



Universidad Nacional de La Pampa
Secretaría de Investigación y Posgrado
Maestría en Ciencias Hídricas

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PAMPA

Secretaría de Investigación y Postgrado

Maestría en Ciencias Hídricas

Tesis de Maestría en Ciencias Hídricas

Para la obtención del título de

Magíster en Ciencias Hídricas

TRANSPORTE DE IMAZAPIR EN DOS TIPOS DE SUELOS BAJO LABRANZA CONVENCIONAL Y SIEMBRA DIRECTA.

Autor: Ing. en Recursos Naturales y Medio Ambiente Carolina Porfiri

Director: Dra. Jorgelina Montoya

Co-Director: Dr. Claudio Lexow

Santa Rosa, La Pampa, 22 de Mayo de 2012

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PAMPA

Secretaría de Investigación y Postgrado

Maestría en Ciencias Hídricas

Tesis de Maestría en Ciencias Hídricas

Para la obtención del título de

Magíster en Ciencias Hídricas

**TRANSPORTE DE IMAZAPIR EN DOS TIPOS DE SUELOS BAJO
LABRANZA CONVENCIONAL Y SIEMBRA DIRECTA.**

Autor: Ing. en Recursos Naturales y Medio Ambiente Carolina Porfiri

Director: Dra. Jorgelina Montoya

Co-Director: Dr. Claudio Lexow

Santa Rosa, La Pampa, 22 de Mayo de 2012

AGRADECIMIENTO

Mis mas sinceros agradecimientos a Jorgelina Montoya, Claudio Lexow, Manuel Zelaya, Valeria Gianelli, Pamela Azcarate, Rosanna Varela, Germán Molina, Maximiliano Daranzoff y a mis padres que estuvieron presentes de alguna u otra manera contribuyendo en diferentes etapas del desarrollo del proyecto, ya sea brindando valiosos aportes conceptuales, colaboración técnica, apoyo logístico y palabras de aliento que en definitiva contribuyeron a la concreción de esta tesis.

Agradezco al Instituto Nacional de tecnología Agropecuario (INTA) por financiar la etapa experimental del trabajo de investigación.

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Contexto general.....	1
1.2 Imazapir: uso, propiedades y antecedentes.....	2
2 SIGNIFICADO DE LA INVESTIGACIÓN	3
2.1 Comportamiento de los plaguicidas en el suelo.....	3
2.1.1 Comportamiento de herbicidas ionizables en el suelo.....	5
2.2 Macroporosidad y flujo de agua en el suelo bajo diferentes sistemas de labranzas.....	5
2.3 Modelos de transporte de solutos.....	6
3 HIPÓTESIS	8
4 OBJETIVOS	8
5 MATERIALES Y MÉTODOS	8
5.1 Ubicación y descripción de los sitios de obtención de las muestras de suelo.....	8
5.2 Muestreo y propiedades de los suelos.....	9
5.3 Selección óptima de la relación suelo/solución.....	10
5.4 Isotermas de adsorción.....	10
5.5 Descripción de las Isotermas de adsorción.....	10
5.6 Estudios de desplazamiento en columnas intactas de suelo.....	10
5.7 Cuantificación analítica.....	11
5.8 Análisis de las curvas de paso.....	11
5.8.1 Modelo de transporte de equilibrio (CDE_{eq}).....	11
5.8.2 Modelo de transporte de no-equilibrio (CDE_{no-eq}).....	12
5.8.2.1 Modelo de transporte de no-equilibrio físico.....	12
5.8.2.2 Modelo de transporte de no-equilibrio químico.....	13
5.9 Análisis estadísticos de los datos.....	14
6 RESULTADOS	14
6.1 Propiedades de los Suelos.....	14
6.2 Selección óptima de la relación suelo/solución.....	16
6.3 Isotermas de Adsorción de Imazapir.....	17

6.4 Estudios en columnas intactas de suelo.....	18
6.4.1 Descripción de las curvas de paso de Bromuro.....	18
6.4.2 Descripción de las curvas de paso de Imazapir.....	20
6.4.3 Dinámica de elución del trazador conservativo e Imazapir.....	23
6.4.4 Comparación de los K_d obtenidos por isotermas y los experimentos en columnas.....	24
7 DISCUSIÓN.....	25
7.1 Propiedades de suelo.....	25
7.2 Adsorción.....	26
7.3 Transporte de Bromuro e Imazapir.....	28
8 CONCLUSIONES.....	33
9 BIBLIOGRAFÍA.....	34

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Factores y mecanismos que gobiernan el comportamiento y destino de los plaguicidas en el suelo.....	3
Figura 5.2. Mapa esquemático de los sitios experimentales.....	8
Figura 5.3. Mapa esquemático de los 3 ordenes taxonómicos de Suelos presentes en la Provincia de La Pampa.....	8
Figura 5.4. Regiones fisiográficas de La Pampa.....	9
Figura 6.5. Isotermas de adsorción de imazapir para el suelo de Anguil y Dorila bajo siembra directa (SD) y labranza convencional (LC) a 0-7.5 y 7.5-15 cm de profundidad, respectivamente.....	17
Figura 6.6. Curvas de paso de bromuro observadas y ajustadas a través de la aplicación de los modelos ECD_{eq} y ECD_{no-eq} para cada una de las 3 repeticiones correspondientes a las columnas de AN-SD, AN-LC, DO-SD y DO-LC.....	18
Figura 6.7. Curvas de paso de IMZ observadas y ajustadas con el modelos ECD_{no-eq} del programa CXTFIT para cada una de las 3 repeticiones correspondientes a las columnas de AN SD, AN LC, DO SD y DO LC.....	21
Figura 6.8. Curvas de paso de imazapir observadas y ajustadas con el modelos ECD_{no-eq} del programa CXTFIT para cada una de las 3 repeticiones correspondientes a las columnas de AN SD, AN LC, DO SD y DO LC.....	23

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Características físicas y químicas de la molécula de Imazapir.....	2
Tabla 5.2. Características de los sitios experimentales de obtención de las muestras.....	9
Tabla 6.3. Distribución de tamaño de partículas, carbono orgánico (CO) y pH de Anguil (AN) y Dorila (DO) bajo siembra directa (SD) bajo labranza convencional (LC).....	15
Tabla 6.4. Propiedades físicas de las columnas intactas de suelo.....	16
Tabla 6.5. Porcentaje promedio de adsorción de imazapir en Anguil y Dorila con dos concentraciones y 3 relaciones suelo/solución.....	16
Tabla 6.6. Coeficientes de partición (K_d) obtenidos de las isothermas de adsorción de imazapir para Anguil y Dorila bajo siembra directa y labranza convencional a 0-7.5 cm y 7.5-15 cm de profundidad.....	17
Tabla 6.7. Parámetros de transporte de Br^- estimados con los modelos ECD_{eq} y $\text{ECD}_{\text{no-eq}}$	20
Tabla 6.8. Parámetros de transporte de imazapir estimados según el modelo de $\text{ECD}_{\text{no-eq}}$.	22
Tabla 6.9. Factor de retardo (R) y coeficiente de adsorción (K_d) correspondientes a las isothermas de adsorción (<i>Batch</i>) y al ensayo de columnas (<i>col</i>) en los suelos de Anguil y Dorila para cada sistema de labranza.....	24

