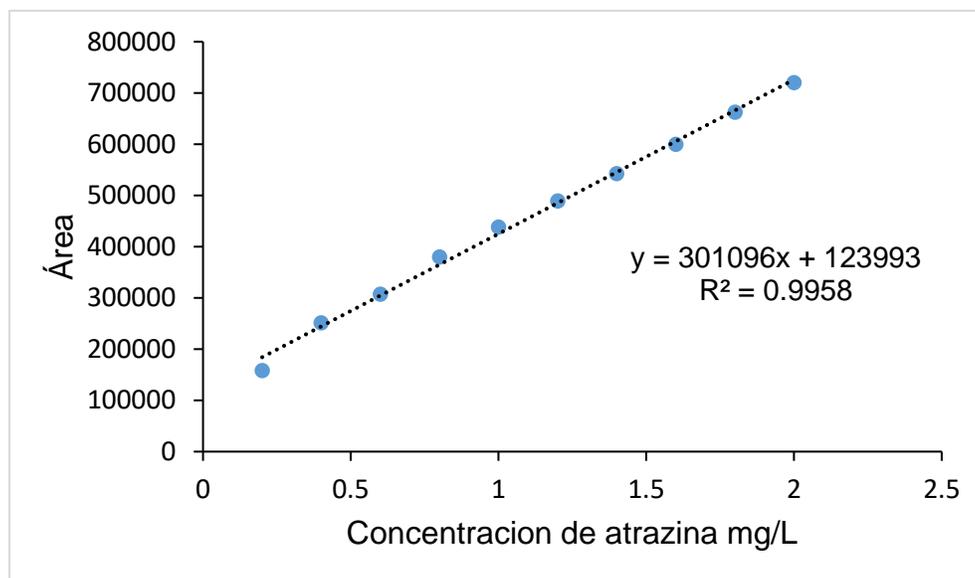


Figura 3.32 Curva de calibración para las soluciones del estándar de atrazina marca ANSA

3.10 Cinéticas de sorción de atrazina en muestras de suelo

El primer experimento cinético se realizó con las tres muestras de suelo completo y tratados con peróxido de hidrógeno. En la Tabla 3.17 se presentan los resultados de las capacidades de remoción obtenidas en la cinética de adsorción a una concentración inicial de 2 mg/L a diferente tiempo de contacto, cabe destacar que este experimento se realizó en el mes de octubre 2022 y por dificultades técnicas con el equipo UPLC las muestras se analizaron en febrero 2023. En la muestra de Metepec la mayor remoción de atrazina se obtuvo a las 9 horas tanto para el suelo completo como para la muestra tratado con peróxido de hidrógeno, en la figura 3.33 se muestra la cinética a diferentes tiempos.

Tabla 3.17 Adsorción del estándar de atrazina SIGMA ALDRICH con una concentración inicial de 2 mg/L, en la muestra de Metepec

Tiempo (h)	MTP		MT	
	qt (mg/g)	% Remoción	qt (mg/g)	% Remoción
1	0.05±0.03	0.11	1.77±1.45	4.00
3	8.96±0.33	20.36	9.64±9.89	21.91
6	1.45±0.04	3.18	5.81±1.17	12.60
9	26.02±0	54.30	13.23±7.30	27.82
12	3.18±0.39	6.98	6.21±1.19	13.52
24	10.02±0.06	18.42	9.84±0.30	18.02
48	0	0	4.76±2.57	11.48

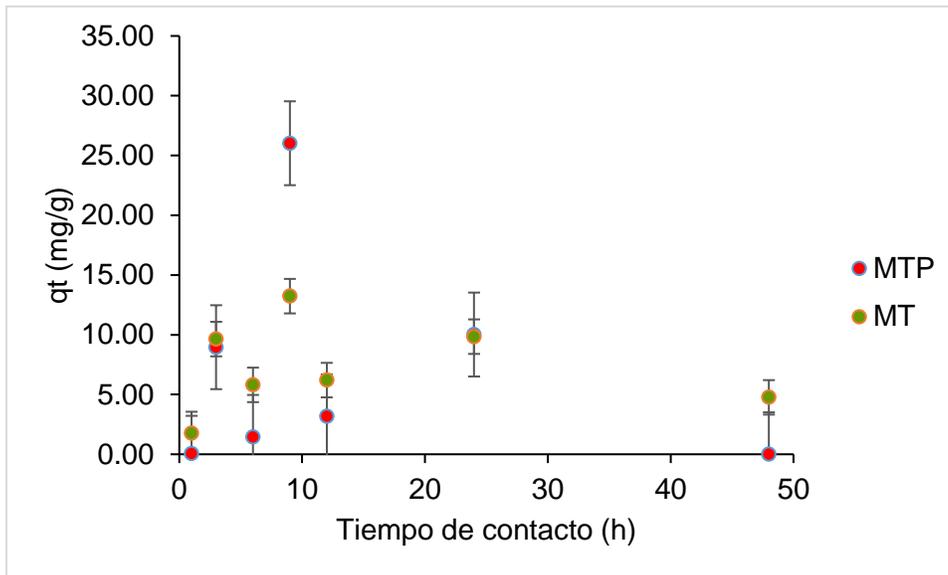


Figura 3.33 Cinética de adsorción de Atrazina en la muestra de suelo de Metepec con una concentración de 2 mg/L.

En la tabla 3.18 se muestra los resultados obtenidos de la cinética a 48 horas de la muestra de suelo de Mexicaltzingo donde la muestra tratada a la primera hora ya presentó remoción, mientras que en el suelo completo la mayor remoción se dio a las 6 horas, en la figura 3.34 se muestra la cinética.

Tabla 3.18 Adsorción del estándar de atrazina SIGMA ALDRICH con una concentración inicial de 2 mg/L, en la muestra de Mexicaltzingo

Tiempo (h)	MXP		MX	
	qt (mg/g)	% Remoción	qt (mg/g)	% Remoción
1	15.58±0	35.58	12.46±0	13.37
3	4.90±0.74	11.15	8.84±6.75	13.47
6	15.12±2.70	32.83	10.52±4.52	17.24
9	7.41±0	15.51	10.71±2.92	13.64
12	2.52±0	5.47	2.99±0.32	3.85
24	12.83±0.12	23.65	16.21±0.40	16.54
48	0	0	0.69±0.21	0.87

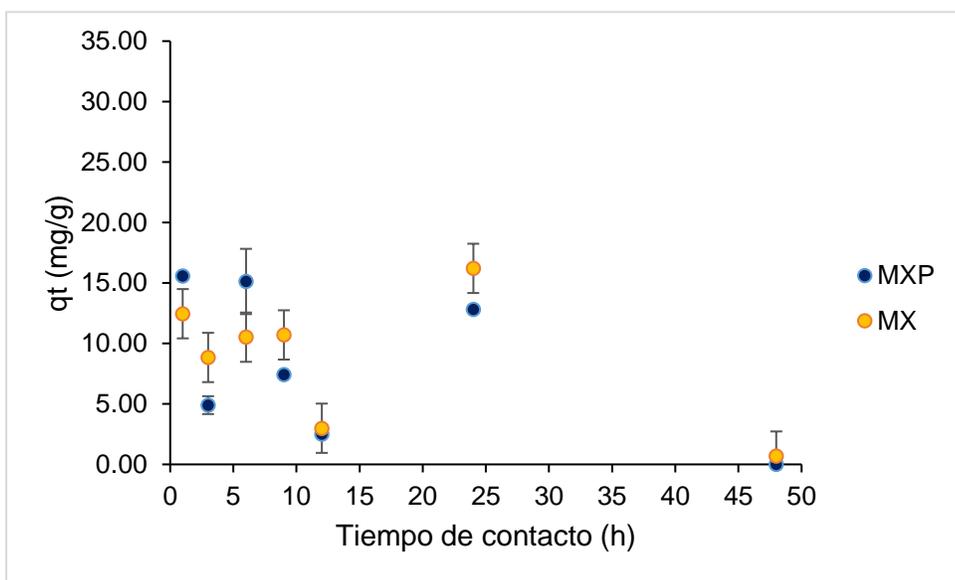


Figura 3.34 Cinética de adsorción de Atrazina en la muestra de suelo de Mexicaltzingo con una concentración de 2 mg/L.

El segundo experimento cinético se realizó con dos muestras de suelo completo, tratados con peróxido de hidrógeno y lavados con agua desionizada. En la Tabla 3.19 se presentan los resultados de las capacidades de remoción obtenidas en la cinética de adsorción a una concentración inicial de 1.2 mg/L a diferente tiempo de contacto, donde se puede observar que la muestra de suelo completo presentó una mayor remoción de atrazina a las 9 horas del 19 %, mientras que en la muestra tratada con peróxido y la muestra tratada y lavado a las 3 horas fue de 12 % y 9 %, en la figura 3.35 se presenta la cinética a las 18 horas.

Tabla 3.19 Adsorción del estándar de atrazina marca ANSA con una concentración inicial de 1.2 mg/L, en la muestra de Metepec

Tiempo (h)	MT		MTP		MTPL	
	qt (mg/g)	% Remoción	qt (mg/g)	% Remoción	qt (mg/g)	% Remoción
30	3.06±1.1	13	0.44±0.2	2	0.78±0.04	3
1	2.48±0.4	10	0.41±0.2	2	0.69±0.03	3
3	3.99±0.6	16	2.87±0.7	12	2.22±0.66	9
6	4.28±0.2	18	1.67±0.5	7	1.44±0.04	6
9	4.68±0.5	19	1.75±0.3	7	1.74±0.04	7
12	3.50±0.4	15	0.95±0.2	4	1.49±0.39	6
18	4.47±0.5	18	1.56±0.6	6	1.20±0.09	5

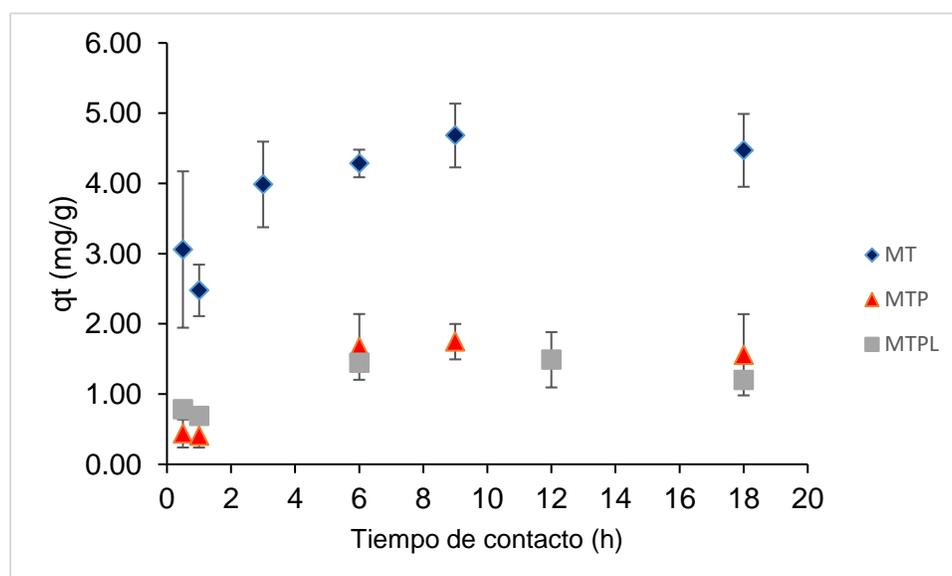


Figura 3.35 Cinética de adsorción de Atrazina marca ANSA en la muestra de suelo de Metepec con una concentración de 1.2 mg/L

Dentro de la literatura de (Pérez, 2004) se encuentra reportada que la atrazina puede formar metabolitos, por HPLC se ha identificado a la deetilatrazina (DEA) con tiempo de retención de 3.30 minutos, deisopropilatrazina (DIA) de 2.27 minutos y la hidroxiatrazina (HIA) 3.66 minutos. Otros autores como Oloarte et al. (2003) han encontrado también por HPLC tiempos de retención más cortos para los metabolitos DIA con 1.8 min, DEA de 2.4 minutos y para la atrazina con un tiempo de retención de 5.7 minutos, como se puede observar en la figura 3.36.

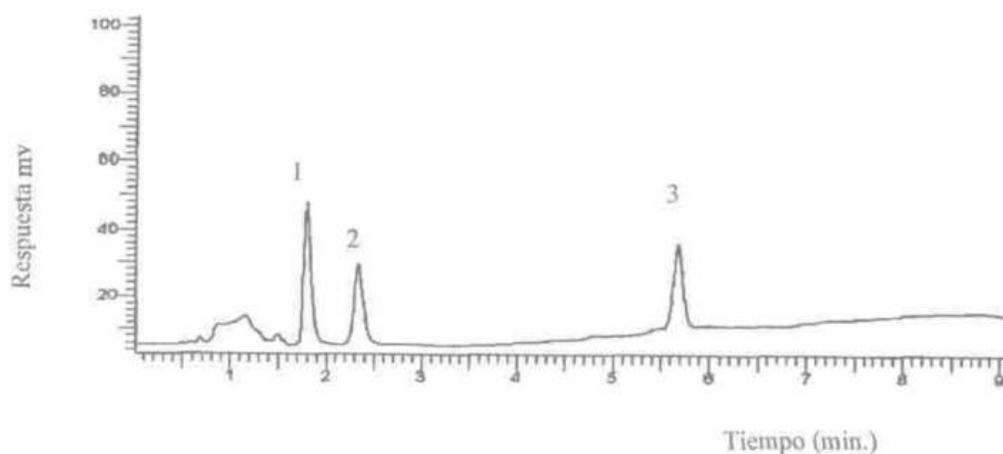


Figura 3.36 Cromatograma de los compuestos deisopropilatrazina (1), deetilatrazina (2), atrazina (3).

En la tabla 3.20 se presentan los cromatogramas que se obtuvieron por UPLC para las muestras de tres tiempos de contacto que se obtuvieron en las cinéticas de adsorción de Atrazina marca ANSA ($C_i=1.2$ mg/L), con las muestras de suelo de Metepec sin tratar (MT), muestras de suelo tratadas con peróxido de hidrógeno (MTP) y las muestras de suelo tratadas y lavadas (MTPL).

En los cromatogramas de las muestras en contacto con el suelo sin tratar de Metepec, se puede observar la atrazina y además la formación de los metabolitos, los cuales podrían corresponder a la deisopropilatrazina (DIA) con tiempo de retención de 0.40 minutos y para la deetilatrastina (DEA) de 0.50 minutos de acuerdo con Oloarte et al. (2003) y la hidroxiatrazina (ATOH) con un tiempo de retención de 0.60 minutos que corresponde a lo reportado por Zarpon et al. (2006) ver figura 3.38. En las muestras tratadas con peróxido y tratadas y lavadas, también se observa la formación de metabolitos, sin embargo, no se logra observar la separación entre ellos.