RESUMEN

Estudios referidos a los procesos de adsorción y transporte de imazapir (IMZ) en el suelo son necesarios para comprender su destino en el ambiente. Como hipótesis se planteó que los suelos bajo siembra directa (SD) presentan mayor lixiviación de imazapir comparados con los suelos bajo labranza convencional (LC). Los objetivos fueron los siguientes: (a) Describir las isothermas de adsorción de IMZ para dos tipos de suelos conducidos bajo LC y SD, (b) Estudiar el transporte de IMZ en columnas intactas para dos tipos de suelos bajo LC y SD y (c) Estimar los parámetros de transporte de IMZ según un modelo determinístico basado en la ECD. La adsorción de IMZ fue caracterizada aplicando el método de equilibrio por tanda (OECD 1995). Los estudios de transporte se realizaron usando columnas intactas de suelo con Bromuro (Br^-) e IMZ, como trazador conservativo y soluto reactivo, respectivamente. Para la estimación de los parámetros de transporte se utilizó el software CXTFIT 2.1, el cual usa la ECD para el transporte de soluto unidimensional durante un estado de flujo estable en un medio homogéneo, que incluye los modelos de transporte de equilibrio (ECD_{eq}) y de no equilibrio ($\text{ECD}_{\text{no-eq}}$). Los suelos bajo SD presentaron mayor contenido de carbono orgánico (CO) que aquellos bajo LC. El ajuste del modelo lineal fue apropiado para explicar la relación entre la concentración de imazapir adsorbida al suelo y la concentración en la solución de equilibrio. De acuerdo a la pendiente lineal de la curva, las isothermas se clasificaron como tipo-C. Los niveles de adsorción fueron muy bajos a los pH de los suelos estudiados. En general la SD presentó una mayor capacidad de retención. Los valores de adsorción se correlacionaron positivamente con arcilla y débil pero positivamente con CO. El modelo de equilibrio (ECD_{eq}) describió adecuadamente los datos observados de Br^- ($R^2 > 0.95$). Los valores del parámetro β cercanos a 1 en todos los suelos indicaron que casi la totalidad del agua es móvil y, entonces, el flujo ocurre en condiciones de equilibrio. Es por ello que, se consideró que la macroporosidad no fue una importante propiedad del suelo que afectó la uniformidad del transporte del Br^- . En general, el tipo de suelo tuvo más preponderancia en lo que respecta al movimiento del agua que aquellas propiedades asociadas a los sistemas de labranzas. El transporte de IMZ se dio en condiciones de no-equilibrio de sorción. El modelo de dos-sitios (CXTFIT) tuvo un ajuste aceptable ($0.84 < R^2 < 0.93$). La SD se caracterizó por una cinética de adsorción tiempo dependiente en tanto que en la LC predominó la adsorción instantánea. Si bien hubo diferentes niveles de adsorción en cada sistema de labranza, la magnitud de dichos procesos no fue significativa como para afectar de forma relevante al retardo, y por lo tanto, a la migración del herbicida. Las curvas de paso demuestran una ocurrencia casi simultánea de Br^- e IMZ a la salida de la columna. Los resultados permiten inferir que el desplazamiento de imazapir controlado por el fenómeno de convección en conjunción con la baja capacidad de retención de la especie aniónica de la molécula a pH característicos de suelos agrícolas le confiere una elevada movilidad, y por lo tanto, un elevado potencial de lixivarse pudiendo afectar la calidad natural del agua subterránea.

ABSTRACT

Studies concerning to the adsorption and transport processes of imazapir (IMZ) in the soil are necessary to understand their fate in the environment. The hypothesis of this study was that soils under no till (SD) have greater leaching compared with soils under conventional tillage (LC). The objectives of this research were: (a) To describe the adsorption isotherms of IMZ for the two types of soils conducted under SD and LC, (b) To study the IMZ transport in undisturbed soils columns for two types of soils under SD y LC and (c) To estimate the transport parameters of IMZ by fitting the breakthrough curves with a deterministic model based Convection Dispersion equations (ECD). The adsorption was characterized using the *Batch* equilibrium method (OECD 1995). The transport experiments were performed using intact soils columns with Bromide (Br^-) and IMZ as conservative tracer and solute reactive, respectively. Data obtained from the displacement studies were used to estimate transport parameters with the software CXTFIT. The CXTFIT uses the ECD for one-dimensional solute transport during the steady state flow in a homogeneous medium and includes two transport models, the deterministic equilibrium model (ECD_{eq}) and the deterministic non-equilibrium model ($\text{ECD}_{\text{no-eq}}$). The results showed the soils under SD had higher content of organic carbon than those under LC. The linear model described satisfactorily the adsorption of IMZ to soils. According to linear slope of the curve, the isotherms were classified as C type. The adsorption levels were very weak at the pH of the studied soils. In general, soils under no-till showed the highest retention capacity of IMZ. The adsorption values were positively correlated with clay, and weak but positively with organic carbon. The equilibrium model fitted reasonably well the experimental observed data of Br^- ($R^2 > 0.95$). High values β near to 1 in all soils indicated a predominance of mobile water; and the water flow occurred under equilibrium conditions. Therefore, there were no evidences of preferential flow through macropores under SD. En general; the soil type was more relevant with respect to the movement of water than the soil properties associated with tillage systems. The transport of IMZ occurred under conditions of non-equilibrium of sorption. The two site non-equilibrium model fitted reasonably well to the observed data of IMZ ($0.84 < R^2 < 0.93$). The soils under SD were characterized by a time-dependent adsorption kinetics while the LC showed predominantly instantaneous adsorption. Although, there were different levels of adsorption at each tillage system, the magnitude of these processes was not significant enough to affect the retard of IMZ. The results showed that the displacement of IMZ controlled by the convection phenomena in conjunction with the low capacity to retain the anionic molecule of IMZ at the pH of soils gives a high mobility, and hence, a high potential leaching may affect the natural quality of groundwater.

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- Contexto General

En las últimas décadas, se ha manifestado una intensa presión sobre la producción agrícola, producto de la mayor demanda de alimento debido al continuo crecimiento de la población mundial. Proyecciones realizadas en el año 2006 estimaron que para el año 2050 la población mundial alcanzará 9.4 mil millones de personas (U.S Census Bureau, 2006). Por tal motivo, la agricultura ha experimentado profundos cambios, haciendo posible que los rendimientos aumentaran en la misma proporción que la población. En muchas regiones del mundo, la intensificación agrícola ha sido sustentada por una matriz tecnológica enmarcada por cultivos transgénicos ó resistentes herbicidas, cambios en los sistemas de labranzas y un mayor uso de fertilizantes inorgánicos y plaguicidas sintéticos. Si bien la conjunción de dichos cambios favoreció al incremento de la producción de granos, el uso de plaguicidas ha sido considerado como la contribución de mayor impacto en el proceso de modernización de la producción Agrícola (Cheng, 1990). La producción de cultivos agrícolas bajo los actuales sistemas intensivos requiere de grandes cantidades de plaguicidas para el control fitosanitario. Rice *et al.* (2007) argumentaron que sin el uso de plaguicidas un porcentaje de la producción de alimentos y fibras a nivel mundial podría perderse.

El contexto agropecuario de Argentina presenta similitudes con respecto al de otros países productores de alimentos; de hecho en los últimos años se ha presentado un intenso proceso de agriculturización, manifestándose un nuevo esquema de producción. En este caso, la actividad agrícola se caracteriza por tener grandes superficies bajo siembra directa (SD) y un elevado consumo de plaguicidas. En Argentina, la cantidad física comercializada de agroquímicos se ha triplicado en la última década, con un aumento marcado de los insumos para la SD, predominando la aplicación de herbicidas (Hueriga y San Juan, 2004).

La SD implica menores disturbios en el suelo, mayor cobertura de la superficie con residuos vegetales y un incremento en las tasas de infiltración de agua en el suelo. Debido a la ausencia de remoción, se conserva la estructura del suelo manteniendo posibles canales construidos por lombrices, raíces, fisuras, etc. Los procesos asociados a ambientes no disturbados, tales como la SD, promueven la formación de macroporos continuos (Griffith *et al.*, 1986; Locke y Bryson, 1997) que permiten un flujo preferencial al transporte de agua y solutos. En sistemas de SD se crearían condiciones edáficas propicias para el lavado de herbicidas en el perfil del suelo (Shipitalo *et al.*, 2000)

Los plaguicidas son aplicados en la superficie del suelo, y no deberían desplazarse más allá de la zona radicular. Sin embargo, de acuerdo con las investigaciones realizadas por el Departamento de Agricultura de los EE.UU., entre 97 y 99% de la cantidad de los plaguicidas aplicados no alcanzan los organismos que se desean combatir. En concordancia, Pimentel y Levitan (1986), hallaron que menos del 0.1 % del plaguicida aplicado en el cultivo alcanza la plaga que se desea controlar. Esto quiere decir que el 99.9% de los plaguicidas aplicados permanecen en el ambiente circundante, pudiendo alterar la calidad del medio ambiente y la salud humana, siendo la contaminación del agua subterránea uno de los efectos más nocivos que producen.

Los principales rasgos distintivos de la contaminación de origen agrícola son su carácter difuso y la potencialidad de que los contaminantes atraviesen la zona no saturada hasta llegar al agua subterránea. A tal efecto es que existen normas que definen los niveles máximos admisibles para agua de bebida según diferentes organismos internacionales. La Directiva Europea 91/414 (EU, 1991) define para compuestos individuales y para la suma de todos los plaguicidas son 0.1 mg/l y 0.5 mg/l, respectivamente. Según la Agencia de Protección Medioambiental de EEUU, de 68824 pozos de agua el 14 % de ellos exceden los niveles máximos recomendados (Wang y Liu, 1999). En una recopilación bibliográfica realizada por Funari *et al.*, (1995), 32 herbicidas fueron encontrados en aguas subterráneas

de Norte América y Europa del Oeste, de los cuales 29 de estos arrojaron niveles superiores a 1 µg l⁻¹.