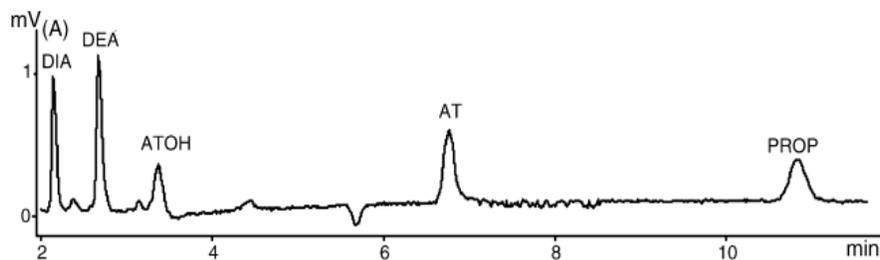
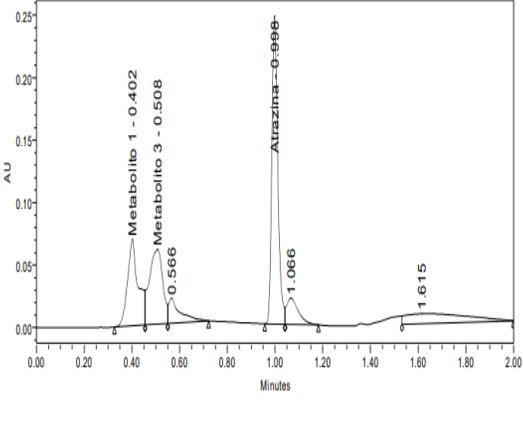
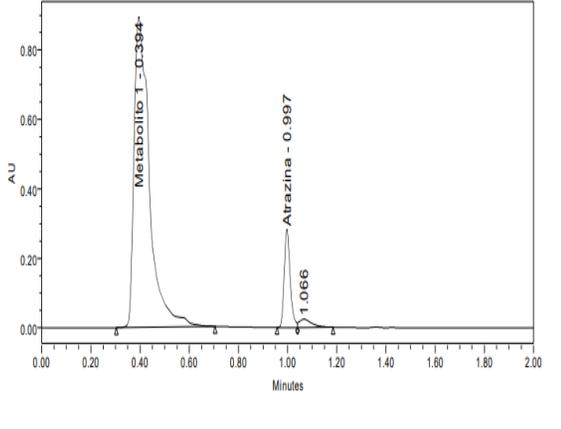
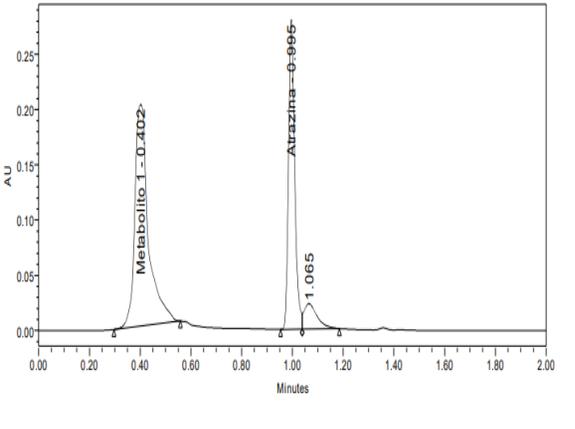
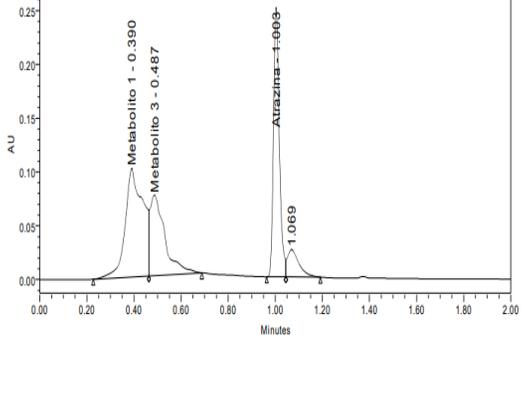
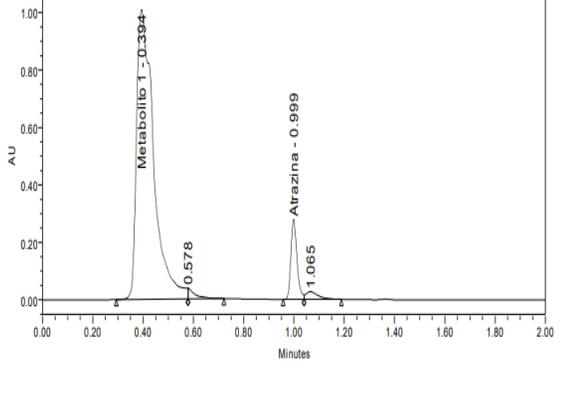
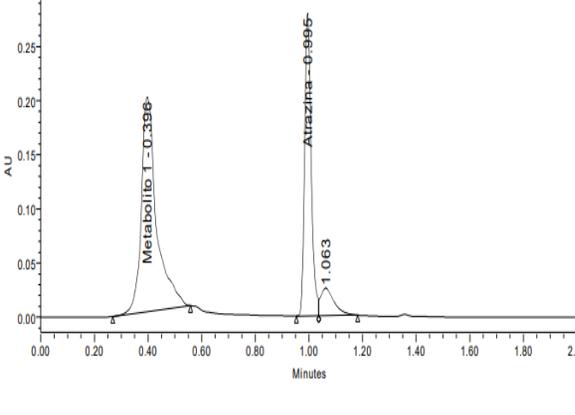
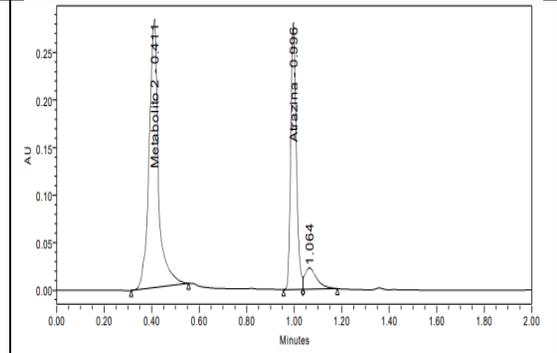
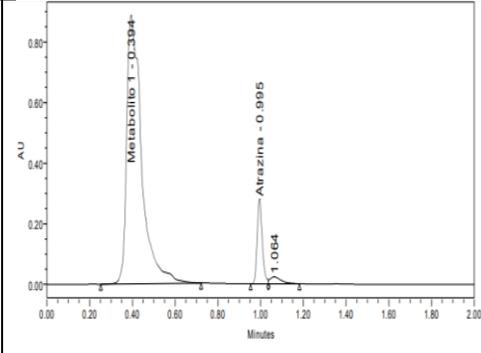
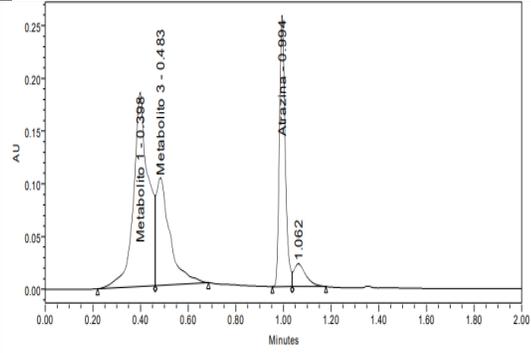


Figura 3.37 Cromatograma de solución estándar de $25.0 \mu\text{gL}^{-1}$ que contiene los cinco compuestos de triazina en agua desionizada (Zarpon et al. 2006).

Tabla 3.20 Cromatogramas tomados en los sobrenadantes de tres tiempos de contacto de la cinética de adsorción de atrazina marca ANSA en la muestra de suelo de Metepec con una $C_i=1.2$ mg/L.

Tiempo	MET	METP	METPL
30 min			
9 h			

18 h



En la Tabla 3.21 se presentan los resultados de las capacidades de remoción obtenidas en la cinética de adsorción a una concentración inicial de 1.2 mg/L a diferente tiempo de contacto, donde se puede observar que la muestra de suelo completo presentó una mayor remoción de atrazina a las 3 horas con el 19%, en la muestra tratado con peróxido fue a las 18 horas con el 13% y la muestra tratado y lavado el mayor porcentaje de remoción fua a las 9 horas con el 12 %, en la figura 3.38 se presenta la cinética de adsorción de la muestra de Mexicaltzingo a las 18 horas, donde se puede observar que a partir de las 6 horas se alcanza el equilibrio de adsorción.

Tabla 3.21 Adsorción del estándar de atrazina marca ANSA con una concentración inicial de 1.2 mg/L, en la muestra de Mexicaltzingo

Tiempo (h)	MX		MXP		MXPL	
	qt (mg/g)	% Remoción	qt (mg/g)	% Remoción	qt (mg/g)	% Remoción
0.5	4.53±1.3	19	1.82±0.2	8	1.45±0.5	6
1	2.93±0.4	12	2.39±0.8	10	1.91±0.1	8
3	4.46±0	19	1.82±0.3	8	2.09±0.1	9
6	3.31±0	14	1.89±0.1	8	2.08±0.1	9
9	3.14±0.6	13	1.78±0.2	8	2.74±0.2	12
12	3.43±0	14	1.83±0	8	2.39±0.4	10
18	3.37±0	14	3.12±1.3	13	1.80±0.2	8

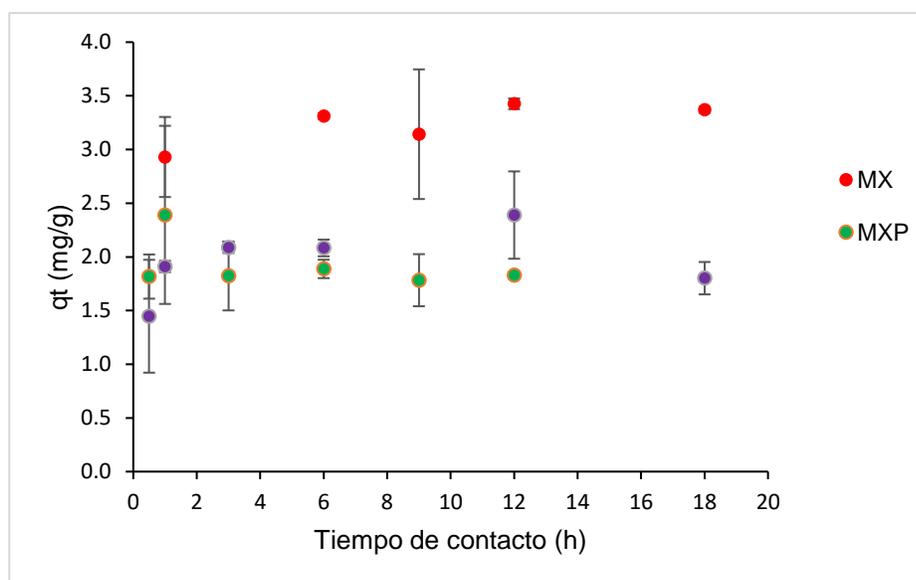


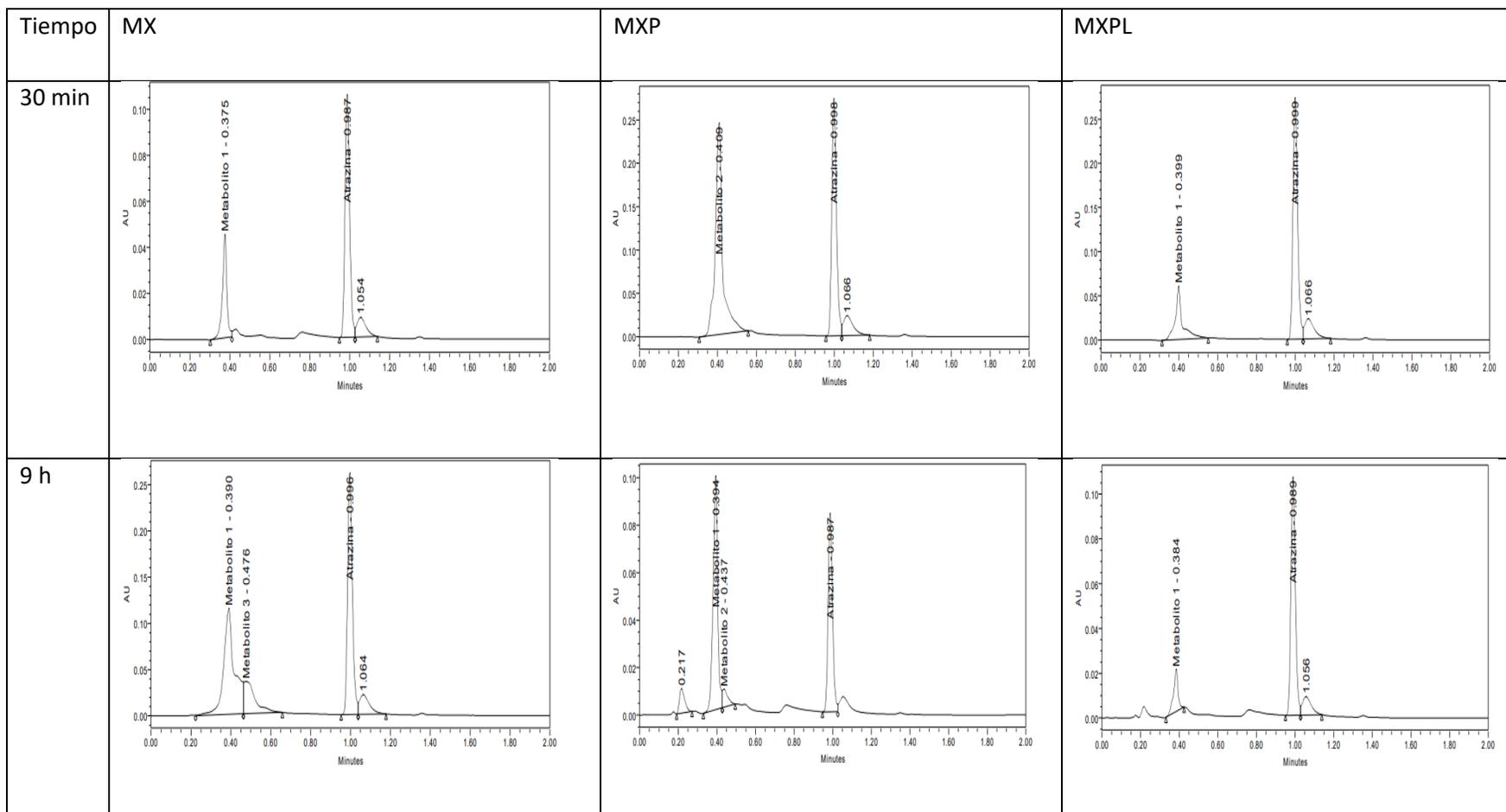
Figura 3.38 Cinética de adsorción de Atrazina marca ANSA en la muestra de suelo de Mexicaltzingo con una concentración de 1.2 mg/L

En la tabla 3.22 se presentan los cromatogramas de las cinéticas de adsorción de atrazina en la muestra de suelo de Mexicaltzingo, a tres tiempos (30 min, 9 h y 18 h) donde se pueden observar los metabolitos de degradación de la atrazina presentes en la muestra de suelo completo, suelo tratado con peróxido de hidrógeno y suelo tratado y lavado.

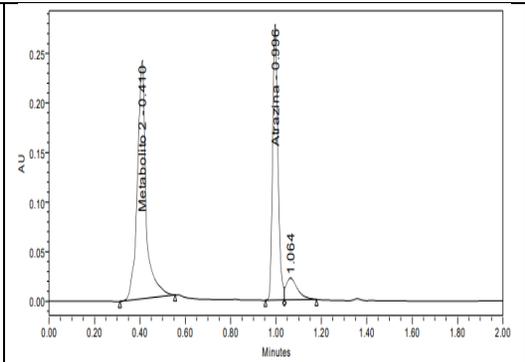
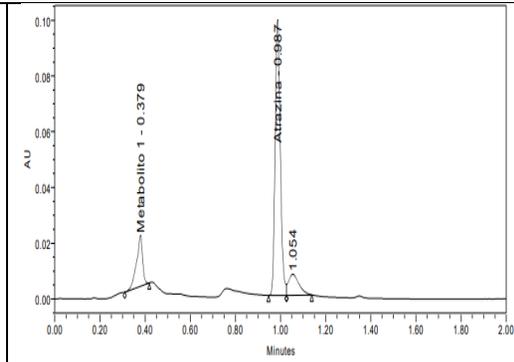
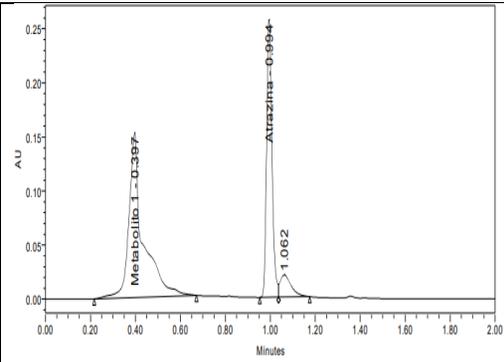
Zarpon et al. (2006) encontraron tiempos de retención para la atrazina de 6.70 minutos, mientras que los metabolitos de degradación presentes fueron la deetilatrazina con un tiempo de retención de 2.65 minutos, deisopropilatrazina con un tiempo de retención de 2.12 minutos y para la hidroxiatrazina fue de 3.34 minutos (figura 3.37), en la tabla 3.22 se puede observar los cromatogramas obtenidos de los sobrenadantes de la muestra de suelo de Mexicaltzingo donde el tiempo de retención para atrazina fue de 1 minuto y para los metabolitos se obtuvieron tiempos de retención de 0.30 y 0.50 minutos lo que podrían estar presentes metabolitos como la deisopropilatrazina y deetilatrazina.

En los cromatogramas de ambas muestras de suelo (Metepéc y Mexicaltzingo) se puede observar que los picos de los metabolitos no se alcanzan a separar bien, esta situación podría atribuirse a que estos compuestos son más susceptibles de presentarse simultáneamente en la forma molecular o ionizada (Pérez, 2004).

Tabla 3.22 Cromatogramas tomados en los sobrenadantes de tres tiempos de contacto de la cinética de adsorción de atrazina marca ANSA en la muestra de suelo de Mexicaltzingo con una $C_i=1.2$ mg/L.