1.2.- Imazapir: uso, propiedades y antecedentes

Las imidazolinonas son una clase relativamente nueva de herbicidas, que fueron descubiertas en la década del '70 por científicos de la compañía americana Cyanamid. Corresponden a una de las cinco familias de herbicidas que inhiben la enzima acetohidroxiácido sintetasa (ALS). ALS es una enzima de las plantas responsable de la biosíntesis de las cadenas de los aminoácidos. El miembro más representativo de esta clase es imazapir [2-(4-isopropyl-4methyl-5 oxo-2 imidazolin-2-yl) nicotic acid] (IMZ) usado para el control pre y postemergente de un amplio rango de malezas gramíneas y de hoja ancha. Imazapir es un herbicida no selectivo, absorbido por las hojas y raíces, y rápidamente traslocado por xilema y floema, acumulándose en los tejidos meristemáticos de las malezas. Es de acción residual en los suelos, lo cual permite el control preemergente de malezas en los meses siguientes a la aplicación.

El comportamiento del IMZ en el ambiente depende de sus propiedades físico-químicas (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Características físicas y químicas de la molécula de Imazapir.

pK_a	K_{oc} (L kg ⁻¹)	S (gr L ⁻¹)	DT₅₀ (meses)	LD₅₀ (mg kg ⁻¹)	Ctte Henry (Pa m ³ mol ⁻¹)
1.9					
3.6	4-170	11.3	17	5000	3.00 X 10-07
11					(no volátil)

pK_a: constante de disociación; **K_{oc}**: Coeficiente de distribución en suelo normalizado por carbono orgánico; **S**: Solubilidad en agua; **DT₅₀**: Vida media en el suelo, tiempo requerido para que el 50% de la dosis sea degradada; **LD₅₀**: Dosis letal 50: dosis letal que causa la muerte del 50% de los animales de laboratorio tratados, **Ctte Henry a 25 °C**: Presión parcial de un gas en el seno de un fluido.

En el año 2000 BASF AG compró American Cyanamid y con ello la Tecnología Clearfield (CL). Dicha tecnología es un sistema integrado de control de malezas basado en el desarrollo de variedades de cultivos tolerantes a las Imidazolinonas mediante técnicas tradicionales de inducción de mutaciones y mejora genética convencional, por lo tanto se trata de semillas no transgénicas.

La provincia de La Pampa se ha convertido en los últimos años en uno de los grandes escenarios del cultivo de girasol. Éste es el principal cultivo estival del área agrícola de la provincia, participando con más de un 30 % del área girasolera total del país. Si bien el cultivo de soja ha crecido en los últimos años, esta se haya más concentrada en el NE de la Provincia. El límite del cultivo de girasol hacia el área O varía dependiendo de las condiciones climáticas y de mercado compitiendo por la superficie con los cultivos de maíz y en menor medida de sorgo (Ambos destinados a la producción de forraje). En las últimas campañas de siembra, se ha observado un incremento en la demanda de los híbridos con tecnología CL ya que se presenta como una alternativa efectiva para el control de las malezas sobre la base del esquema de Siembra Directa.

Dada la situación actual de adopción de la tecnología CL en el agro Argentino y los reportes sobre detección de residuos de imidazolinonas en aguas subterráneas en diferentes regiones del mundo (Berisford *et al.*, 1995; Battaglin *et al.*, 2001) es necesario realizar estudios sobre el estado actual de la calidad de los acuíferos con respecto a la presencia de dichos compuestos. En Argentina hasta la fecha, existen pocos estudios sobre el comportamiento de IMZ en el ambiente. Montoya *et al.* (2011) al analizar residuos de atrazina e IMZ en 53 muestras de agua subterránea correspondientes a 7 establecimientos

agrícolas de La Pampa, hallaron residuos de IMZ en sólo una muestra con una concentración de 1.52 ug L⁻¹. Costa *et al.* (2011) al estudiar el transporte de IMZ en el perfil de un suelo estructurado hallaron que se desplaza rápidamente y por lo tanto, presenta un elevado potencial de contaminar el agua subterránea.

2.- SIGNIFICADO DE LA INVESTIGACIÓN

2.1.- Comportamiento de los plaguicidas en el Suelo

Es sabido que el suelo actúa como un filtro biológico, controlando el transporte de sustancias y elementos químicos hacia la atmósfera, la hidrosfera y la biota (Adriano, 1986). Un conjunto de propiedades físicas, químicas y biológicas hacen que actúe como una barrera protectora especialmente de las aguas subterráneas. Sin embargo, numerosos estudios de monitoreo han arrojado resultados que evidencian la presencia de plaguicidas en aguas subterráneas (Funari *et al.*, 1995; Carabías-Martínez *et al.*, 2002). Por lo tanto, la hipótesis ampliamente aceptada de que la fracción no saturada del suelo constituye una defensa efectiva contra la penetración de plaguicidas es por lo tanto cuestionable (Giuliano, 1995).

Una vez que se aplican los plaguicidas en la superficie del suelo, pueden desencadenarse procesos por los que pueden abandonar dicha zona. De acuerdo a Cheng (1990) para tener un mejor entendimiento del comportamiento de los plaguicidas en el medio ambiente es esencial considerar los procesos de retención, transformación y transporte que gobiernan el destino de los mismos, así como la interacción entre dichos procesos (Figura 2.1).

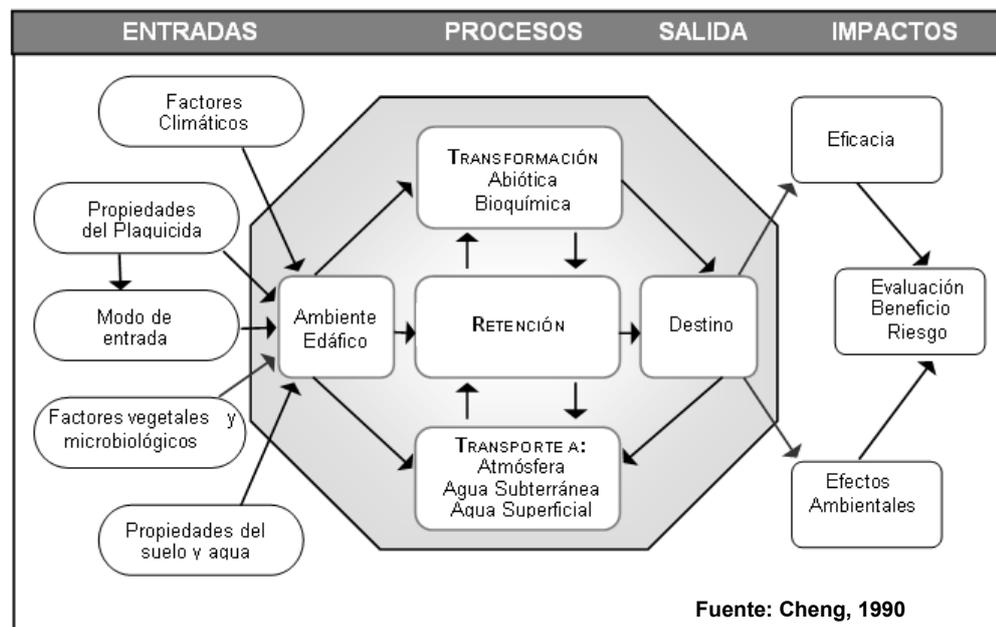


Figura 2.1. Factores y mecanismos que gobiernan el comportamiento y destino de los plaguicidas en el suelo.

El proceso de retención es consecuencia de la interacción entre el compuesto orgánico y la superficie de las partículas del suelo. Frecuentemente, es descrita como adsorción ó simplemente sorción (Cheng, 1990). Como consecuencia de la adsorción el plaguicida sufre un retardo respecto a la velocidad del agua influyendo en la cantidad de plaguicida disponible para el transporte hacia el agua subterránea. Mientras que la retención es mayormente considerada como un proceso físico, el proceso de transformación se caracteriza por un cambio en la naturaleza de la molécula. Puede tener lugar por vía

química, fotoquímica y bioquímica, siendo ésta última la predominante en el suelo, debido a la actividad de los microorganismos (Cheng, 1990).