18 h



De acuerdo con Yue et al., en el 2016 donde ellos estudiaron el comportamiento de la adsorción y desorción de atrazina en suelos agrícolas pertenecientes de China mencionan que la adsorción ocurre como una reacción rápida, donde determinaron que el tiempo de equilibrio fue de aproximadamente 24 horas. Este fenómeno podría deberse a que la adsorción de atrazina ocurrió en la superficie de la materia orgánica del suelo. De acuerdo con los modelos de ajustes obtuvieron q_i (mg/g) de los tres tipos de suelo laterita (0.009), suelo de arroz (0.007) y suelo aluvial (0.005). Como se puede observar en los resultados de los experimentos se obtuvieron valores superiores a los reportados, indicando que estos tipos de suelos son susceptibles a que se contaminen fácilmente con la atrazina y se contaminen aguas subterráneas mediante la infiltración y así mismo mediante la escorrentía por las lluvias los ríos y lagos.

Los datos experimentales de las cinéticas de sorción se ajustaron a modelos de pseudo-primer orden (Lagergren), primer orden (Elovich) y de pseudo-segundo orden (Ho-McKay), los resultados se presentan en la tabla 3.23. El ajuste se realizó mediante el programa de OriginPro 8.6.

Tabla 3.23 Parámetros cinéticos para la adsorción de atrazina

Material	Qe exp	Lagergren			Elovich			Ho-McKay		
		Qe	K ₁	R ²	A	B	R ²	Qe	k ₂	R ²
MT	4.2	4.32	1.44	0.8817	135.9	1.75	0.9424	4.61	0.50	0.9283
MTP	1.7	1.70	0.42	0.9652	1.42	2.17	0.8830	2.00	0.23	0.9311
MTPL	1.2	1.37	1.04	0.8898	14.7	5.00	0.8759	1.44	1.11	0.8974
MX	3.3	3.31	2.16	0.9937	2.26E+07	6.38	0.9946	3.37	1.98	0.9943
MXP	1.8	1.94	6.35	0.9086	2.51E+43	54.73	0.8966	1.92	5.4E+34	0.9056
MXPL	2.08	2.09	2.38	0.9450	47540.34	7.17	0.9001	2.16	2.30	0.9341

En la tabla 3.23 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos con los modelos de Lagergren, Elovich y Ho-McKay, para los diferentes materiales en estudio. Se puede observar que los datos experimentales de la cinética obtenidas se ajustaron al modelo de pseudo segundo orden (Ho-McKay) con R² =0.9283 Metepec y R² = 0.9943 Mexicaltzingo en muestras de suelo completo, este modelo indica que el comportamiento de adsorción de la atrazina y la velocidad durante el proceso de adsorción está controlado por procesos químicos, además la sorción se lleva a cabo por la disponibilidad de sitios activos en la superficie del suelo en lugar de por la concentración.

Para las muestras tratadas con peróxido de hidrogeno y las muestras tratadas y lavadas el mejor ajuste se dio en el modelo de pseudo segundo orden (Ho-McKay), para Metepec fue de R²=0.9311 y Mexicaltzingo fue de R²=0.9056, en cuanto a las muestra tratadas y lavadas fueron de R²= 0.8974 en Metepec y R²=0.9341en Mexicaltzingo. Este modelo cubre todos los procesos de adsorción como la difusión externa de películas líquidas, la difusión interna de partículas y la adsorción superficial, que pueden reflejar el mecanismo de adsorción de la atrazina en el

suelo, los contaminantes necesitan superar las películas de difusión de las moléculas de agua en la superficie de las partículas del suelo hacia los microporos del suelo y difundirse en los poros de las partículas del suelo a través de la matriz (Yue et al., 2014; Yu et al., 2020 y Chenga et al. 2021). Las interacciones electrostáticas formadas entre los minerales arcillosos y el anillo de s-triazina permiten que la AT protonada interactúe con las partículas de arcilla. Además, las cadenas alquílicas de AT interactúan con la superficie del mineral arcilloso, lo que resulta la formación de micrositios hidrofóbicos, lo cual se pueden desarrollar interacciones significativas a través de enlaces de hidrógeno entre los átomos de N de AT y los átomos de H de las moléculas de agua presentes dentro de las capas intermedias de láminas de minerales en el suelo (Bhatti et al, 2022).

Los plaguicidas como la atrazina quedan retenido en el suelo al adsorberse sobre las arcillas y la materia orgánica, por mecanismos de adsorción que puede ser por cambio iónico, enlaces por puentes de hidrogeno o puentes de agua, cambio de ligando, enlace por transferencia, fuerzas de Van del Waals, interacciones hidrofóbicas e influencia de pH. Las triazinas y otros herbicidas básicos que poseen en su mayoría cargas positivas, a pH bajos se unen a los coloides mediante enlaces fuertes. El pH es decisivo en la adsorción de aquellos herbicidas que se disocian débilmente en la materia orgánica. Las moléculas de los herbicidas sin cargas, como las triazinas, a pH iguales o mayores de 5, se adsorben a los coloides mediante enlaces de “Van Der Waals”, enlaces hidrógenos, complejos coordinados con cationes polivalentes o complejos asociados con moléculas de agua (Lebrón, 2007, Bhatti et al., 2022, Chenga et al., 2021).

En las figuras 3.39 y 3.40 se muestran las gráficas del ajuste a los modelos cinéticos de sorción para las cinéticas de concentración inicial de 1.2 mg/L de atrazina evaluadas en las diferentes muestras de suelo.

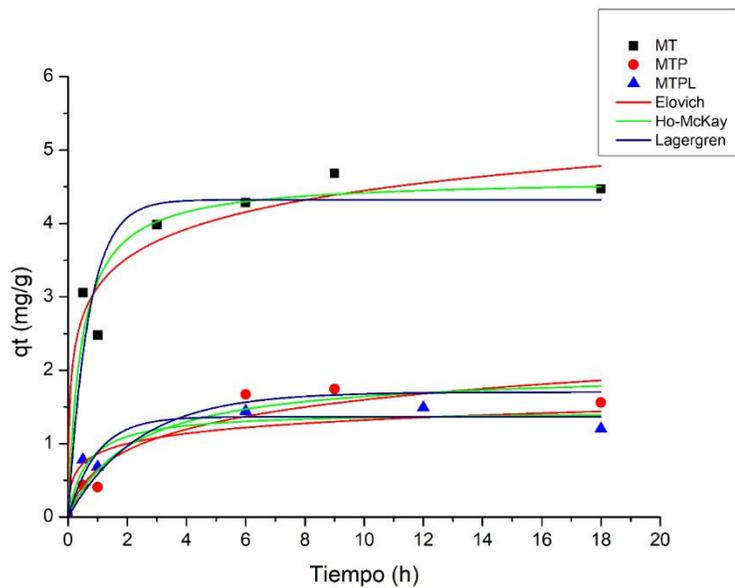


Figura 3.39 Ajuste a los modelos cinéticos en la muestra de Metepec

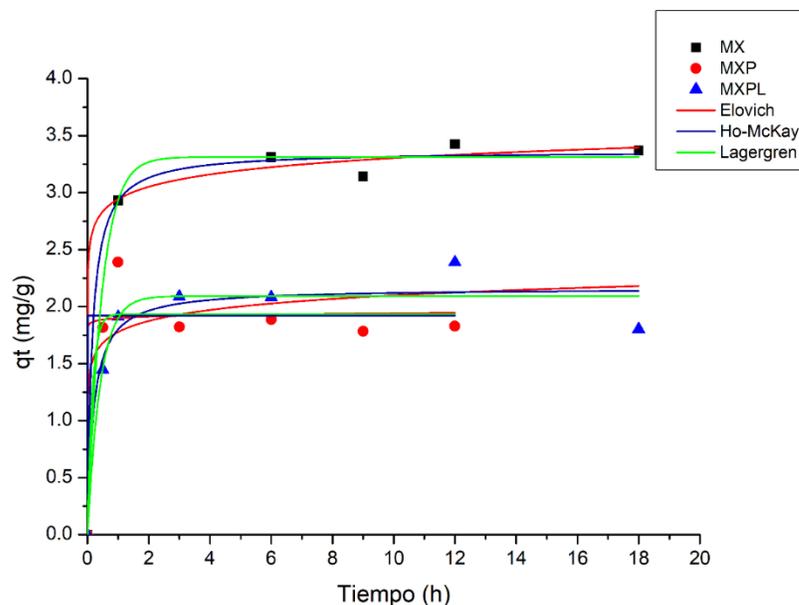


Figura 3.40 Ajuste a los modelos cinéticos en la muestra de Mexicaltzingo

En un trabajo realizado por Yue et al., 2014 evaluaron la adsorción y desorción de atrazina en suelos agrícolas de China, mencionan que la cinética de sorción de atrazina se describió satisfactoriamente mediante un modelo de pseudo segundo orden, donde indican que el paso limitante de la velocidad era la adsorción química (Qiu et al., 2009). Además, sugirió que la sorción se regía por la disponibilidad de sitios de sorción en la superficie del suelo en lugar de por la concentración de atrazina en solución (Liu, 2008).

Yu et al. (2020) estudiaron el equilibrio, la cinética y la termodinámica de la adsorción de atrazina en suelos, donde emplearon el modelo cinético de pseudo segundo orden, el cual indica que el comportamiento de adsorción de la atrazina y la velocidad durante el proceso de adsorción está controlado por procesos químicos. El modelo cinético de pseudo segundo orden cubre todos los procesos de adsorción, como la difusión en las películas líquidas externa, la difusión en la partícula interna y la adsorción superficial, entre otros, que pueden reflejar el mecanismo de adsorción de la atrazina en el suelo de manera más precisa y completa (Ho et al., 1999, Li et al., 2009 y Chang et al., 2004).

3.11 Isotherma de adsorción de atrazina en muestras de suelo

Para la realización de las isothermas de adsorción de atrazina se utilizaron los mismos materiales utilizados en la cinética, donde se variaron las concentraciones de 0.5 a 2.5 mg/L de atrazina grado técnico marca ANSA, a un determinado tiempo de contacto que fue de 24 h. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.24, leídas en el equipo de UPLC después de 6 días del experimento. Donde q_e representa la cantidad de atrazina adsorbido en el suelo y C_e es la concentración de atrazina en la solución al equilibrio. En la figura 3.41 se puede observar en la gráfica de la isoterma de la muestra MT donde la menor capacidad de adsorción fue de 4.6 ± 0.03 mg_{atrazina}/g_{suelo} y conforme aumento la concentración inicial, la capacidad máxima de adsorción fue de 17.47 ± 1.95 mg_{atrazina}/g_{suelo} en el suelo completo, para la muestra MTPL la capacidad de adsorción baja fue de 2.98 ± 0 mg_{atrazina}/g_{suelo} mientras que la máxima fue de 12.63 ± 0.52 mg_{atrazina}/g_{suelo}. De acuerdo con los resultados se puede observar que al aumentar la concentración inicial de atrazina la capacidad de adsorción del material aumenta.

Tabla 3.24 Resultados de la isoterma de adsorción de la muestra de suelo de Metepec

C_i	MT			MTPL		
	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	% de remoción	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	% de remoción
0.5	0.268 ± 0	4.6 ± 0.03	46	0.431 ± 0.11	2.98 ± 0	14
1	0.446 ± 0.04	11.05 ± 0.69	55	0.537 ± 0.02	9.26 ± 0.42	46
1.5	0.873 ± 0.03	12.48 ± 0.55	42	0.989 ± 0.04	10.18 ± 0.82	34
2	1.288 ± 0.04	14.12 ± 0.83	36	1.377 ± 0.07	12.45 ± 1.48	31
2.5	1.625 ± 0.10	17.47 ± 1.95	35	1.868 ± 0.03	12.63 ± 0.52	25

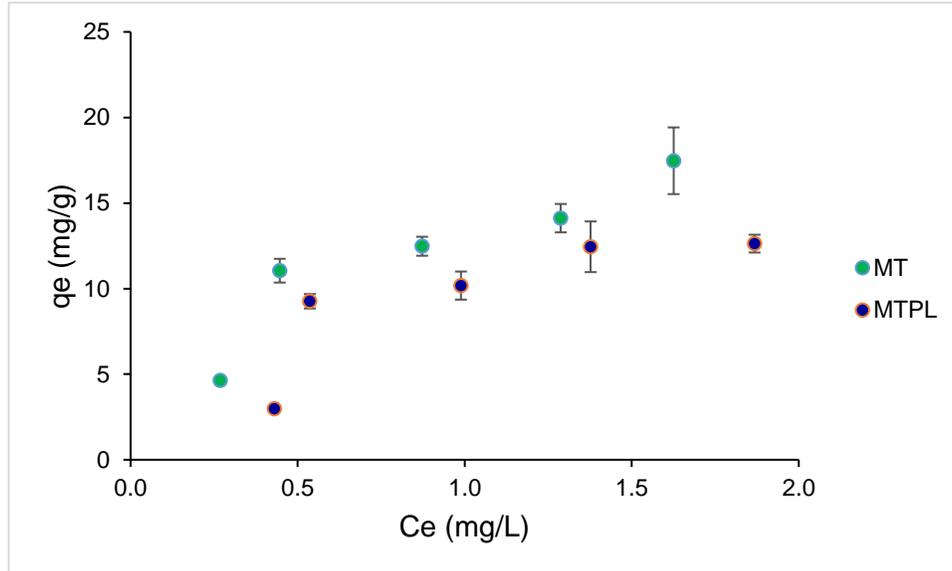


Figura 3.41 Isotherma de adsorción de la muestra de suelo de Metepec

En la tabla 3.25 se presentan los resultados de la isoterma de adsorción de la muestra de suelo de Mexicaltzingo leídas en el UPLC después de 6 días del experimento y en la figura 3.42 se presenta la gráfica de la muestra de suelo de Mexicaltzingo donde se observa que la capacidad de adsorción baja fue 9.44 ± 1.38 $\text{mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo}}$ y la mayor capacidad de adsorción fue de 15.07 ± 0.28 $\text{mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo}}$ en suelo completo y para la muestra de suelo tratada y lavada la baja capacidad de adsorción fue de 8.12 ± 0.82 $\text{mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo}}$ y la capacidad de adsorción alta fue de 11.80 ± 0.72 $\text{mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo}}$.

Tabla 3.25 Resultados de la isoterma de adsorción de la muestra de suelo de Mexicaltzingo

C _i	MX			MXPL		
	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	% de remoción	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	% de remoción
0.5	0.914±0.14	0	0	0.890±0.08	0	0
1	0.527±0.07	9.44±1.38	47	0.593±0.04	8.12±0.82	41
1.5	0.898±0.04	12.02±0.88	40	0.985±0.05	10.27±0.93	34
2	1.307±0.08	13.84±1.61	35	1.418±0.05	11.63±1.02	29
2.5	1.745±0.01	15.07±0.28	30	1.908±0.04	11.80±0.72	24

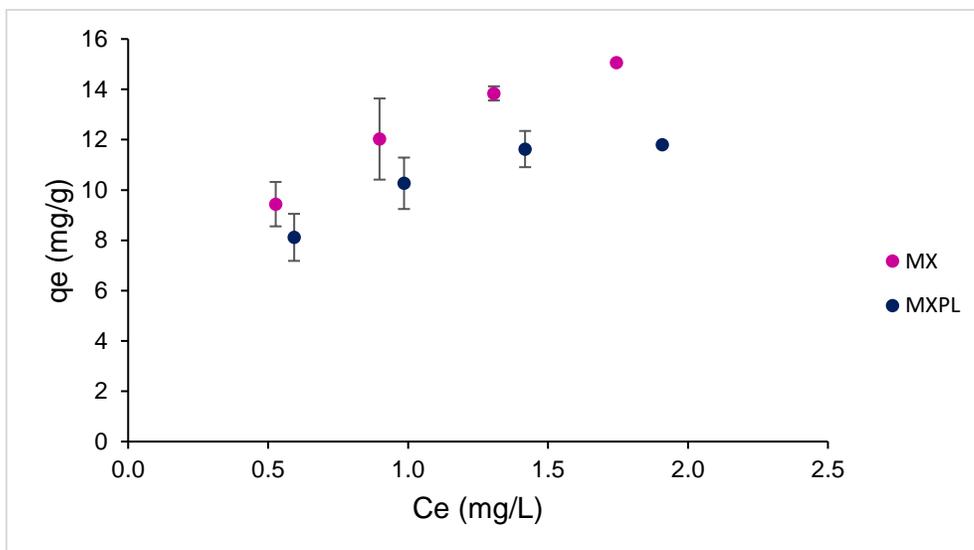


Figura 3.42 Isotherma de adsorción de la muestra de suelo de Mexicaltzingo

Se realizó un segundo experimento con las mismas condiciones que en el primer experimento la diferencia es que estas se leyeron después de 81 días de almacenamiento, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.30, donde se puede observar que cuando la concentración inicial es de 0.5 en ambas muestras la capacidad máxima de adsorción se da en la muestra de suelo completo, en comparación con la muestra tratada y lavada, este comportamiento se observa al incrementar la concentración inicial hasta 2.5 mg/L.