En el caso de que el compuesto no sea degradado, ni retenido se puede mover por la zona no saturada y alcanzar el agua subterránea. La predicción de cómo los solutos se mueven a través de la zona no saturada es fundamental para determinar el potencial peligro de contaminación de aguas subterráneas (Costa *et al.*, 1994). El movimiento de solutos en la zona no saturada está controlado por los siguientes fenómenos simultáneos:

(1) *Difusión molecular* (sin flujo de agua), que es un flujo de masa de soluto en el agua que no contribuye en el movimiento de éste, ya que únicamente depende del gradiente de concentración.

(2) *Flujo másico advectivo*, que es el movimiento de arrastre que el agua imprime al propio soluto en su desplazamiento a través del medio.

(3) *Dispersión hidrodinámica*, en donde la *difusión molecular* y la *dispersión mecánica* (resultado de las diferentes velocidades en poros de diferente tipo, tamaño y orientación) provocan la dispersión del soluto alrededor de la dirección media del flujo del agua.

En lo que se refiere a contaminación de aguas subterráneas el mecanismo de transporte más significativo es el de flujo másico advectivo, ya que se considera el primer proceso por el cual el soluto se desplaza a través de la zona no saturada. Contrariamente el transporte por difusión molecular tiene poca importancia en la contaminación de acuíferos ya que supone desplazamientos muy cortos (Morell y Candela, 1998).

Para predecir el transporte de solutos a través de la zona no saturada generalmente se han usado modelos que requieren descripciones cuantitativas de los mecanismos que controlan el transporte de solutos. La mayoría de los modelos de transporte de solutos que son usados están basados en la ecuación convección dispersión (ECD) también llamada ecuación advección dispersión (EAD). Para el transporte unidimensional de solutos no reactivos en un medio poroso homogéneo (suelo), la ECD se escribe de la siguiente manera (Ecuación 2.1):

$$\frac{\partial c_f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_f}{\partial x^2} - v \frac{\partial c_f}{\partial x} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde c_f es la concentración media del flujo o la concentración residente en la fase líquida ($\mu\text{g L}^{-1}$), D es el coeficiente de dispersión ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$) y representa los efectos combinados de los efectos de difusión y dispersión hidrodinámica sobre el transporte, v es la velocidad media del agua en los poros $v = q / \theta$ (cm h^{-1}), q es el flujo de Darcy (cm h^{-1}), θ es el contenido volumétrico de agua ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), x es la distancia (cm).

Asumiendo que el transporte de solutos subsuperficial es principalmente en una dimensión puede ser simulado en columnas experimentales de suelo en laboratorio. Las columnas intactas de suelo se presentan como una herramienta válida ya que permiten caracterizar y definir parámetros de transporte en condiciones controladas que son difícilmente evaluables en situaciones reales (Morell y Candela, 1998)

Para caracterizar los procesos fisicoquímicos involucrados en el transporte de solutos a través del medio poroso han sido extensamente usadas las curvas de paso. Estas curvas se obtienen a partir de columnas en experimentos de laboratorio y pueden ser bien descritas por la clásica ECD. El análisis de las curvas de paso de las columnas puede proveer útiles estimaciones de los parámetros de los procesos fisicoquímicos involucrados

en el transporte de solutos subsuperficial (Wang, 2002). Describir y predecir el comportamiento del transporte de solutos en un medio poroso es esencial para optimizar la conservación de la calidad del agua subterránea por contaminación química.

2.1.1- Comportamiento de herbicidas ionizables en el suelo

Las características químicas de los plaguicidas en el suelo en gran medida son responsables de su comportamiento en el ambiente. Diferencias observadas en la adsorción entre compuestos orgánicos en un mismo suelo se debe a las diferencias en las características químicas (Weber y Miller, 1989). La adsorción de los compuestos neutros ha sido ampliamente estudiada, no siendo así el caso de los herbicidas ionizables. Estos últimos son compuestos anfóteros con grupo/s funcionales ácidos y/o básicos los cuales se pueden cargar dentro de un rango de pH del suelo, afectando fuertemente su reactividad (Kah y Brown, 2006).

Los herbicidas integrantes de la familia de las imidazolinonas (IMZ, imazapic, imazetapir, imazamox, imazametabenz, imazaquin) son compuestos ionizables que contienen en sus moléculas una estructura en común, el imidazol (anfótero), separándose en 3 subgrupos de acuerdo a la presencia de una segunda estructura cíclica. El grupo quinolina que caracteriza al imazaquin, el imazametabenz presenta un anillo benceno y las demás imidazolinonas un anillo piridina. A éste grupo piridina imidazolinona pertenecen 4 moléculas: IMZ, imazapic, imazamox e imazetapir, las cuales se diferencian por un radical unido al carbono 5 del anillo piridina

El IMZ es un ácido débil que se disocia en agua para producir protones. De acuerdo al pH del medio exhibe 2 sitios de protonación, el nitrógeno del anillo piridina y el grupo carboxilo, los cuales se disocian a un pK_a de 1.9 y 3.6, respectivamente. Una tercera ionización ocurre en el nitrógeno primario del imidazol a un pK_a de 10.8 (Duda *et al.*, 1996; Pusino *et al.*, 1997). Es decir que, a un valor de pK_a igual a 3.6 y un rango medible de pH entre 4.43 y 7.40, sólo la forma aniónica de la molécula de IMZ está disponible en la solución (Pusino *et al.*, 1997) quedando sujeta a procesos de degradación y/o lixiviación. La adsorción se incrementa a medida que decrece el pH en el suelo por efecto de la ionización de distintos grupos funcionales incrementándose la proporción de especies aniónicas. Es importante notar que a valores de pK_a muy bajos ó elevados se disocia a pH que no son relevantes ambientalmente. Por lo tanto, sólo un tipo de especie está presente en la solución del suelo para un rango natural de pH del suelo. Wang y Liu, (1999) hallaron que a medida que disminuye el pH del suelo se incrementa el porcentaje de adsorción de IMZ.

2.2.- Macroporosidad y flujo de agua en el suelo bajo diferentes sistemas de labranzas

En suelos agrícolas el reemplazo de los sistemas de labranzas tradicionales por los de conservación produce cambios en las propiedades físicas e hidráulicas de los suelos. Tanto la densidad aparente, la porosidad total y la geometría de los poros, así como la estructura del suelo, las curvas de retención hídrica, la conductividad hidráulica y la capacidad de infiltración son propiedades del suelo que pueden ser afectadas por cambios en la intensidad del laboreo.

Específicamente, los diferentes sistemas de labranzas tienen un impacto diferencial sobre la macroporosidad del suelo, modificando la dinámica hídrica y el transporte de solutos en el suelo. La conductividad hidráulica y la capacidad de infiltración del suelo están gobernadas en gran medida por el sistema de macroporos, en términos de cantidad, distribución y de conductividad y conectividad (Shipitalo *et al.*, 2000; Buczko *et al.*, 2006). Los sistemas de labranza convencional (LC) remueven la superficie del suelo, alterando la cantidad y continuidad del sistema de macroporos en el perfil (Shipitalo *et al.*, 2000). Mientras que los sistemas de labranza conservacionistas, en su máxima expresión la SD, implican prácticas de manejo con menores disturbios en el suelo manteniendo posibles canales construidos por lombrices, raíces, fisuras, etc. Si bien luego de períodos

prolongados bajo SD, en general la porosidad total se ve reducida respecto a la LC (Kay y VandenBygaart, 2002), se observa un incremento en la proporción de los macroporos hidráulicamente activos (Buczko *et al.*, 2006)

Los macroporos, en particular, tienen una influencia sustancial en el flujo de agua y por lo tanto, en el transporte de solutos en el perfil del suelo. Alaoui y Helbling (2006) demostraron que el volumen de macroporos estimados representa sólo del 0.23 al 2% del volumen total y transporta entre el 74 y el 100% del flujo total de agua. Pueden causar un sistema de flujo heterogéneo, conocido como “flujo preferencial”, definido como flujo de agua a través de un sistema de poros largos que permiten velocidades altas atravesando la zona no saturada (Beven y Germann, 1982). En suelos bajo SD, una mayor tasa de infiltración fue atribuida a una mayor contribución de flujo activo a través de macroporos producidos por la fauna del suelo (Wahl *et al.*, 2004) y por las raíces procedentes de los cultivos.

Dado que bajo SD, se minimiza la pérdida de agua mejorando el régimen de humedad del suelo y que se preserva la continuidad de los macroporos en el perfil, a menudo arroja lixiviados con elevadas concentraciones de plaguicidas hacia el agua subterránea (Elliot *et al.*, 2000). Montoya *et al.* (2006) concluyeron que la SD produjo una detección más temprana de atrazina en los efluentes; y favoreció el lixiviado en el suelo de textura más gruesa y con menor contenido de MO. En estos sistemas tendientes a minimizar la erosión hídrica, se crearían condiciones edáficas propicias para el lavado de herbicidas en el perfil del suelo (Shipitalo *et al.*, 2000).