Tabla 3.26 Datos de la isoterma de adsorción de Metepec

C _i	MT			MTPL		
	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	% de remoción	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	% de remoción
0.5	0.161±0.13	6.77±2.55	68	0.385±0.21	5.33±0	23
1	0.282±0.02	14.18±0.55	72	0.245±0.01	15.05±0.26	76
1.5	0.421±0.04	21.56±0.78	72	0.522±0.10	19.47±2.05	65
2	0.606±0.16	27.76±3.35	70	0.917±0.14	21.64±2.76	54
2.5	0.978±0.01	30.11±0.38	61	1.146±0.04	27.06±0.73	54

En la figura 3.43 se presenta la gráfica de la isoterma de adsorción de la muestra de suelo de Metepec donde se puede observar que el material MT donde la capacidad máxima de remoción fue de $30.11 \pm 0.38 \text{ mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo}}$ y para la muestra MTPL fue $27.06 \pm 0.73 \text{ mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo}}$.

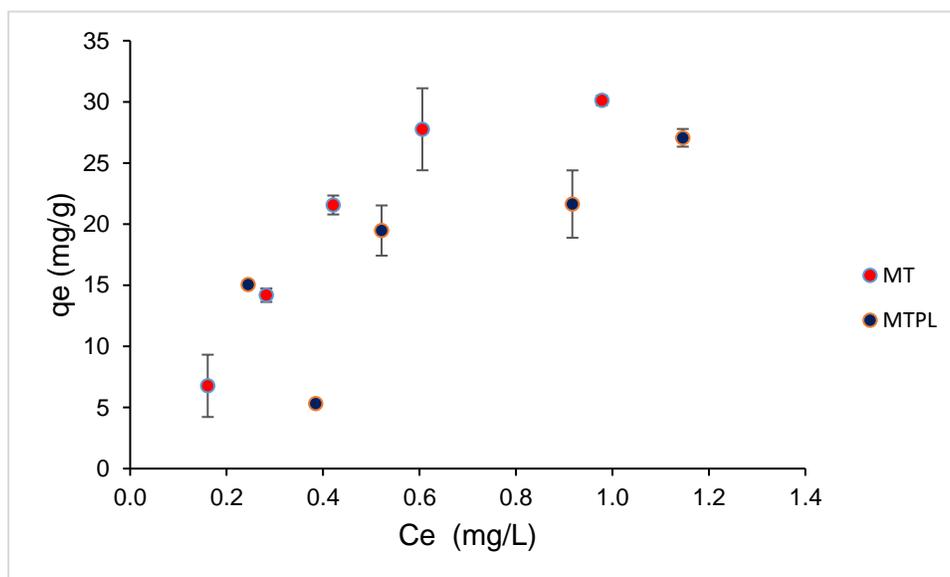


Figura 3.43 Isotherma de adsorción de la muestra de suelo de Metepec

Los resultados de la isoterma de adsorción de la muestra de suelo de Mexicaltzingo se presentan en la tabla 3.27 leídas después de 81 días del experimento, donde se puede observar que al aumentar la concentración inicial la capacidad de adsorción va en aumento.

Tabla 3.27 Datos de la isoterma de adsorción de Mexicaltzingo

C _i	MX			MXPL		
	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	% de remoción	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	% de remoción
0.5	0.578±0.35	0.37±0	0	0.393±0.37	7.33±0	21
1	0.233±0.03	15.28±0.50	77	0.206±0.08	15.85±1.6	79
1.5	0.416±0.27	21.64±5.34	72	0.620±0.13	17.58±2.5	59
2	0.712±0.20	25.72±4.03	64	0.841±0.15	23.09±2.9	58
2.5	1.015±0.16	29.52±2.96	59	1.314±0.13	23.68±2.6	47

En la figura 3.44 se presenta la grafica de la isoterma de adsorción de la muestra de suelo de Mexicaltzingo, donde se puede observar que, al aumentar la concentración inicial, la capacidad de adsorción aumenta, debido a que la cantidad de moléculas de la atrazina es mayor, por lo que los sitios activos del material tienden a saturarse, por lo que el proceso de adsorción se lleva a cabo de forma más eficiente (Yagub et al., 2014).

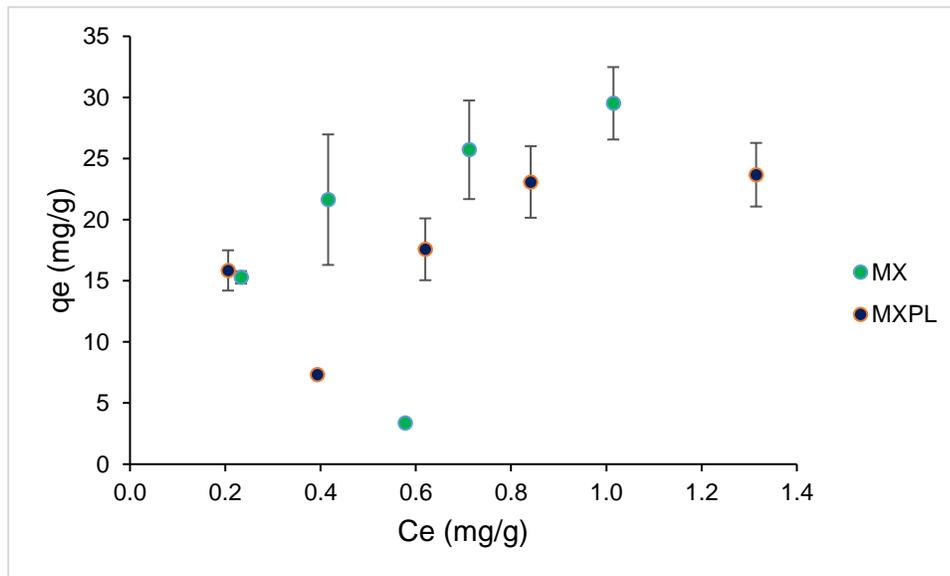


Figura 3.44 Isoterma de adsorción de la muestra de suelo de Mexicaltzingo

Los datos experimentales de las isotermas se ajustaron a modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich, en la tabla 3.32 se presentan los parámetros obtenidos de los modelos que se ajustaron, las muestras fueron leídas después de 6 días de almacenados, donde se puede observar que el mejor ajuste se dio con el modelo de Freundlich, para la muestra de Metepec en suelo completo presentó una $R^2=0.9350$ y para Mexicaltzingo $R^2=0.9986$. Para las muestras de suelo tratado y lavado se obtuvo una $R^2=0.8398$ en la muestra de Metepec y para Mexicaltzingo una $R^2=0.9910$. En las figuras 3.45 y 3.46, se presentan las gráficas a los ajustes de los diferentes modelos para las isotermas realizadas.

Tabla 3.28 Parámetros de isoterma determinados para la adsorción de atrazina

Material	q_e exp	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
		Q_{max}	k_L	R^2	k_F	n	R^2	k	A	n	R^2
MT	17.47	24.74	1.30	0.9427	13.25	1.90	0.9350	2.00	0.0810	0.0640	0.9236
MTPL	12.63	21.61	0.8668	0.8613	9.66	1.81	0.8398	1.74	0.0805	0.0928	0.8150
MX	15.07	20.34	1.63	0.9999	12.32	2.60	0.9986	2.27	0.1115	0.0684	0.9999
MXPL	11.80	15.25	2.01	0.9966	10.00	3.19	0.9910	2.25	0.1477	0.0734	0.9948

Dónde: Q_{max} :mg/g K_L : L/mg K_F : $L^n/(g \cdot mg^{n-1})$ K : $L^n/(g \cdot mg^{n-1})$ a : L/mg

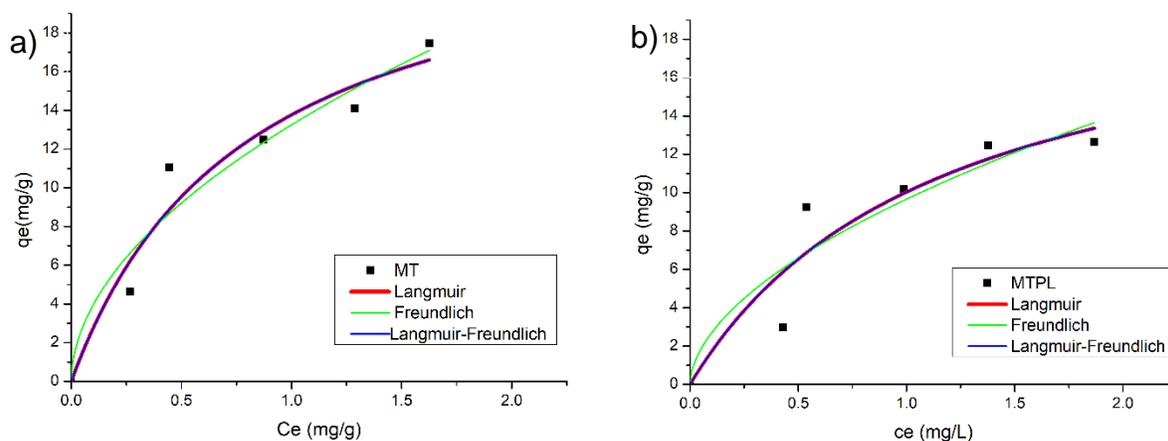


Figura 3.45 Modelo de isotermas aplicados al proceso de adsorción de la atrazina para a) MT y b) MTPL

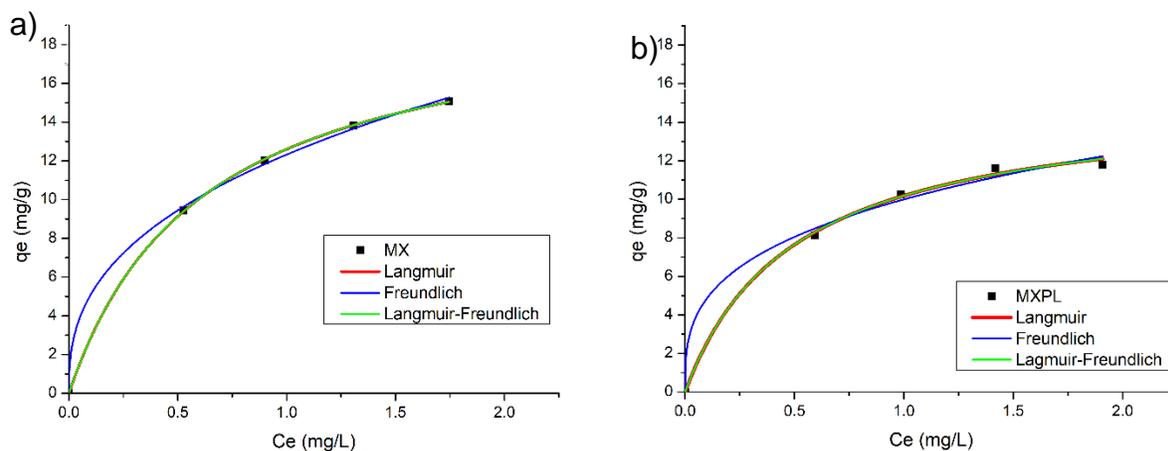


Figura 3.46 Modelo de isotermas aplicados al proceso de adsorción de la atrazina para a) MX y b) MXPL

En la tabla 3.29 se presentan los resultados de los ajustes a los modelos de isoterma de adsorción, obtenidos del segundo experimento de la isoterma en la muestra de Metepec y Mexicaltzingo leídas después de 81 días de almacenados.

Tabla 3.29 Parámetros de isoterma determinados para la adsorción de atrazina

Material	q_e exp	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
		Q_{max}	k_L	R^2	k_F	n	R^2	k	a	n	R^2
MT	30.11	58.46	1.23	0.9598	33.19	1.57	0.9308	4.85	0.0830	0.0673	0.9465
MTPL	27.06	31.40	3.40	0.9688	24.35	2.80	0.9802	2.98	0.0950	0.0280	0.9532
MX	29.52	39.89	2.71	0.995	29.64	2.39	0.995	7.25	0.1818	0.0670	0.9976
MXPL	23.68	20.05	-4.10E+18	0.8327	22.24	4.18	0.9690	2.04	0.0805	0.0115	0.9314

Dónde: Q_{max} :mg/g K_L : L/mg K_F : $L^n/(g \cdot mg^{n-1})$ K : $L^n/(g \cdot mg^{n-1})$ a : L/mg

En las figuras 3.47 y 3.48 se presentan las gráficas de los ajustes de los datos experimentales con los diferentes modelos de isoterma, donde se puede observar que el mejor ajuste se dio con el modelo de Freundlich esto de acuerdo con el coeficiente de correlación reportados en la tabla 3.29.

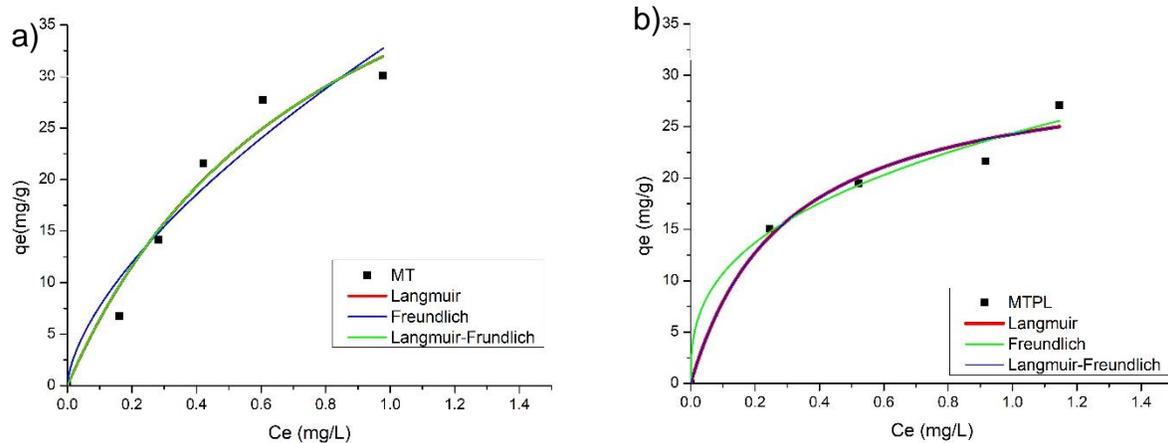


Figura 3.47 Modelo de isotermas aplicados al proceso de adsorción de la atrazina para a) MT y b) MTPL

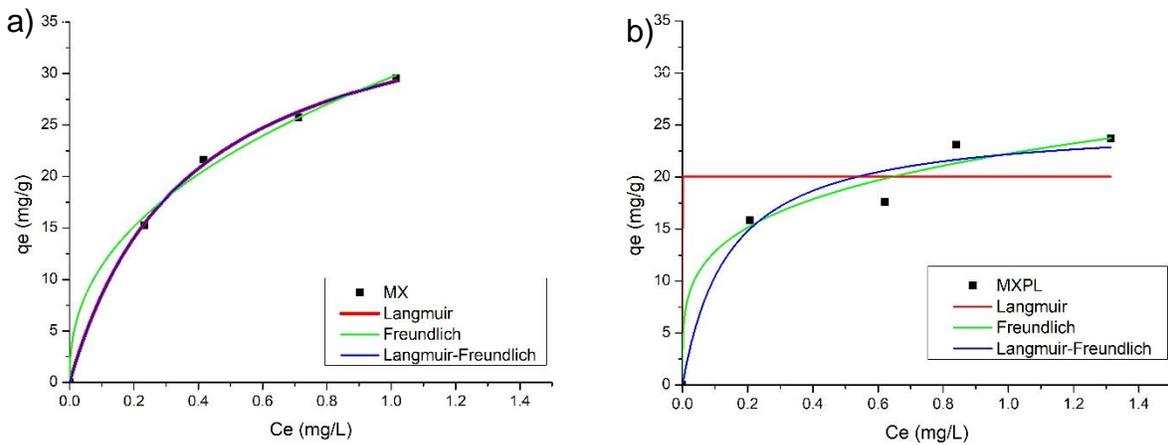


Figura 3.48 Modelo de isotermas aplicados al proceso de adsorción de la atrazina para a) MX y b) MXPL

En la tabla 3.44 y 3.45 se presentan los parámetros de los modelos de isoterma en los dos experimentos realizados, la primera que fue leída a los 6 días después del experimento donde se puede observar que todas las muestras se ajustaron al modelo de Freundlich, excepto la muestra MTPL que no presentó ningún ajuste, en la tabla 3.46 y 3.47 se observan los resultados del segundo experimento que fue leída después de 81 días, el mejor ajuste se dio con el modelo de Freundlich, en cuanto a las muestras de MTPL y MX no presentaron ningún ajuste. El modelo de Freundlich asume que la sorción de atrazina ocurre en una superficie heterogénea con la posibilidad de sorción de múltiples capas (Yue et al., 2014). Los valores de $1/n$ mayores a 1 ($1/n < 1$), lo que indica una fuerte interacción entre el suelo y las moléculas de atrazina y una tendencia decreciente de sorción al aumentar la concentración de equilibrio, lo que sugiere que la sorción de la atrazina en todas muestras de suelo fue favorable (Yu et al., 2022, Suku et al., 2008).