Por otro lado, la adopción de la SD, además de producir cambios en las propiedades hidráulicas de los suelos, modifica otras características como contenido y distribución de la MO, pH y poblaciones microbianas (Hobbs *et al.*, 2008). Uno de los principales efectos de la SD está referido al aumento del contenido de MO y su redistribución en la capa superficial. En la mayoría de los suelos los plaguicidas son adsorbidos en mayor o menor medida por los coloides orgánicos e inorgánicos del suelo, variando la participación de cada uno según características del herbicida y de los coloides (Khan, 1980). La sorción influye sobre la lixiviación de los plaguicidas en los niveles subsuperficiales y se debe considerar en la predicción del transporte de solutos (Jarvis *et al.*, 1991).

Si bien la MO del suelo es la principal responsable de la adsorción de los herbicidas (Spark y Swift, 2002) existen numerosos antecedentes de que las labranzas conservacionistas podrían incrementar el riesgo de lixiviado, particularmente de herbicidas. Esto se debe, a la combinación del incremento de la frecuencia en el uso de herbicidas, al incremento de la tasa de infiltración y a un mayor número de macroporos continuos en el perfil (Ogden *et al.*, 1999; Shipitalo *et al.*, 2000). El comportamiento de los plaguicidas en el ambiente depende de las características del sistema de macroporos y del contenido de materia orgánica (MO) a través de su efecto en la infiltración de agua y en la sorción, respectivamente (Malone *et al.*, 2003).

Cabe aclarar que, el efecto de la SD sobre el transporte de compuestos orgánicos a través del perfil presenta resultados diferenciales que dependen de las características físico-químicas del compuesto; de las propiedades químicas y físicas del suelo, en relación al contenido de MO y a la distribución de tamaño de poros, respectivamente.

2.3.- Modelos de transporte de solutos

Los experimentos en columnas intactas de suelo son ampliamente usados para investigar los procesos de migración de contaminantes mediante el ajuste de las curvas de paso con modelos de transporte de solutos. La ECD es la más difundida en lo que respecta al estudio del transporte de solutos en un medio poroso.

La ECD que describe el principio de conservación de masas en un volumen infinitesimal, establece que la tasa de cambio de almacenamiento del soluto ó compuesto en cualquier punto del espacio, dC/dt , es igual a la razón de ingreso y salida del químico por medios físicos, más la razón de producción interna (fuentes menos sumideros). Los ingresos y salidas ocurren por medios físicos, como la advección que se expresan en términos de la velocidad del fluido (v), el coeficiente de difusión/dispersión (D), y el gradiente de concentración del químico en el fluido (dC/dx).

La ECD se basa en dos grandes supuestos: el primero asume que el centro de masa de la pluma de solutos viaja a la velocidad media del flujo; siempre y cuando no se produzca adsorción y retardo; y el otro, considera que la dispersión se comporta macroscópicamente como el proceso de difusión descrito por la ley de fick, considerando a la dispersividad constante en el tiempo y el espacio.

Actualmente existen modelos más realistas basados en la ECD que consideran las condiciones de no equilibrio químico y físico. El transporte de solutos está afectado por una variedad de procesos químicos y físicos de no-equilibrio.

El no-equilibrio químico es producto de la heterogeneidad del medio poroso, en donde la fase sólida del suelo está formada por distintos constituyentes (fracción mineral y orgánica del suelo, óxidos de hierro y aluminio) y los compuestos químicos reaccionan a tasas diferentes con los mismos.

El modelo conceptual de no-equilibrio químico (dos-sitios) asume que el término de adsorción consiste en dos pasos, ocurriendo en series o en paralelo. El sitio I tiene una cinética instantánea y está en equilibrio, es decir la adsorción es instantánea y descrita por una isoterma lineal. Mientras que en el sitio II ocurre una reacción tasa-limitada por una cinética de primer orden, ó tiempo dependiente, es decir la adsorción ocurre bajo condiciones de no-equilibrio. Bajo un flujo estable y una adsorción lineal, el modelo de 2 regiones puede expresarse dimensionalmente de la misma forma que el modelo de no-equilibrio químico de dos sitios (Toride *et al.*, 1999).

Por otro lado, el modelo conceptual de no-equilibrio físico se debe a la heterogeneidad de los materiales, es decir a la no uniformidad en cuanto a estructura y textura. La heterogeneidad física a escala de poro produce velocidades de flujo de agua de no-equilibrio y flujos de agua preferenciales. La presencia de macroporos en el suelo (canales de lombrices y raíces, grietas, fisuras, etc) operan como una vía rápida de conducción de flujo (Beven y German, 1982). Una evidencia directa del transporte de no-equilibrio físico, a menudo se basa en la cuantificación de la contribución de los macroporos en el flujo total de agua. Sumado a esto, se considera que no toda el agua de la solución es móvil ya que porciones discretas del fluido pueden quedar atrapadas en poros cerrados.

Conceptualmente el no-equilibrio físico para el transporte unidimensional implica que la concentración de soluto en un tiempo dado, no se distribuye uniformemente a través de una sección del medio poroso. Comúnmente, el modelo de 2 regiones (móvil/inmóvil) ha sido usado para tener en cuenta el no equilibrio-físico durante el transporte de solutos. En este caso el espacio poroso se particiona en dos regiones (Leij y Bradford, 2009). El no-equilibrio físico clásico ocurre cuando un trazador encuentra 2 regímenes diferentes de flujo en el suelo: una región móvil donde ocurre la advección y la difusión/dispersión (flujo heterogéneo, dominio de los macroporos) y una región inmóvil donde sólo ocurre el fenómeno de difusión (matriz ó dominio de los microporos) El modelo móvil/inmóvil predice curvas iniciales de paso tempranas como resultado de un transporte rápido a través de la región móvil y una cola extensa de la curva como resultado de una difusión lenta entre la región móvil e inmóvil (Leij y Bradford, 2009).

3.- HIPÓTESIS

Los suelos bajo SD presentan mayor lixiviación de IMZ comparados con los suelos bajo LC.

4.- OBJETIVOS

- Describir las isotermas de adsorción de IMZ para dos tipos de suelos conducidos bajo LC y SD.
- Estudiar el transporte de IMZ en columnas intactas para dos tipos de suelos bajo LC y SD
- Estimar los parámetros de transporte de IMZ según un modelo determinístico basado en la ECD.

5.- MATERIALES Y MÉTODOS

5.1.- Ubicación y descripción de los sitios de obtención de las muestras de suelo

El estudio se realizó con 2 suelos del orden de los Molisoles correspondientes a los sitios agrícolas de Anguil (AN) y Dorila (DO) pertenecientes a los departamentos Capital y Maracó, de la Provincia de La pampa, respectivamente (Figura 2) (Tabla 2).

Los suelos Molisoles ocupan el sector oriental de la Provincia (Figura 3). La mayoría de los Molisoles en la Provincia, tienen regímenes de humedad Ústico de temperatura térmico. Sólo se exceptúa de esta generalización una pequeña porción más húmeda en el NE, donde son Údicos. Estos suelos presentan una cierta evolución genética con escasa diferenciación de horizontes y leve estructuración. Son de textura gruesa variable entre franco y franco arenoso, drenaje rápido, permeabilidad rápida y su reacción oscila entre medianamente ácida y ligeramente alcalina (pH 6-8) (Figura 5.3)

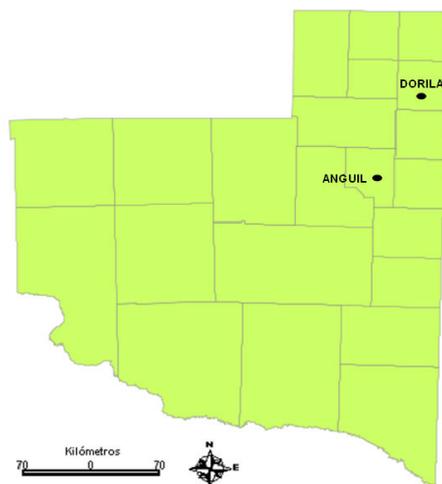


Figura 5.2. Mapa esquemático de los sitios experimentales.

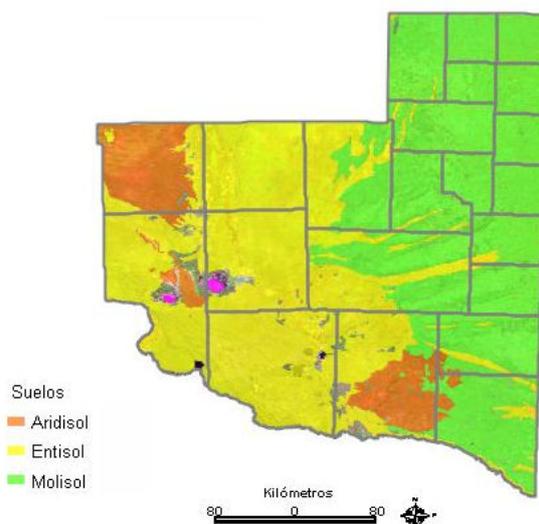


Figura 5.3. Mapa esquemático de los 3 órdenes taxonómicos de Suelos presentes en la Provincia de La Pampa. Fuente: INTA, 2004

Tanto AN como DO se ubican en la región fisiográfica oriental, subregión de las planicies con tosca y medianosas, respectivamente. (Figura 5.4, Tabla 5.2). La planicie con tosca se ubica en el centro Este de la Provincia. El suelo dominante en un 80 % es Haplustol Éntico, familia franco gruesa mixta, con un sencillo perfil del tipo A-AC-C-tosca. Presenta una superficie total de 530.000 ha donde aproximadamente el 10 % de la superficie se siembra con el cultivo de Girasol. La planicie medianosa se ubica en el nordeste de la Provincia totalizando una superficie de 9200 km². Los suelos de ubicados al norte de la planicie, se caracterizan por un sedimento arenoso de textura franco arenosa fina con un perfil dominante A-AC-C con presencia de tosca por debajo de los 2 metros. El sitio de muestreo se caracteriza por un suelo Haplustol Éntico, familia arenosa, mixta térmica. El cultivo de girasol cubre un 16 % del total de la superficie de la zona (INTA, 2004).

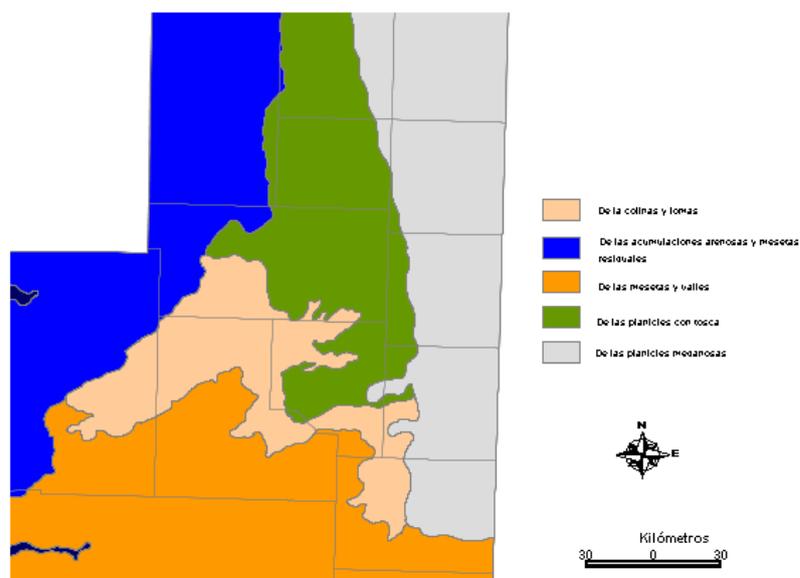


Figura 5.4. Regiones fisiográficas de La Pampa.

Tabla 5.2. Características de los sitios experimentales de obtención de las muestras.

CARACTERÍSTICAS	ANGUIL	DORILA
SUBREGIÓN	Planicie con tosca	Planicie medianosa
TEXTURA	Franca	Franco arenoso
TIPO DE SUELO	Haplustol Entico	Haplustol Entico
PROFUNDIDAD DE LA TOSCA (CM)	Variable, entre 80 y 120	> a 200
HISTORIA DE LOS SISTEMAS DE LABRANZAS	> 7 años bajo continua LC y SD	> 15 años bajo continua LC y SD
ROTACIÓN DE CULTIVOS BAJO LC Y SD	Avena +Vicia- Girasol- Soja- Avena-Girasol	Girasol-Maíz-Soja-Soja- Maíz- Avena
PROFUNDIDAD DE LA LABRANZA	20 cm aprox.	20 cm aprox.

5.2.- Muestreo y propiedades de los suelos

Para la caracterización de las propiedades químicas de los suelos estudiados se extrajeron muestras en capas de 0-7.5 cm y 7.5-15 cm de profundidad. Se secaron a 30 °C y se tamizaron por malla de 2 mm. El análisis de textura se realizó mediante el método del Hidrómetro (Bouyoucos, 1927). Se analizó el contenido de MO (Walkley y Black, 1934). Se realizó el método del pH en pasta saturada. Las lecturas se realizaron con un peachímetro (Altronix, modelo TPX-II) La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se determinó por el método de Summer y Miller (1996). Para la caracterización de las propiedades físicas de los

suelos se trabajó con columnas intactas de suelo de 8.5 cm de diámetro interno x 15 cm de longitud. Se determinó la densidad aparente (ρ_b , Mg m³) (Blake y Hartge, 1986), se calculó la porosidad total $p = (1 - \rho_b / \rho_s)$ (porosidad real de la partícula) y humedad volumétrica a flujo constante (θ). Las propiedades físicas y químicas de los suelos mencionados tuvieron una distribución normal ($p < 0.05$) tal como lo demostró el test de normalidad Shapiro-Wilk.

5.3.- Selección óptima de la relación suelo/solución

La guía OECD (1995) sugiere desarrollar estudios preliminares al ensayo de adsorción para estudiar la selección óptima de la relación s/s. El % de adsorción hallado debe ser como mínimo del 50%. A tal efecto se utilizaron los 2 suelos (AN y DO), 3 relaciones suelo/solución (s/s) (1/2; 1/5, y 1/10) y 2 concentraciones de IMZ (10 y 150 $\mu\text{g l}^{-1}$) por triplicado (OECD 1995). Se agitó el suelo con CaCl_2 durante 24 hs. Finalizada la agitación, las muestras se filtraron al vacío a través de membranas de Nylon con un tamaño de poros de 0.2 μm . Posteriormente, el volumen recogido se filtró a través de un filtro de jeringa de 0.22 μm y se recogió en viales de vidrio con septas de silicona de 8 mm de diámetro.

5.4.- Isotermas de adsorción

La adsorción de IMZ fue caracterizada aplicando el método de equilibrio por tanda (*batch equilibrium method*) (OECD 1995). Las concentraciones utilizadas del estándar analítico del compuesto fueron: 0; 10; 30; 50; 100; 150; 200; 250 $\mu\text{g l}^{-1}$, repetidas tres veces por tanda. Las concentraciones utilizadas del estándar analítico (Chemservice) se obtuvieron a partir de cálculos en función de la dosis aplicada a campo (80 gr. i.a ha⁻¹) a un 1 cm de profundidad del suelo. Se agitaron 5 gr de suelo con 25 ml de cloruro de calcio (CaCl_2 , 0.01 M) durante 24 hs a 22 °C. La relación s/s acuosa fue de 1:5. Finalizada la agitación, las muestras se filtraron al vacío a través de membranas de Nylon con un tamaño de poros de 0.2 μm . Posteriormente, el volumen recogido se filtró a través de un filtro de jeringa de 0.22 μm y se recogió en viales de vidrio con septas de silicona de 8 mm de diámetro. Posteriormente se procedió a la cuantificación analítica de la concentración de IMZ tal como se describe más adelante.

5.5.- Descripción de las Isotermas de adsorción

Los datos de adsorción se ajustaron a isotermas de tipo lineal (Ecuación 5.2).

$$C_s = K_d \cdot C_e \quad (1) \quad \text{Ec. 5.2}$$

donde C_s (mg kg⁻¹) es la cantidad adsorbida a la concentración de equilibrio C_e (mg L⁻¹). El valor de K_d (L kg⁻¹) es el coeficiente de partición ó de adsorción y representa la proporción del herbicida adsorbido al suelo dividido por la concentración del herbicida remanente en la solución acuosa cerca o en equilibrio, representándose matemáticamente como la Ecuación 5.3:

$$K_d = \frac{C_s}{C_e} \quad (2) \quad \text{Ec. 5.3}$$

5.6.- Estudios de desplazamiento en columnas intactas de suelo

Para la extracción de columnas intactas de suelo, con cuatro repeticiones por sitio se utilizó un muestreador compuesto por un cilindro de acero inoxidable de 15 cm de longitud por 8.5 cm de diámetro interno con 4 repeticiones. Los cilindros fueron cubiertos en

ambos extremos con tapas plásticas del mismo diámetro para su transporte hasta el laboratorio y almacenados a 4 °C hasta el inicio del experimento de desplazamiento de solutos.