4. CONCLUSIONES

Las muestras de suelo agrícola de Metepec y Mexicaltzingo presentan una textura gruesa con una buena aireación y drenaje, donde se puede observar diferentes colores, desde un suelo negro a un suelo café claro, el suelo de Metepec presentó un pH de 6.1 y el de Mexicaltzingo de 5.1, lo que indica que es un suelo moderadamente ácido. En la densidad real el componente presente en las muestras de suelo de Metepec y Mexicaltzingo el resultado fue inferior a 2.65 g/cm^3 lo que indica presencia de yeso o de MO.

Las porosidades de las muestras de suelo van desde 44% hasta 68%, lo cual se considera porosidades altas y muy altas, lo que se relaciona adecuadamente con el alto contenido de arcillas en los suelos, todas las muestras de suelo presentan una conductividad eléctrica menor a 1 dS m^{-1} lo que indica que son suelos no salinos.

En el análisis granulométrico indica que suelos pertenecen a granos finos descartando por completo la clasificación de grano grueso, debido a que más del 50% del suelo pasó por el tamiz N° 200, de acuerdo con el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos (SUCS).

Por medio de la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y microanálisis elemental por espectrometría de rayos X de energía dispersa (EDS) se observaron las diferentes muestras de suelo en la que presentan partículas en forma irregulares de diferentes tamaños y los principales componentes minerales que contienen cada uno de las muestras analizadas como son O, Si, C, Al, K, Na, Fe, Ca, Mg y Ti.

Para la eliminación de la materia orgánica se utilizó el método de la NOM-021-RENACT-2000, donde se puede observar que durante el tratamiento estos presentaron diferencias en el color, el suelo de Metepec presentó un color negro, mientras que el suelo de Mexicaltzingo fue de color café, también se observa diferencias en la efervescencia cuando se le adiciono el peróxido de hidrógeno.

En la determinación de carbono orgánico total se pudo observar que la muestra con mayor materia orgánica fue la de Metepec, posteriormente el de Mexicaltzingo, lo

que corresponde con los tratamientos realizados con el peróxido de hidrogeno donde indica que si hay una mayor efervescencia contiene mucha materia orgánica.

La adsorción de la atrazina en las muestras de suelo Metepec y Mexicaltzingo presenta un comportamiento “lento” lo que está relacionada con la difusión gradual de compuestos orgánicos en los microporos del suelo o en las regiones altamente reticuladas de la materia orgánica. Las muestras de suelo completo son las que presentaron mayor adsorción de atrazina ($4.68 \text{ mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo Metepec}}$ y $4.53 \text{ mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo Mexicaltzingo}}$), con respecto a las muestras tratadas de ambos suelos fue de $2.87 \text{ mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo Metepec}}$ y $3.12 \text{ mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo Mexicaltzingo}}$, y para las muestras tratadas y lavadas fue de $2.22 \text{ mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo Metepec}}$ y $2.74 \text{ mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo Mexicaltzingo}}$. En todos los casos el proceso de adsorción alcanzó el equilibrio a partir de las 6 horas.

El modelo cinético que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el de pseudo segundo orden (Ho-Mckay), con $R^2 = 0.9283$ Metepec y $R^2 = 0.9943$ Mexicaltzingo en muestras de suelo completo, lo que indica que el paso limitante de la velocidad es la disponibilidad de sitios de sorción en la superficie del suelo, por otro lado, la adsorción química se debe a la materia orgánica y los minerales presentes en el suelo.

En cuanto a las muestras de suelo tratados con peróxido de hidrógeno y de acuerdo con los datos experimentales obtenidos en la cinética de adsorción de atrazina, el mejor ajuste se dio con el modelo Ho-Mckay con coeficientes de determinación de $R^2=0.9311$ para Metepec y $R^2=0.9056$ para Mexicaltzingo, con respecto a las muestra tratadas y lavadas fueron de $R^2= 0.8974$ y $R^2=0.9341$ respectivamente, los procesos de adsorción de la molécula de la atrazina en las arcillas del suelo está dada por enlaces hidrofóbicos entre las cadenas alquílicas y los micrositos hidrofóbicos de las arcillas, indicando un comportamiento más homogénea en la adsorción del herbicida debido a que la muestra de suelo ya no cuenta con materia orgánica como cuando se considera el suelo completo.

En las isotermas de adsorción la muestra de suelo de Metepec presentó una capacidad máxima de adsorción de $17.47 \pm 1.95 \text{ mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo}}$ y en la muestra de Mexicaltzingo de $15.07 \pm 0.28 \text{ mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo}}$ en suelo completos; en muestras tratadas y lavadas la capacidad máxima de remoción fue de $12.63 \pm 0.52 \text{ mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo}}$ y $11.80 \pm 0.72 \text{ mg}_{\text{atrazina}}/\text{g}_{\text{suelo}}$ para Metepec y Mexicaltzingo, respectivamente.

Los resultados de los datos experimentales en las isotermas se ajustaron al modelo de Freundlich con un valor de $R^2=0.9350$ para Metepec y Mexicaltzingo de $R^2=0.9986$ en muestras de suelo completo, en muestras de suelo tratado y lavado fueron de $R^2=0.8398$ y $R^2=0.9910$, respectivamente, este modelo asume que la sorción de atrazina ocurre en una superficie heterogénea con la posibilidad de sorción de múltiples capas.

CRONOGRAMA

ACTIVIDADES	TRIMESTRES															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Búsqueda, selección y análisis de información especializada.	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	P	P
Elaboración del protocolo	R	R														
Obtención de materiales y sustancias.	R	R	R	R												
Caracterización del suelo.	R	R	R	R	R	R	R	R								
Curva de calibración	R	R	R	R	R	R	R	R								
Obtención de la cinética de adsorción							R	R	R	R	R	R				
Envío del primer artículo							P	P	P							
Obtención de la isoterma de adsorción.										R	R	R	R	R		
Envío del segundo artículo											P	P	P	P		
Elaboración de tesis													R	R	P	P

P: Programado

R: Realizado

5. REFERENCIAS

Albert L. (2005). Panorama de los plaguicidas en México, Séptimo Congreso de Actualización en Toxicología Clínica, Tepic, Nayarit 1 y 2 de septiembre de 2005.

Albiter, L. M. V., Ramírez, G. J. J., Balderas, H. P., Pavón, R. S. H. (2020). Characterisation of floriculture soil contaminated by the frequent use of organophosphorus pesticides and quantification of pesticide methamidophos. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. ISSN: 0306-7319, pp. 1029-0397.

Al-Degs, Y., Al-Ghouti, M.A., El-Sheikh, A.H. (2009). Simultaneous determination of pesticides at trace levels in water using multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extractant and multivariate calibration. *Journal of Hazardous Materials*. Volume 169, pp. 128–135.

Alvitez, Y. S. P., Bravo, C. R. (2016). Aprovechamiento del sedimento proveniente de la planta de tratamiento de aguas ácidas, mezclado con arena limosa y arcilla en la obtención de un suelo de baja permeabilidad para el cierre del sector este del depósito de material inadecuado de minera la zanja, abril 2015. Tesis para optar el título profesional de ingeniero de minas. Universidad Privada del Norte.

Bula, A. (2020). Importancia de la agricultura en el desarrollo socio-económico. *Observatorio Económico Social*. ISSN (serie Informes del Observatorio UNR): 2683-9067.

Barriuso, E., Laird, D. A., Koskinen, W. C., Dowdy, R.H. (1994). Atrazine desorption from smectites. *Soil Science Society of America Journal*. Volume 58, pp. 1632–1638.

Ben-Hur, M., Letey, J., Farmer, W. J., Williams, C. F. and Nelson, S. D. (2003). Soluble and solid organic matter effects on atrazine adsorption in cultivated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* Volume 67, pp. 1140–1146.

CEDRSSA. (2020). Situación actual del sector agropecuario en México. Palacio Legislativo de San Lazara, Ciudad de México.

CEDRSSA. (2020). Uso y regulación de herbicidas en México. Palacio Legislativo de San Lazara, Ciudad de México.

Celis, B. K. (2018). Degradación fotocatalítica de atrazina con dióxido de titanio sensibilizado con una ftalocianina de zinc asimétrica tipo A₃B. Tesis para obtener el título de licenciatura en ingeniería ambiental. Universidad Autónoma de Puebla.

Celis, R., Barriuso, E. and Houot, S. (1998). Effect of liquid sewage sludge addition on atrazine sorption and desorption by soil. *Chemosphere*. Volume 37, pp 1091–1107.

CICOPLAFEST. (2005). Catálogo Oficial de Plaguicidas. Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas. México, D. F. pp. 483.

Chen, L., Hu, X. Yang, Y., Jiang, C. Bian, C., Liu, C., Zhang, M. Cai, T. (2018). Degradation of atrazine and structurally related s-triazine herbicides in soils by ferrous-activated persulfate: Kinetics, mechanisms and soil-types effects. *Chemical Engineering Journal*, Volume 351, pp. 523–531.

Chen, N., Valdes, D. Marlin, C., Ribstein, P., Alliot, F. Aubry, E. Blanchoud, H. (2019). Transfer and degradation of the common pesticide atrazine through the unsaturated zone of the Chalk aquifer (Northern France). *Environmental Pollution*. Volume 255, pp. 113125.

Chung, N., Alexander, M. (2002). Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil. *Chemosphere* Volume 48, pp. 109–115.

Deng, J.C., Jiang, X., Hu, W.P., Hu, L.M. (2010). Quantifying hysteresis of atrazine desorption from a sandy loam soil. *Journal of Environmental Sciences*, Volume 22, pp. 1923–1929.

Díaz, O. C. J. Gaceta oficial órgano del gobierno del estado de Veracruz de Ignacio de la Llave. Programa sectorial alimentando Veracruz 2019-2024. SEDARPA (Secretaría de Desarrollo Agropecuario, Rural y Pesca.

González, G. L. I. (2020). Estudio de propiedades físico-mecánicas de arcillas existentes en el cantón gonzanamá como material impermeabilizante en pequeños embalses de uso agrícola. Tesis de grado previa a la obtención del título de Ingeniero Agrícola. Universidad Nacional de Loja.

González-Arias. (2012). Patrón de uso y venta de plaguicidas en Nayarit, México. Revista. Internacional de Contaminación Ambiental. Volumen 26, Num. 3, pp. 221-228.

Guillén, G. R. A., Lizama, B. C., Ortega, H. A. G., Moeller, C. G. L., Treviño, Q. L. G. (2017). Evaluación de la biodegradación de atrazina pura y comercial (Gesaprim) en suelos arenosos, limosos y arcillosos. Revista internacional de Contaminación Ambiental. Volumen 33, pp. 63-72.

Graymore, M., Stagnitti, F, and Alison, G. (2011). Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. Environmental Toxicology and Chemistry. Volume 26 (7), pp. 483-495.

Hansen, A., Treviño-Quintanilla, L., Márquez-Pacheco, H., Villada-Canela, M., González-Márquez, L., Guillen-Garcés, R., y Hernández, A. (2013). Atrazina: Herbicida Polémico. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. Volumen 33 (2), pp. 65-84.

Hernández–Antonio, A. y Hansen, A. M. (2011). Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. Volumen 27, pp. 115–127.

Hildebrandt, A., Guillamon, M., Lacorte, S., Tauler, R., Barcelo, D. (2008). Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). Water Research. Volume 42, pp. 3315–3326.

Huerta, J. A. (2016). Monitoreo de atrazina, hidroxiatrazina y desetilatrazina, en una parcela agrícola regada con agua residual, durante un ciclo de maíz. Para obtener el título de bióloga. Universidad Nacional Autónoma de México.

Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática. (2009). Censos Agropecuarios. Censo Agrícola, Ganadero y Forestal.

Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática. (2019). Encuesta Nacional Agropecuaria.

Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (2008). Información estadística municipal de uso del suelo.

INTAGRI. (2018). Disponibilidad de Nutrientos y el pH del suelo. Serie Nutrición Vegetal. Núm. 113. Artículos Técnicos de INTAGRI. México. 4 p.

IUSS. (2014). Working Group WRB: World Reference Base for Soil Resources. World Soil Resources Reports 106, FAO, Rome. ISBN 978-92-5-108369-7.

Jantunen, A.P.K., Tuikka, A., Akkanen, J., Kukkonen, J.V.K. (2008). Bioaccumulation of atrazine and chlorpyrifos to *Lumbriculus variegatus* from lake sediments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Volume 71, pp. 860–868.

Jiménez-Reyes, M., y Solache-Ríos, M. (2014). Chemical Behavior of Lanthanum in the Presence of Soils Components: Adsorption and Humate Complexes. *Water Air Soil Pollut.* Volume 2213, pp. 1-13.

Kempf, A., Brusseau, M. L. (2009). Impact of non-ideal sorption on low-concentration tailing behavior for atrazine transport in two natural porous media. *Chemosphere*. Volume 77, pp. 877–882.

Kulikova, N. A., Perminova, I. V. (2002). Binding of atrazine to humic substances from soil, peat and coal related to their structure. *Environmental Science & Technology*. Volume 36, pp. 3720–3724.

Labrada, R. (2004). Manejo de malezas para países en desarrollo. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación.

Laird David. (2001). Nature of Clay–Humic Complexes in an Agricultural Soil: II. Scanning Electron Microscopy Analysis. *Soil Science Society of America Journal*. Volume 65, pp.1419–1425

Lesan, H.M., Bhandari, A. (2003). Atrazine sorption on surface soils: time-dependent phase distribution and apparent desorption hysteresis. *Water Research*. Volume 37, pp. 1644–1654.

López, D. M. y Estrada, M. H. (2015). Propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo. Departamento de Manejo y Conservación de Recursos Naturales Tropicales. Campus de Ciencias Biológicas y Agropecuarias, Universidad Autónoma de Yucatán. Volume 8, Número 1.

McGlamery, M. D., Slife, F.W. (1966). The adsorption and desorption of atrazine as affected by pH, temperature, and concentration. *Weeds*. Volume 14, pp. 237–239.

Mohamad, H. O., Noubissié, E., Benoît, N. M. (2020). Mobility studies of atrazine in the soil-plant system in two cameroonian vegetables *Amaranthus hybridus* and *Corchorus olitorius*. *Environmental and Sustainability Indicators*. Volume 6, pp.100036.

Moretti Laura, Stefano Natali, Alice Tiberi and Antonio D'Andrea. (2020). Proposal for a Methodology Based on XRD and SEM-EDS to Monitor Effects of Lime-Treatment on Clayey Soils. *Applied sciences*,10, 2569.

Cuervo, P, A. (2020). Evaluación de la retención del cobalto en las fases inorgánicas de muestras de suelo. Que para obtener el grado de maestra en ciencias en ingeniería ambiental. Instituto Tecnológico de Toluca.

Martínez, L. F. (2013). Efecto de la diatomita en las propiedades del suelo para reducir el impacto ambiental causado por el uso de fertilizantes químicos. Tesis para obtener el grado de maestra en ciencias ambientales. Universidad Autónoma del Estado de México Toluca, México.

Moreau, C., Mouvet, C. (1998). Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil components. *Journal Environmental Qualit.* Volume 27, pp. 46–53.

Mudhoo, A., Garg, V. K. (2011). Sorption, Transport and Transformation of Atrazine in Soils, Minerals and Composts: A Review. *Pedosphere.* Volume 21, pp. 11-25.

Négrea, M., P. Leonea, J. Trichetb, C. De´fargeb, V. Boeroa, M. Gennaric. (2004). Characterization of model soil colloids by cryo-scanning electron microscopy. *Geoderma.* Volume 121, pp.1–16

Norma Oficial Mexicana NOM-021-REACT-2000. Establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis.

NMX-AA-132-SCFI-2006. Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra.

Park, J. H., Feng, Y. Cho, Y. S., Voice, C. T., Boyd, S. A. (2004). Sorbed atrazine shifts into non-desorbable sites of soil organic matter during aging. *Water Research,* Volume 38, pp. 3881–3892.