Para determinar los parámetros de transporte se usó IMZ y bromuro (Br⁻), como soluto reactivo y no reactivo, respectivamente. El Br⁻ se utilizó para estimar los parámetros de transporte (D, coeficiente de dispersión mecánica y v, velocidad de flujo) de la ECD. El estudio se llevó a cabo bajo condiciones isotérmicas a 20 °C.

El sistema para testear el lixiviado de IMZ se adaptó de Montoya *et al.* (2006). Previo a los estudios de desplazamiento de IMZ, las columnas de suelo se estabilizaron mediante la aplicación de una solución de CaCl₂ (0.01 M) durante 24 hs. A continuación, se inyectó un pulso de 1.6 ml de una solución KBr e IMZ disueltos en CaCl₂ (0.01 M), cuyas concentraciones fueron de 53156 mg L⁻¹ (equivalente a 150 Kg ha⁻¹) y 28.8 mg L⁻¹ (equivalente a 333 ml ha⁻¹ producto formulado, 24 %), respectivamente. Inmediatamente después de la inyección, se inició el bombeo de la solución de CaCl₂ (0.01 M) a flujo constante de 0.529 cm/h no saturado, provisto por una bomba peristáltica (Modelo Watson Marlow 403U/VM4).

Las columnas se conectaron por su extremo inferior a una cámara de vacío sometida a una succión de 1.5 KPa. Dentro de la cámara se localizó un colector automático de fracciones (Teledyne ISCO, Foxy 200 X-Y Fraction Collector) previamente programado para que recoja el efluente de las columnas. Los efluentes para la lectura de Br⁻ y la cuantificación de IMZ se recogieron en fracciones de 42 ml hasta alcanzar aproximadamente 5 volúmenes de poro (VP). La concentración de Br⁻ en las muestras recogidas se midió con electrodo específico (Termo pH-metro ALTRONIX TPX-II, electrodo ión selectivo Really-Flow™).

5.7.- Cuantificación analítica

Las determinaciones analíticas de IMZ de las muestras derivadas de las isothermas de adsorción y estudios en columnas se realizaron mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC Waters ® ALLIANCE 2695), columna XTERRA® MS C18 5 um 2.1 x 100 mm, gradiente con fase móvil de Agua - Acetonitrilo 90:10 -0.1 % de ácido fórmico y Acetonitrilo- Agua 90:10 - 0.1% de ácido fórmico, flujo de 0.400 ml/min), acoplado a un espectrómetro de masas Quattro Premier XE Waters ®- Micromass (modo ESI +, MRM para 2 transiciones por analito). El sistema fue controlado mediante el software Micromass Masslynx V 4.1 y los datos procesados mediante Excel.

5.8.- Análisis de las curvas de paso

Para la estimación de los parámetros de transporte de Br⁻ e IMZ se utilizó el software CXTFIT 2.1 (Toride *et al.*, 1999) mediante el ajuste de los datos obtenidos del estudio de desplazamiento de solutos. El CXTFIT 2.1 se basa en la ecuación convección-dispersión (ECD) para proponer soluciones analíticas del transporte de solutos unidimensional durante un estado estable de flujo en un medio homogéneo. El CXTFIT 2.1 incluye los modelos determinísticos de transporte de equilibrio (ECD_{eq}) y de no equilibrio (ECD_{no-eq}) (Parquer y Van Genuchten, 1984).

5.8.1.- Modelo de transporte de equilibrio (CDE_{eq})

El modelo ECD_{eq} se puede expresar de la siguiente manera (Ecuación 5.5):

$$R \frac{\partial c_f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_f}{\partial x^2} - v \frac{\partial c_f}{\partial x} - \mu c_f + \gamma(x) \quad \text{Ec. 5.5}$$

donde c_f es la concentración media del flujo o la concentración residente en la fase líquida ($\mu\text{g L}^{-1}$), D es el coeficiente de dispersión ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$), v es la velocidad media del agua en los poros (cm h^{-1}), x es la distancia (cm), μ coeficiente de degradación del soluto de primer orden (h^{-1}), γ tasa de producción de orden cero ($\mu\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{L}^{-1}$) (ecuación 5.6 y 5.7)

$$\mu = \mu_l + \frac{\rho_b K_d \mu_s}{\theta} \quad \text{Ec. 5.6}$$

$$\gamma(x) = \gamma_{l(x)} + \frac{\rho_b \gamma_s(x)}{\theta} \quad \text{Ec. 5.7}$$

R es el coeficiente de retardo y se expresa de la siguiente manera (Ecuación 5.8):

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \quad \text{Ec. 5.8}$$

donde ρ_b es la densidad aparente del suelo (Mg m^{-3}), θ es el contenido volumétrico de agua ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$) y K_d es un coeficiente de partición ó adsorción. Asumiendo $R=1$ para los solutos no-reactivos, el modelo de equilibrio (ECD_{eq}) es usado para estimar los parámetros de transporte D y v del agua en el suelo.

5.8.2.- Modelo de transporte de no-equilibrio ($\text{CDE}_{\text{no-eq}}$)

El transporte de solutos en el medio poroso está influido por una variedad de procesos de no-equilibrio químico y físico. Es por ello que, para describir el transporte general de masa se utilizó un modelo que combina el no-equilibrio químico y físico.

El modelo $\text{ECD}_{\text{no-eq}}$ dos-sitios/dos-regiones describe el transporte de solutos bajo condiciones de no-equilibrio químico y físico, producto de una cinética de adsorción y de un régimen de flujo heterogéneo, respectivamente. El modelo particiona el espacio poroso en regiones de flujo móvil e inmóvil con una transferencia de masa de primer orden entre dichas regiones (no-equilibrio físico). La división entre la fase líquida y sólida puede proceder tanto como un equilibrio ó un proceso de primer orden (no-equilibrio químico) ya sea para la fase móvil ó inmóvil. Utilizando los parámetros adimensionales, los modelos de dos sitios y dos regiones se simplifican a una misma fórmula adimensional (Ecuación 5.9):

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} - \omega(C_1 - C_2) - \mu_1 C_1 \quad \text{Ec. 5.9}$$

donde $T = vt/L$, $Z = x/L$ y L es la longitud de la columna. Los subíndices 1 y 2 hacen referencia a los sitios de equilibrio y no-equilibrio, respectivamente. El parámetro β es un coeficiente de partición y ω es un coeficiente adimensional de transferencia de masa (Nkedi-Kizza *et al.*, 1984).

5.8.2.1.- Modelo de transporte de no-equilibrio físico.

El modelo de no-equilibrio físico dos-regiones asume que la fase líquida del espacio poroso se particiona entre una región móvil e inmóvil, con el flujo de agua restringido a la región móvil. El intercambio de solutos entre la región móvil e inmóvil es modelado como un

proceso de difusión de primer orden. La sorción se asume que es instantánea en todos los sitios (Ecuación 5.10 y 5.11)

$$\beta = \frac{\theta_m + f\rho_b K_d}{\theta + \rho_b K_d} \quad \text{Ec. 5.10}$$

$$\omega = \frac{\alpha L}{\theta v} \quad \text{Ec.5.11}$$

donde β es un coeficiente de partición que representa la fracción de agua móvil, ω es el coeficiente de transferencia de masa entre las regiones de agua móvil e inmóvil, θ_m es el contenido volumétrico de agua de la fracción móvil, f es la fracción de los sitios de sorción en la región móvil y α es el coeficiente de transferencia de masa que gobierna la tasa de intercambio de los solutos entre las regiones líquidas móvil e inmóvil (Beigel y Di Pietro, 1999)

La descripción de las CP de Br⁻ se realizó mediante el ajuste de los datos observados a través de los experimentos en columnas utilizando los modelos determinísticos de equilibrio (ECD_{eq}) y de no-equilibrio dos regiones (ECD_{no-eq}).

En primera instancia se estimaron los parámetros v y D mediante la aplicación del modelo ECD_{eq}. El valor estimado de v se fijó como dato de ingreso en el modelo ECD_{no-eq}. A través del modelo ECD_{no-eq} se estimaron los parámetros D , β y ω . Dada la naturaleza no reactiva del trazador, se asumió con un valor de 1 al R.