Piccolo, A., Celano, G. and De Simone, C. (1992). Interactions of atrazine with humic substances of different origins and their hydrolysed products. *Sci. Total Environ.* Volume 117-118, pp. 403–412.

Prado, B., Duwig, C., Hidalgo, C., Müller, K., Mora, L., Raymundo, E., Etchevers, J. D. (2014). Transport, sorption and degradation of atrazine in two clay soils from Mexico: Andosol and Vertisol. *Geoderma.* Volume 232–234, pp. 628–639.

Prata, F., Lavorenti, A., Vanderborght, J., Burauel, P. and Vereecken, H. (2003). Miscible displacement, sorption and desorption of atrazine in a Brazilian oxisol. *Vadose Zone J.* Volume 2, pp. 728–738.

Ramírez, G. J. A. (2018). Síntesis de un composito polimérico a partir de una arcilla modificada para la remoción de atrazina. Tesis para obtener el grado de maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental. Instituto Tecnológico de Toluca.

SAGARPA. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural y Pesca. (2013) 3er trimestre PROCAMPO productivo, Reporte de Avances al mes de septiembre de 2013, México.

SEMARNAT. Secretaría de Medio ambiente y Recursos Naturales. (2020). Glifosato, el pesticida más peligroso del mundo.

SIAP, Servicio de Información y Estadística agroalimentaria y pesquera. (2012). Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA).

SIAP, Servicio de Información y Estadística agroalimentaria y pesquera (2020). Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA).

Salazar- Ledesma, M., Mora, L., Chávez, B., Gómez, D., Zamora, O., Prado, B. (2018). Susceptibilidad del suelo al impacto humano: caso del herbicida atrazina. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. Volumen 70, pp. 95-119.

Salazar-Ledesma, M. Prado, B. Zamora, O. Siebe, C. (2018) Mobility of atrazine in soils of a wastewater irrigated maize field. Agriculture, Ecosystems and Environment. Volume 255, pp. 73–83.

Seol, Y., Lee, L.S. (2000). Effect of dissolved organic matter in treated effluents on sorption of atrazine and prometryn by soils. Soil Science Society of America Journal. Volume 64, pp. 1976–1983.

Sposito, G., Martin-Neto, L. and Yang, A. (1996). Atrazine complexation by soil humic acids. J. Environ. Qual. Volume 25, pp. 1203–1209.

Tang, J., Hoagland, K. D., Siegfried, B. D. (1998). Uptake and bioconcentration of atrazine by selected freshwater algae. Environmental Toxicology and Chemistry. Volume 17, pp. 1085–1090.

Toledo, J. H. P. (2015). Remoción de atrazina con una zeolita tipo clinoptilolita modifica con HDTMA. Tesis para obtener el grado de Maestra en ciencias en ingeniería ambiental. Instituto Tecnología de Toluca.

Ureña-Amate, M. D., Socías-Viciano, M., González-Pradas, E., Saifi, M. (2005). Effects of ionic strength and temperature on adsorption of atrazine by a heat treated kerolite. *Chemosphere*. Volume 59, pp. 69–74.

U.S. Environmental Protection Agency. (1994). Atrazine, simazine and cyanazine; notice of initiation of special review. *Federal Register*. Volume 59, pp. 60412–60443.

USDA. (1999). *Guía para la Evaluación de la Calidad y Salud del Suelo*.

Wang, P., Keller, A. (2008). Soil particle-size dependent partitioning behavior of pesticides within water–soil–cationic surfactant systems. *Water Research*. Volume 42, pp. 3781–3788.

Wu, C. X., Zhang, S. Z., Nie, G., Zhang, Z. M., Wang, J. J. (2011). Adsorption and desorption of herbicide monosulfuron-ester in Chinese soils. *Journal of Environmental Sciences*. Volume 23, pp. 1524–1532.

Wu, W.H., Wang, H.Z., Xu, J.M., Xie, Z.M., 2009. Adsorption characteristic of bensulfuron-methyl at variable added Pb^{2+} concentrations on paddy soils. *Journal of Environmental Sciences*. Volume 21, pp. 1129–1134.

Yue, L., Ge, C., Feng, D., Yu, H., Fu, B. (2016). Adsorption–desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. *Journal of environmental sciences*. Volume 57, pp. 180-189.

Bermeo B. C. J. (2020) DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO EN EL SUELO ANDINO DE ICHUBAMBA Y GUARGUALLA, PARROQUIA CEBADAS. Para optar al grado académico de QUÍMICO. ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO, FACULTAD DE CIENCIAS.

ANEXOS

Se realizó un muestreo en el Estado de Veracruz, proveniente de Ojital Cuayo, Ixhuatlán de Madero, con las siguientes coordenadas 20 ° 42' 49" N, 97 ° 56' 47" W, una altura de 260 msnm, el clima predominante de la zona cálido húmedo con abundantes lluvias en verano, como se puede observar en la figura 2.2. La precipitación anual es de aproximadamente 2,100 mm, clasificada como un suelo umbrisol.



1. Ubicación de la zona de muestreo de Ojital Cuayo



Figura 2 Ubicación geoespacial de la parcela de Ojital Cuayo



Figura 3 Muestra de suelo de Ojital Cuayo Ixhuatlán de Madero, Veracruz

La muestra de suelo se secó a temperatura ambiente y se tamizó para obtener fracciones de suelo de diferentes tamaños, como se observa en la figura 4.

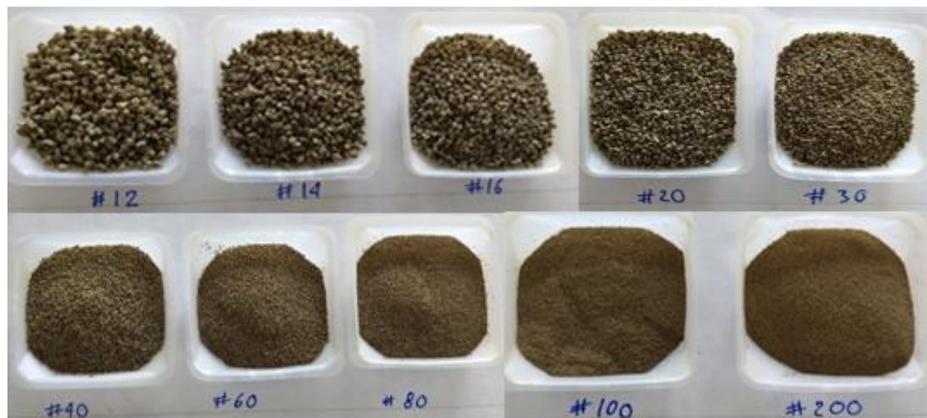


Figura 4 Muestra de suelo tamizado de Ojital Cuayo, Veracruz

En las caracterizaciones se llevó a cabo el análisis granulométrico, en la tabla 1 se pueden observar los resultados obtenidos y en la figura 6 la curva granulométrica de la muestra de suelo.

Tabla 1. Granulometría por tamizado de la muestra de suelo de Veracruz

Muestra 2					
Malla No.	Abertura (mm)	Masa retenida (g)	% retenido	% retenido acumulado	% que pasa
8	2.38	0	0.00	0.00	100.00
12	1.68	372	12.58	12.58	87.42
14	1.41	317	10.72	23.30	76.70
16	1.19	377	12.75	36.05	63.95
20	0.841	411	13.90	49.95	50.05
30	0.595	495	16.74	66.69	33.31
40	0.420	275	9.30	75.99	24.01
60	0.25	263	8.89	84.88	15.12
80	0.177	116	3.92	88.81	11.19
100	0.149	59	2.00	90.80	9.20
200	0.074	109	3.69	94.49	5.51
Base		163	5.51	100.00	
Peso del suelo		2957	100		

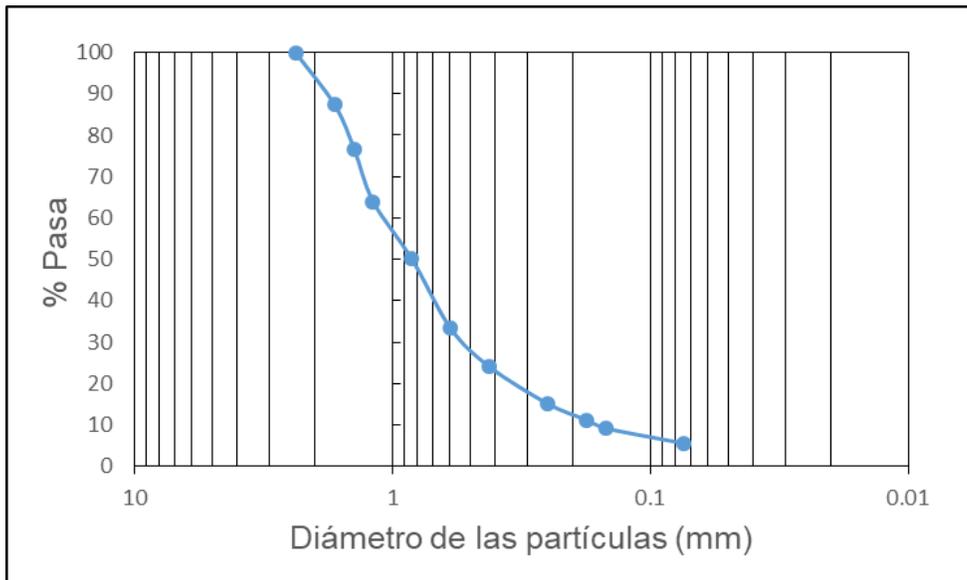


Figura 6 Curva granulométrica por medio del tamizado del suelo de Veracruz

Para la eliminación de la materia orgánica se llevó a cabo mediante el método de Swift (1996) y modificado por Jiménez y col. (2014), también se utilizó el método descrito en la NOM-021-RENACT-2000, en la figura 7 se puede observar el tratamiento por el método de Swift, y en la figura 8 la muestra tamizada a malla 200.



Figura 7. Tratamiento de la muestra de Veracruz

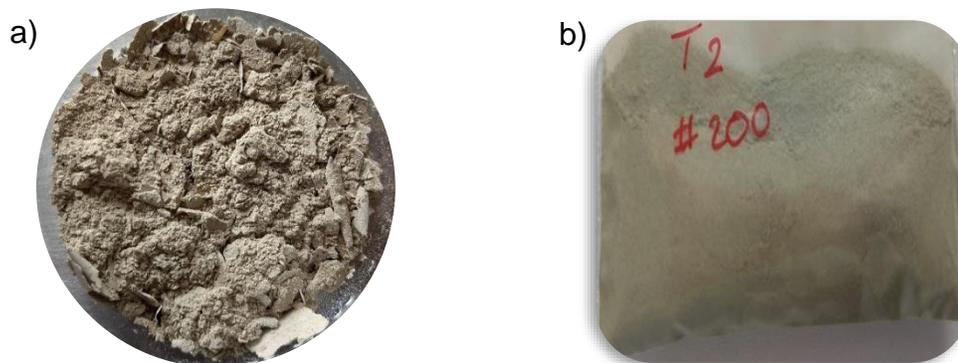


Figura 8 Muestra de suelo de Veracruz: a) tratada y b) tamizada malla No. 200

En la figura 9 se observa la muestra con el tratamiento con peróxido de hidrógeno, donde se puede observar que esta presenta efervescencia lo que indica que contiene materia orgánica.



Figura 9. Muestra de suelo de Veracruz tratada con peróxido de hidrógeno

La figura 10 a) se muestra la micrografía del suelo de Veracruz donde se puede observar las partículas en forma laminar comprimida de diferentes tamaños acomodadas una sobre otra, en la figura 10 b) se ilustran morfologías laminar, angulares y redondas donde algunas partículas parecen lisas (USDA, 1999; Jiménez, 2016 y Laird, 2001), en la figura 10 c) se muestra la micrografía del suelo de Veracruz tratada con peróxido de hidrogeno donde se puede observar aglomeraciones entre las partículas de diferentes tamaños (Jiménez et al., 2016; Moretti, 2020).

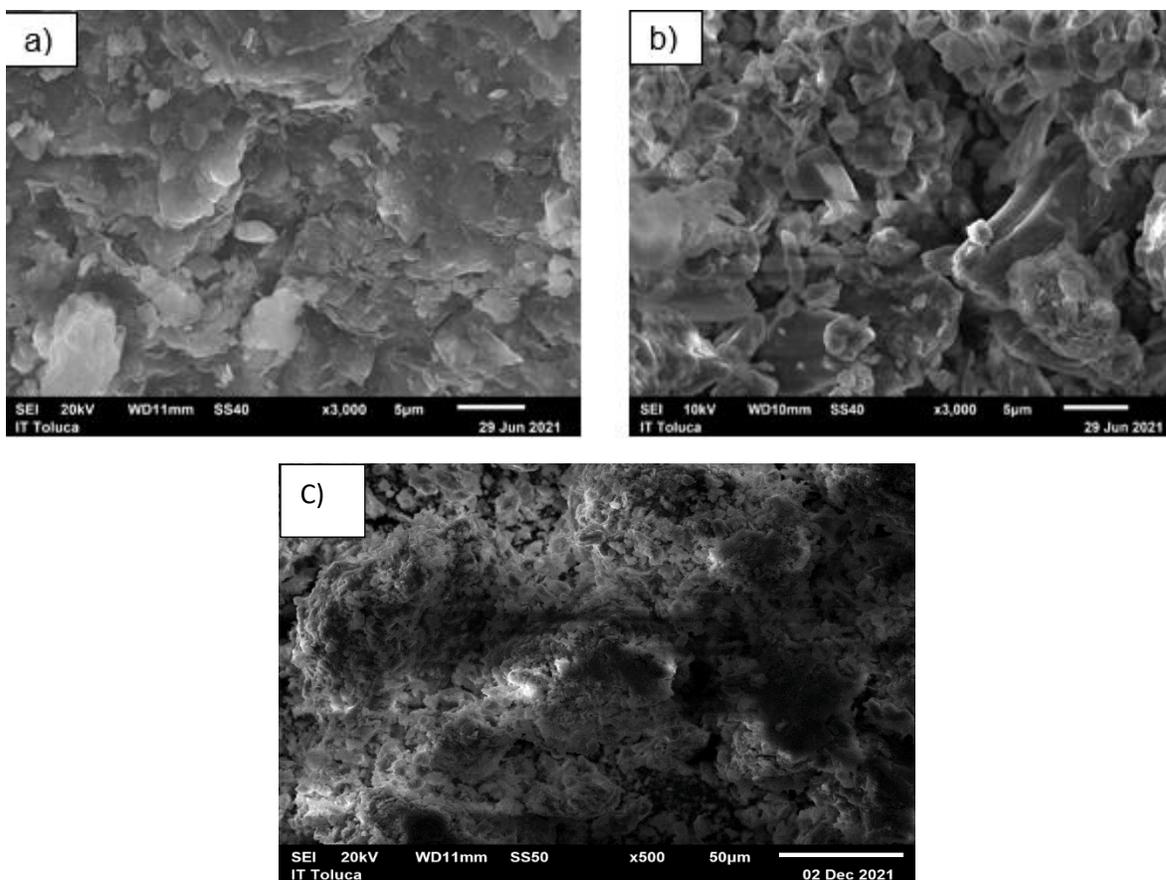


Figura 10 Micrografía de la muestra de suelo de Veracruz a) muestra completa y b) tratada por el método de Jiménez y c) tratada con peróxido de hidrógeno

En la figura 11 se muestran los espectros de la muestra de suelo de Veracruz sin tratar, con un tratamiento, dos tratamientos y tratada con peróxido de hidrógeno, donde se puede observar los principales grupos funcionales. En la Tabla 3.13 se muestran los grupos funcionales, así como la longitud de onda.

Tabla 2 Principales bandas observadas en la muestra de suelo de Veracruz.

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Citado
3694-3324	Vibraciones de los enlaces O-H del agua, y pudieran estar vinculados con illita o montmorillonita.	Jiménez, et al., 2014, López, 2020
1419- 1635	Vibración por la flexión de grupos -OH, correspondientes a montmorillonita.	Ghebleh et al., 2021, López, 2020

981	Vibraciones Si-Al, indicadora de presencia de hematita	Sánchez, 2018, López, 2020
775	Vibración de estiramiento de Si-O-Al, indican trazas de cuarzo	Ghebleh et al., 2021, López, 2020
688	Vibraciones de estiramiento del enlace Si-O	Sánchez, 2018, López, 2020

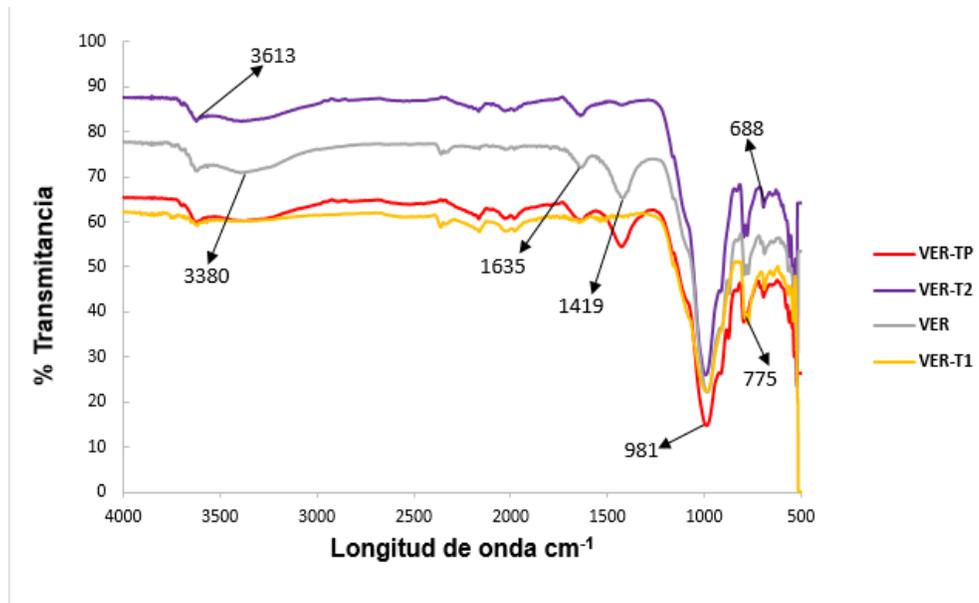


Figura 11 Espectro IR-TF de la muestra de suelo de Veracruz

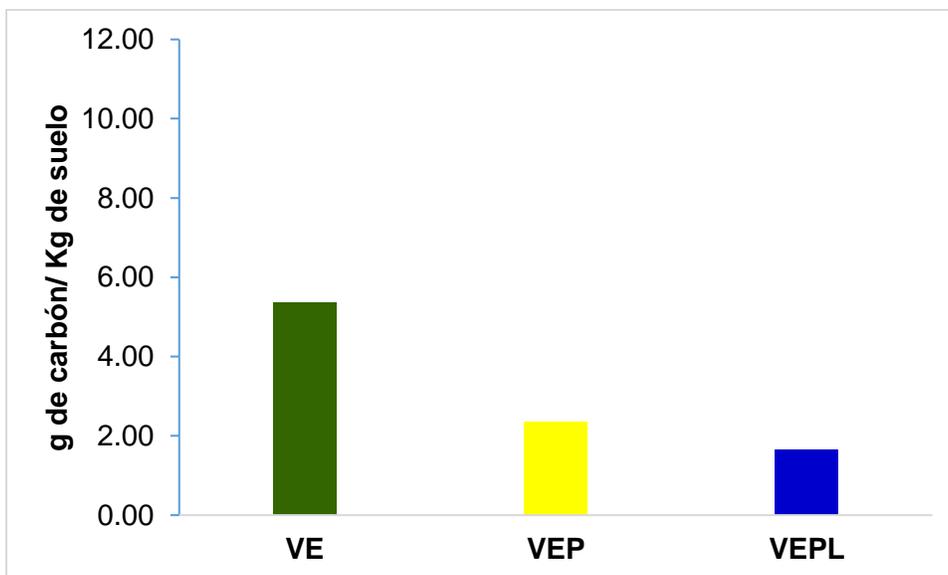
En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos de la determinación de COT en las muestras de suelo agrícola del estado de México, donde se puede observar que la muestra del municipio de Metepec presentó mayor contenido de Carbono; en cuanto al tratamiento para la eliminación de materia orgánica mediante los dos métodos reportados en la literatura, se observó que el tratamiento combinado resultó mejor para la muestra de Metepec, en cuanto a la muestra de Mexicaltzingo se puede observar que este suelo no contiene mucha materia orgánica y mejor tratamiento para este tipo de suelo, para la eliminación de la materia orgánica fue con el tratamiento del peróxido de hidrógeno.

Tabla 3 Resultados obtenidos de la determinación de COT en las muestras de suelo

Muestra/Tratamientos	Metepec		Mexicaltzingo	
	COT (g/kg)	%COT	COT (g/kg)	%COT
Suelo Crudo	45.49	100	15.32	100
Método Jiménez 1T	17.88	39	14.20	93
Método Jiménez 5T	9.37	21	4.42	29
Método Peróxido 5T	12.45	27	1.23	8
Método Combinado 2TJ y 2TP	2.38	5	3.02	20

1T: 1 Tratamiento de Jiménez, 5T: 5 Tratamiento de Jiménez, 2TJ: 2 Tratamientos de Jiménez, 2TP: 2 Tratamientos de Peróxido

Grafica 3.2 Resultados obtenidos de la determinación de COT en las muestras de suelo de Veracruz



Con el fin de establecer la longitud de onda a la que el equipo detecta la presencia de la atrazina, se obtuvieron espectros de absorción a diferentes concentraciones de atrazina (1 a 5 mg/L) en un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 10. A partir del valor de la longitud de onda, determinada por los barridos, se elaboró una curva de calibración para las mismas concentraciones. Donde se puede observar en la figura 3.27 que la máxima absorbancia del herbicida atrazina comercial Gesaprim autosuspensible se identificó a 222 nm, la longitud de onda observada correspondió con un valor similar a lo reportado por Toledo (2015) y Ramírez (2018).

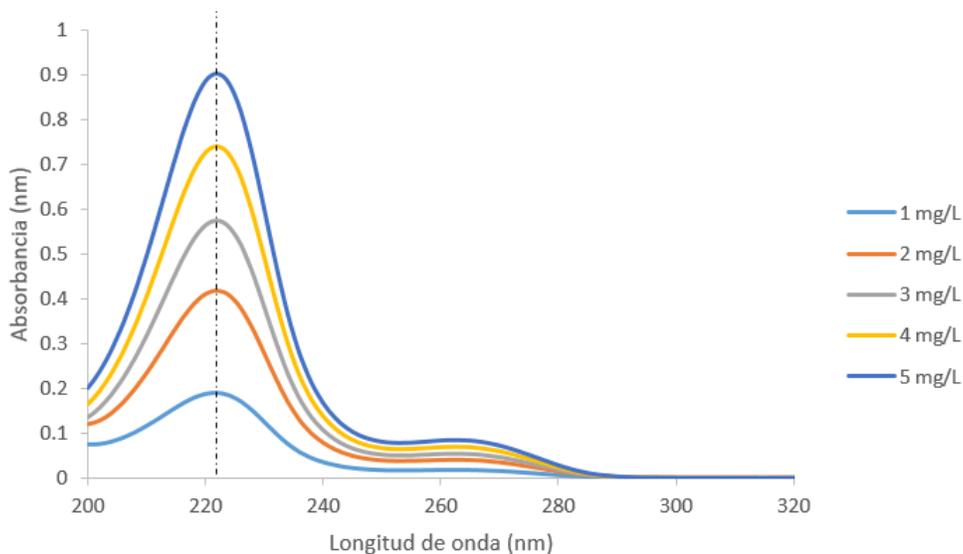


Figura 3.27 Espectro de absorción para diferentes concentraciones de atrazina comercial Gesaprim

La Figura 3.28 corresponde a la curva de calibración obtenida para la atrazina comercial, en la que el coeficiente de correlación lineal arrojo un valor de 0.9963, estos valores indican el ajuste lineal de los datos.

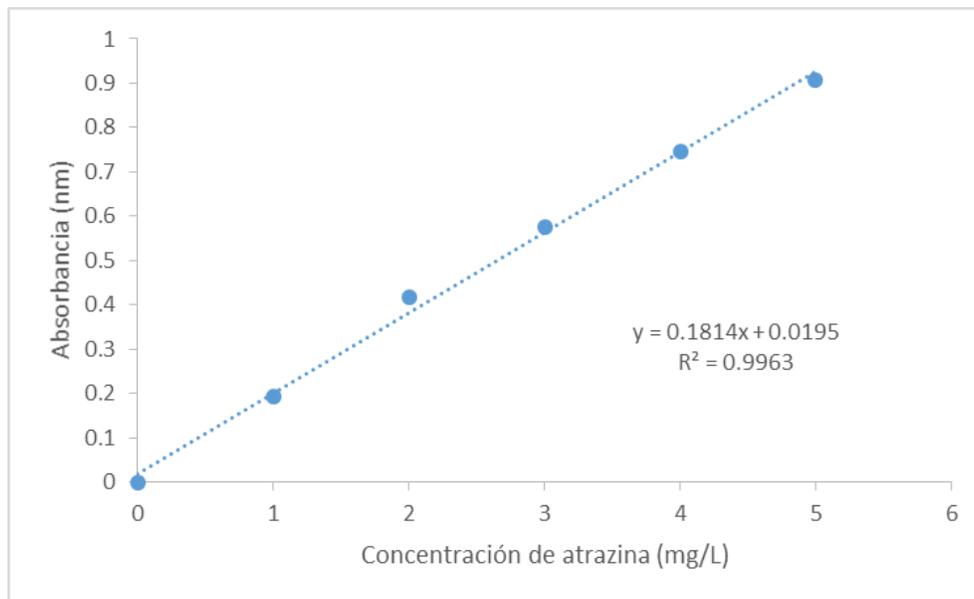


Figura 3.28 Curva de calibración para las soluciones de atrazina comercial Gesaprim

Se otra curva de calibración del estándar SIGMA ALDRICH a diferentes concentraciones de atrazina (1 a 5 mg/L) en un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 10, donde se obtuvieron diferentes espectros. A partir del valor de la longitud de onda, determinada por los barridos, se elaboró una curva de calibración para las mismas concentraciones. Donde se puede observar en la figura 3.29 que la máxima absorbancia del herbicida atrazina estándar se identificó a 222 nm, la longitud de onda observada correspondió con un valor similar a lo reportado por Toledo, 2015.

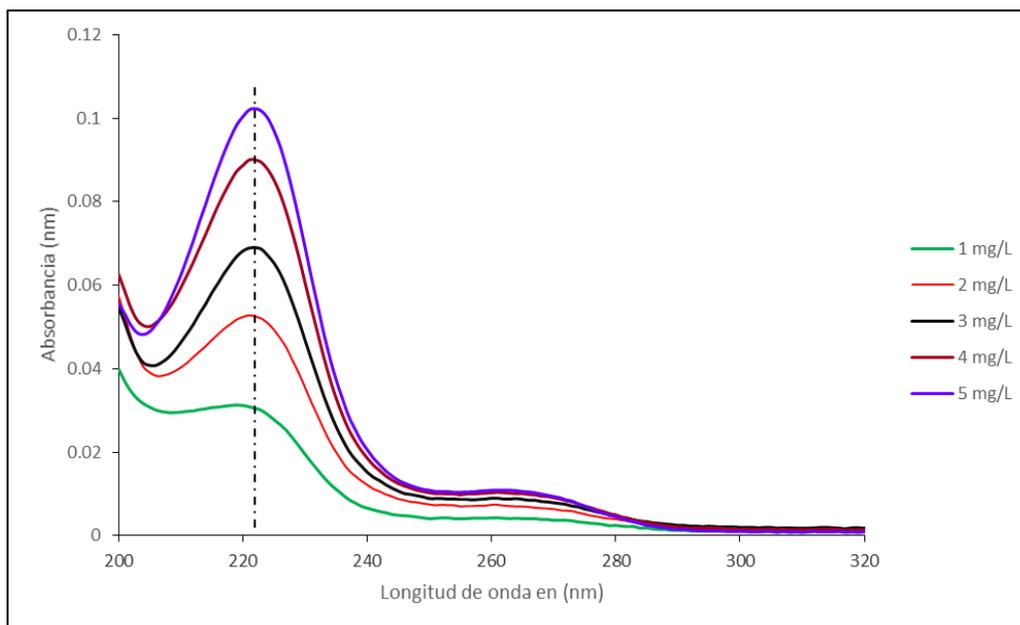


Figura 3.29 Espectro de absorción para diferentes concentraciones de atrazina estándar SIGMA ALDRICH

La Figura 3.30 corresponde a la curva de calibración obtenida para la atrazina estándar, en la que el coeficiente de correlación lineal arrojo un valor de 0.9753, estos valores indican el ajuste lineal de los datos.

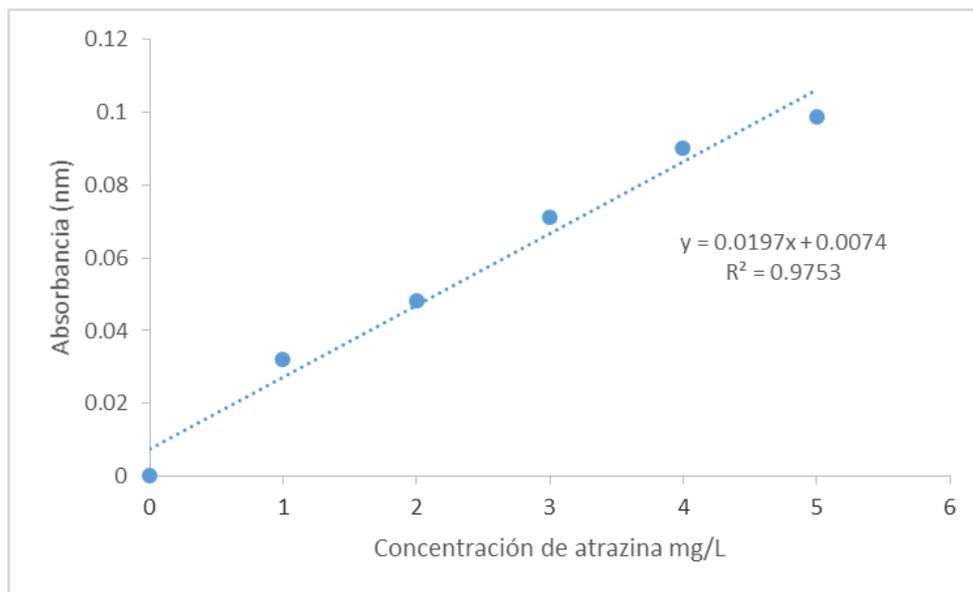


Figura 3.30 Curva de calibración para las soluciones de atrazina estándar SIGMA ALDRICH

En la figura 3.31 se observan los espectros de absorción que se obtuvieron de los barridos de las soluciones de estándar de atrazina SIGMA ALDRICH en concentraciones de 2 a 10 mg/L en el espectrofotómetro UV-Vis. A partir del valor de la longitud de onda, determinada por los barridos, se elaboró una curva de calibración para las mismas concentraciones, se puede observar que la máxima absorbancia del herbicida se identificó a 222 nm.

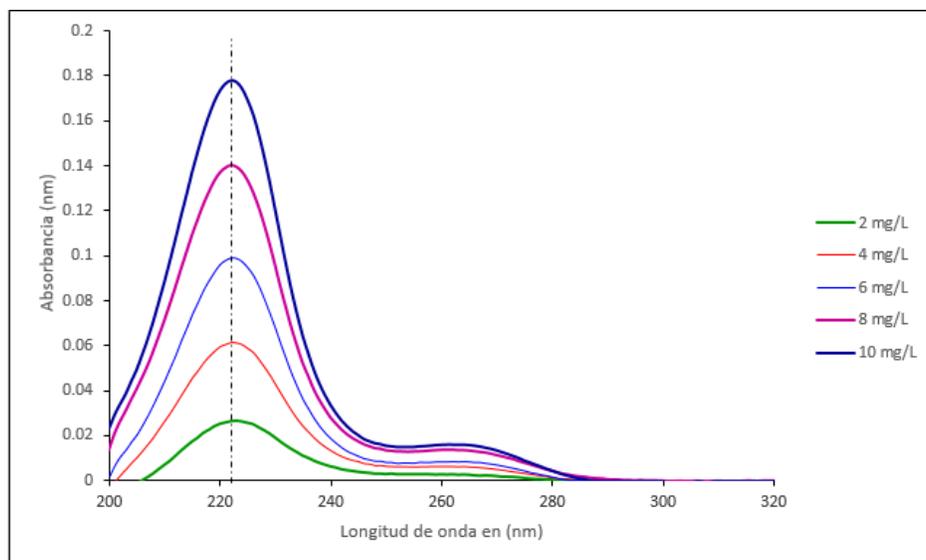


Figura 3.31 Espectro de absorción para diferentes concentraciones de atrazina estándar SIGMA ALDRICH

En la figura 3.33 se presenta la curva de calibración obtenida, de la regresión lineal y el ajuste por mínimos cuadrados se obtuvo la ecuación de la recta y un coeficiente de determinación $R^2 = 0.9846$.

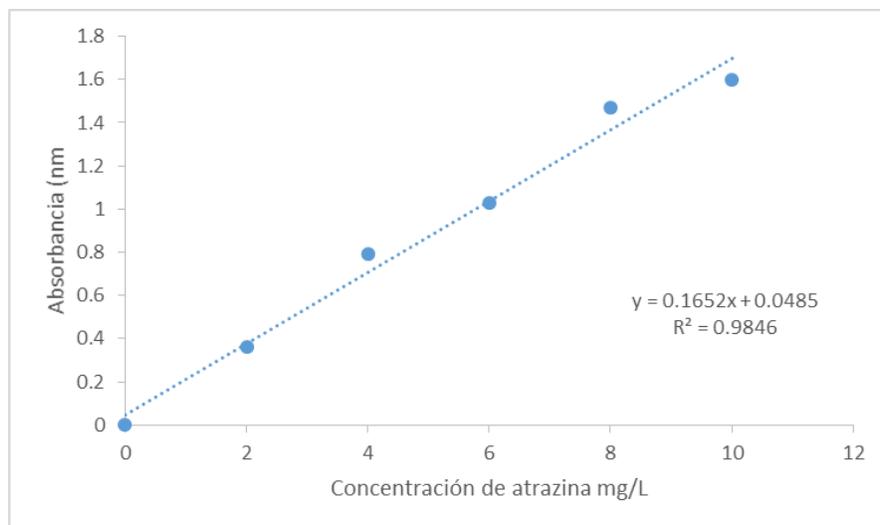


Figura 3.33 Curva de calibración para las soluciones de atrazina estándar SIGMA
ALDRICH

Se obtuvieron las curvas de calibración de atrazina en un equipo de UPLC, en la tabla 3.3 se muestran los datos obtenidos del área y concentración del estándar de atrazina, empleadas para la elaboración de la curva de calibración y en figura 3.7 se presenta la curva obtenida de la atrazina estándar, de la regresión lineal y el ajuste por mínimos cuadrados se obtuvo la ecuación de la recta y un coeficiente de determinación $R^2 = 0.9582$.

Tabla 3.3 Valores para la curva de calibración de estándar de atrazina SIGMA
ALDRICH

Concentración (mg/L)	Área
0.1	59003.10
0.2	157182.92
0.5	244909.87
1	373185.55
1.5	501385.24
3	1479474.26

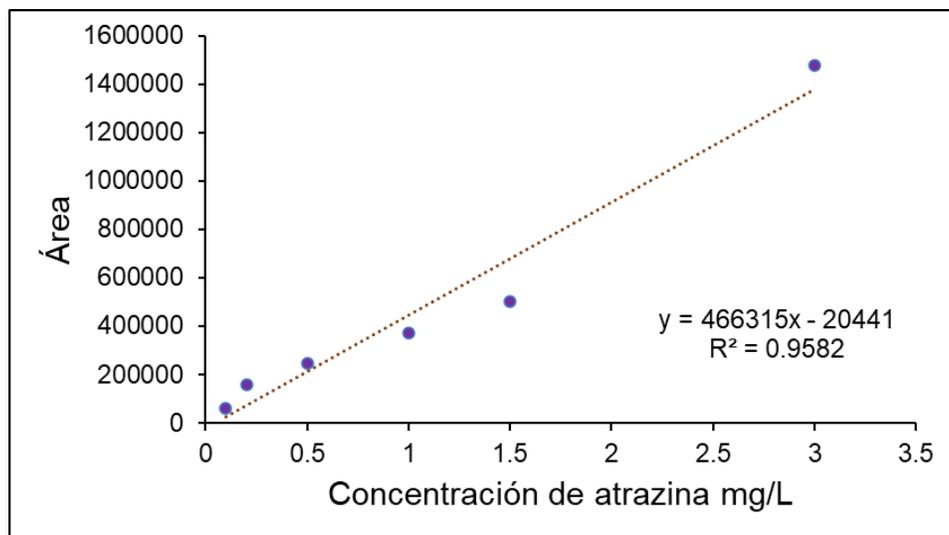


Figura 3.7 Curva de calibración para las soluciones del estándar atrazina SIGMA
ALDRICH

En la tabla 3.4 se muestra los datos obtenidos del área y concentración de la atrazina comercial Gesaprim, empleados para la elaboración de la curva y en la figura 3.8 se observa la curva de calibración de la atrazina comercial Gesaprim, con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.9582$.

Tabla 3.4 Valores para la curva de calibración de la atrazina comercial

Concentración (mg/L)	Área
0.1	92000.85
0.2	215246.4
0.5	331901.5
1	529457.2
1.5	643635.7
3	1901521

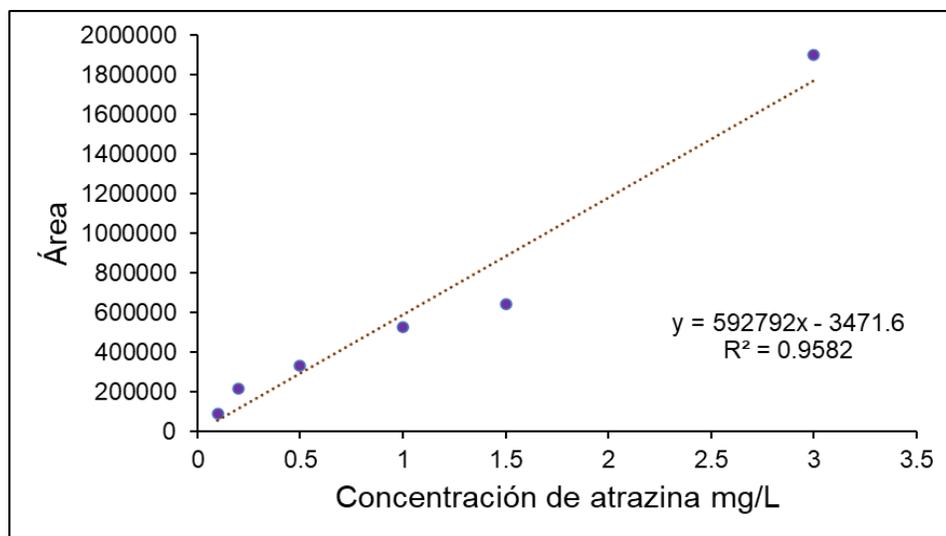


Figura 3.8 Curva de calibración para las soluciones de atrazina comercial Gesaprim

Se realizaron pruebas de contacto, en la tabla 3.16 se presentan los resultados obtenidos durante la primera prueba de contacto con las diferentes muestras de suelo sin tratar, en todos los casos las muestras se agitaron durante 24 horas, a 100 rpm a temperatura de 25 °C y se pusieron en contacto con una solución de atrazina comercial (Gesaprim) a una concentración inicial de 2 mg/L.

Tabla 3.16 Datos de adsorción de atrazina en diferentes tipos de muestra de suelo.

CONCENTRACIÓN INICIAL 2 mg/L			
MUESTRA	CONCENTRACIÓN	GRAMOS DE SUELO	REPETICIONES
METEPEC	13.59	1 g	R1
	14.2		R2
	18.91		R3
VERACRUZ	2.47		R1
	2.31		R2
	6.22		R3
MEXICALTZINGO	4.76		R1
	5.01		R2
	5.6		R3

En la tabla 3.17 se observan los resultados de la segunda prueba de contacto con las tres muestras de suelo completo, con una concentración inicial de 1 mg/L donde se varió los gramos de suelo, donde la concentración después del contacto aumento esto debido a la interferencia de la tal vez de la materia orgánica presente en el suelo.

Tabla 3.17 Datos de adsorción de la segunda prueba de contacto de atrazina en los diferentes tipos de muestra de suelo.

CONCENTRACIÓN INICIAL 1 mg/L				
MUESTRA	CONCENTRACIÓN	ABSORBANCIA	GRAMOS DE SUELO	REPETICIONES
VERACRUZ	5.19	0.9762	1	R1
	4.27	0.8037		R2
	3.47	0.6520	2	R1
	5.70	1.0714		R2
MEXICALTZINGO	6.90	1.2967	1	R1
	8.44	1.5860		R2
	9.70	1.8235	2	R1
	8.97	1.6858		R2

En la tabla 3.18 se presentan los resultados obtenidos de las muestras de suelos tratados y sin tratar adicionando una solución de CaCl_2 0.01 M para mantener una fuerza iónica, con una concentración de 1 mg/L poniendo en contacto un gramo de suelo, donde se puede observar que los resultados no fueron favorables.

Tabla 3.18 Datos de adsorción de la tercera prueba de contacto de atrazina en los diferentes tipos de muestra de suelo

CONCENTRACIÓN INICIAL 1 mg/L				
MUESTRA	CONCENTRACIÓN	ABSORBANCIA	GRAMOS DE SUELO	REPETICIONES
METEPEC	3.652	0.686	1 g	R1T
	3.2116	0.6032		R2T
	0.8999	0.169		R1T(CaCl_2)
	4.2614	0.8004		R1SC (CaCl_2)
VERACRUZ	17.072	3.2067		R1T
	15.766	2.9614		R2T
	1.7446	0.3277		R1T(CaCl_2)
	2.7328	0.5133		R1SC(CaCl_2)
MEXICALTZINGO	2.5355	0.4763		R1T
	2.4555	0.4612		R2T
	2.4555	0.4612		R1T(CaCl_2)
	1.8593	0.3492		R1SC(CaCl_2)

SC: Suelo completo

En la tabla 3.19 se presentan los resultados obtenidos en la prueba de contacto con una concentración inicial de 15 mg/L con un gramo de suelo, variando el número de malla, adicionado CaCl₂ donde se dejó reposar durante 24 h esto es para limitar en los suelos el proceso de biodegradación mientras se alcanzaba el equilibrio entre la atrazina disuelta y adsorbida, posteriormente se le adicionaron 10 mL de atrazina, al igual que en las pruebas anteriores la concentración de atrazina aumenta después del contacto esto se debe posiblemente a la interferencia de la materia orgánica para cuantificar la atrazina con el espectrofotómetro UV-Vis.

Tabla 3.19 Datos de adsorción de la cuarta prueba de contacto de atrazina en los diferentes tipos de muestra de suelo

CONCENTRACIÓN INICIAL DE 15 mg/L				
MUETRAS	CONCENTRACIÓN	ABSORBANCIA	MALLA	GRAMOS DE SUELO
METEPEC	40.662	1.5137	100	1
	34.659	1.2902		
VERACRUZ	19.409	0.7225		
	24.5	0.9121		
MEXICALTZINGO	24.88	0.9262		
	26.2	0.9753		
METEPEC	35.471	1.3204	200	
	19.043	0.7089		
VERACRUZ	32.562	1.2122		
	20.909	0.7783		
MEXICALTZINGO	25.628	0.954		
	22.535	0.8389		

En la tabla 3.5 se presentan los resultados obtenidos durante la primera prueba de contacto con el estándar de atrazina, con las diferentes muestras de suelo tratadas, en todos los casos las muestras se agitaron durante 12 horas, a 100 rpm a temperatura de 25 °C y se pusieron en contacto con una solución de estándar atrazina a una concentración inicial de 1.19 mg/L.

En las muestras de suelo de Metepec se puede observar que en los métodos empleados para la eliminación de la materia orgánica y con respecto a la adsorción de la atrazina entre el método de Jiménez et al., 2014 y el método de la norma antes

mencionada presentaron valores similares en la q_e en comparación con la combinación de ambos métodos donde este presentó una mayor absorción.

Para la muestra de Mexicaltzingo se observan que en cuanto a los métodos empleados para la eliminación de la materia orgánica no presentaron variación en la remoción de la atrazina ya que se observan valores similares en los resultados obtenidos, mientras que en el suelo sin ningún tratamiento presentó una mayor remoción, esto debido a la materia orgánica, de acuerdo con Yue et al., en el 2016 donde ellos estudiaron el comportamiento de la adsorción y desorción de atrazina en suelos agrícolas pertenecientes de China mencionan que la adsorción ocurre como una reacción rápida, donde determinaron que el tiempo de equilibrio fue de aproximadamente 24 horas. Este fenómeno podría deberse a que la adsorción de atrazina ocurrió en la superficie de la materia orgánica del suelo. De acuerdo con los modelos de ajustes obtuvieron q_e (mg/g) de los tres tipos de suelo laterita (0.009), suelo de arroz (0.007) y suelo aluvial (0.005). Como se puede observar en la tabla 3.4 se obtuvieron valores superiores a los reportados, indicando que estos tipos de suelos son susceptibles a que se contaminen fácilmente con la atrazina y se contaminen aguas subterráneas mediante la infiltración y así mismo mediante la escorrentía por las lluvias los ríos y lagos.

Tabla 3.5 Datos de adsorción de atrazina en diferentes tipos de muestra de suelo.

	Tratamientos	Cf (mg/L)		Masa de suelo (g)		Remoción q_e = mg Atz/ g suelo		Promedio q_e = mg Atz/ g suelo	Desviación estándar
		M1	M2	M1	M2	M1	M2		
METEPEC	MXJ	1.17	1.17	0.505	0.504	0.450	0.437	0.443	0.01
	MXP	1.15	1.15	0.505	0.504	0.825	0.727	0.776	0.07
	MXC	1.12	1.14	0.505	0.476	1.36	1.12	1.24	0.17
MEXICALTZINGO	MXS	1.08		0.505		2.18		2.18	
	MXJ	1.10	1.10	0.503	0.503	1.79	1.79	1.79	0.00
	MXP	1.11	1.10	0.503	0.506	1.59	1.78	1.68	0.13
	MXC	1.12	1.13	0.503	0.504	1.39	1.19	1.29	0.14

Cf: Concentración final de atrazina, Ci: Concentración inicial de atrazina, M1 y M2=

Muestra 1 y 2

En la tabla 3.22 se muestra los resultados obtenidos de la cinética a 48 horas de la muestra de suelo de Veracruz donde a las 9 horas la muestra de suelo completo y el tratado tuvieron la mayor remoción de atrazina, en la figura 3.8 se muestra la cinética a diferentes horas.

Tabla 3.22 Adsorción del estándar de atrazina SIGMA ALDRICH con una concentración inicial de 2 mg/L, en la muestra de Veracruz

Tiempo (h)	VEP		VE	
	qt (mg/g)	% Remoción	qt (mg/g)	% Remoción
1	16.68±6.68	37.63	2.03±0.77	4.58
3	11.48±6.21	26.39	12.86±0	29.23
6	8.00±8.41	17.40	3.26±0.35	7.09
9	24.27±3.50	50.74	14.77±0.36	31.04
12	4.13±2.92	9.00	3.89±0.73	8.54
24	11.68±0.78	21.43	11.34±0	20.82
48	2.34±0.46	5.70	ND	ND

ND: No determinado

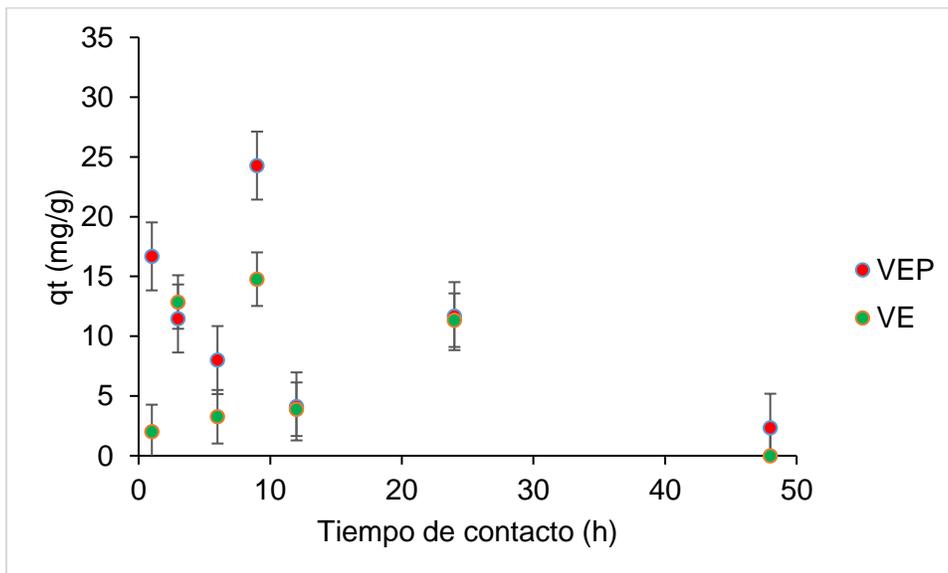


Figura 3.38 Cinética de adsorción de Atrazina en la muestra de suelo de Veracruz con una concentración de 2 mg/L