5.8.2.2.- Modelo de transporte de no-equilibrio químico

El modelo de transporte de no-equilibrio químico asume que el medio poroso es heterogéneo en el cual existen 2 sitios de adsorción en la matriz del suelo (Tipo I y Tipo II), cada uno con capacidades de sorción y cinética diferente (van Genuchten y Wagenet, 1989). Se asume que el sitio Tipo I presenta una cinética en donde el químico disuelto y el adsorbido están en equilibrio, y sus respectivas concentraciones se relacionan a través de una isoterma de adsorción. Se asume que el sitio Tipo II, no está en equilibrio y las concentraciones del químico disuelto y adsorbido son dinámicas relacionadas por una cinética de primer orden, o sea tiempo dependiente (Ecuación 5.12 y 5.13) (Logan y Ledder, 1995). Las diferencias entre ambos sitios pueden ser causadas por ejemplo, por la presencia de dos fases sólidas de suelo diferentes conformadas por distintos constituyentes (fracción mineral y orgánica del suelo, óxidos de hierro y aluminio), ó por sitios de diferente accesibilidad.

$$\beta = \frac{\theta + f\rho_b K_d}{\theta + \rho_b K_d} \quad \text{Ec. 5.12}$$

$$\omega = \frac{\alpha(1-\beta)RL}{v} \quad \text{Ec. 5.13}$$

donde β es el parámetro asociado con la fracción de soluto de retardo instantáneo, ω es la tasa de tiempo de residencia hidrodinámica según un tiempo de sorción dado, f es la fracción de sitios **Tipo I** y α (d⁻¹) es la tasa de primer orden para la cinética de los sitios **Tipo II**. Una simplificación alternativa es asumir que la degradación en la fase adsorbida es

despreciable y que ocurre únicamente en la fase líquida para ello el término de degradación es (Ecuación 5.14):

$$\mu = \frac{L\mu_{liq}}{v} \quad \text{Ec. 5.14}$$

La descripción de las CP de IMZ se realizó mediante el ajuste de los datos observados a través de los experimentos en columnas utilizando los modelos determinísticos de equilibrio (ECD_{eq}) y de no-equilibrio dos sitios (ECD_{no-eq}).

Como datos de ingreso se fijaron los parámetros v y D obtenidos del ajuste de los datos observados de Br^- con el modelo ECD_{eq} . Los parámetros R , β , ω y μ se estimaron con el modelo ECD_{no-eq} utilizándole a posteriori para el cálculo de Kd , f , α y μ_{liq} .

5.9.- Análisis estadísticos de los datos

El experimento de adsorción se realizó con un diseño completamente aleatorizado con tres repeticiones. Para el análisis estadístico de las propiedades del suelo así como para los parámetros de adsorción se consideraron los factores “tipo de suelo”, “sistemas de labranzas” y “profundidad” (2x2x2). El experimento en columnas tuvo un diseño experimental en bloques completos aleatorizados con 3 repeticiones en un arreglo factorial donde los factores considerados son “tipos de suelos” y “sistemas de labranzas” (2x2).

Se realizaron los análisis de varianza (ANOVA) y el test de diferencias de medias de Duncan de las propiedades de los suelos, los parámetros de adsorción y de transporte. En caso de interacciones significativas entre los factores considerados se aplicó la sentencia SLICE como un procedimiento Post ANOVA (SAS, 1999). Además, se realizaron análisis de correlación entre las propiedades del suelo y los parámetros de adsorción, y las propiedades del suelo y los parámetros de transporte.

6.- RESULTADOS

6.1.- Propiedades de los Suelos

En la tabla 6.3 se exhiben las propiedades analizadas de los suelos estudiados. En general, se observó un incremento superficial de la concentración de carbono orgánico (CO) que decrece en profundidad y un aumento de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) en superficie en los suelos bajo SD comparado con la LC. En general, el pH de los suelos bajo SD a nivel superficial se modificó en contraste con los valores de la LC. El pH de AN a 0-7.5 cm se incrementó mientras que en DO se acidificó debido a la acumulación de materia orgánica.

El pH y la CIC del suelo arrojaron interacciones significativas entre los factores suelo x labranza x profundidad ($p < 0.01$). Los mayores valores de pH y CIC se observaron en AN bajo SD a los 0-7,5 cm de profundidad ($p < 0.05$).

Tabla 6.3. Distribución de tamaño de partículas, carbono orgánico (CO) y pH de Anguil (AN) y Dorila (DO) bajo siembra directa (SD) bajo labranza convencional (LC).

SUELOS	SISTEMAS DE LABRANZAS	PROF cm	ARCILLA %	LIMO %	ARENA %	CO		PH	CIC
						gr kg ⁻¹	Kg ha ⁻¹		
AN	SD	0-7.5	8.3 (1.2) ^a	42.0a (3.8) ^a	49.7 (4.9) ^a	13.8 (1.9) ^a	130395.3 (17941.1) ^a	6.40 (0.13) ^a	18.10 (0.32) ^a
		7.5-15	11.3 (1.2) ^a	38.3 (3.8) ^a	50.3 (4.9) ^a	10.3 (0.5) ^a	96064.0 (4598.6) ^a	6.23 (0.06) ^a	15.30 (0.45) ^a
	LC	0-7.5	8.00 (0.0) ^a	36.7 (1.2) ^a	55.3 (1.2) ^a	12.5 (0.2) ^a	100001.5 (1766.4) ^a	6.20 (0.0) ^a	16.90 (0.39) ^a
		7.5-15	7.7 (0.6) ^a	36.3 (0.6) ^a	56.0 (0.0) ^a	12.6 (0.7) ^a	103924.4 (6035.5) ^a	6.23 (0.06) ^a	17.30 (0.27) ^a
DO	SD	0-7.5	6.0 (0.0) ^a	37.3 (0.6) ^a	56.7 (0.6) ^a	16.4 (1.6) ^a	158250.0 (15530.8) ^a	5.87 ^a (0.12)	10.10 (0.12) ^a
		7.5-15	8.0 (0.0) ^a	38.7 (1.2) ^a	53.3 (1.2) ^a	10.3 (0.5) ^a	102069.8 (5028.8) ^a	6.12 (0.04) ^a	9.50 (0.61) ^a
	LC	0-7.5	6.0 (0.0) ^a	40.0 (0.0) ^a	54.0 (0.0) ^a	10.1 (1.2) ^a	96744.2 (11443.0) ^a	6.06 (0.14) ^a	9.70 (0.12) ^a
		7.5-15	7.0 (1.7) ^a	40.0 (1.0) ^a	53.0 (2.0) ^a	9.1 (0.5) ^a	86258.7 (4694.2) ^a	6.04 (0.11) ^a	9.50 (0.12) ^a

^(a) Los números entre paréntesis son los desvíos estándares para las tres repeticiones



Las variables CO gr kg⁻¹, CO Kg ha⁻¹ y porcentaje de arcilla arrojaron interacciones significativas suelo x labranza y labranza x profundidad (P<0.01). No hubo diferencias de contenido de CO gr kg⁻¹ entre los suelos de AN bajo SD y LC y en DO bajo SD (Medias: 12.06; 12.53; 13.33, respectivamente), mientras que el menor contenido de CO gr kg⁻¹ se observó en DO bajo LC (Media: 9.62) (p<0.05). En general, la SD en el nivel de 0-7.5 cm tuvo el mayor contenido de CO gr kg⁻¹ y CO Kg ha⁻¹ (p>0.05). La mayor proporción de arcilla se observó en AN bajo SD tanto de 0 a 7.5 como de 7.5 a 15 cm (p<0.05). Así mismo, la SD a los 7.5-15 cm.

La proporciones de arena y limo arrojaron interacciones significativas entre los factores suelo x labranza (p<0.01). AN y DO bajo SD y LC presentaron mayor contenido de limo con respecto de AN bajo LC y DO bajo SD, respectivamente. Mientras que, el menor contenido de arena se observó en AN bajo SD diferenciándose estadísticamente del resto de los suelos (p<0.05).

Los valores de CIC y pH se correlacionaron positivamente con arcilla (r= 0.48, r=0.53; p<0.05, p<0.01, respectivamente). A su vez la CIC y el pH se correlacionaron significativamente entre ellos (r=0.73, p<0.05). La correlación de la CIC con CO fue débil pero positiva (r=0.3, p<0.18).

La porosidad total y la densidad aparente del suelo arrojaron interacciones significativas entre los factores suelo x sistema de labranza (p<0.05). La mayor porosidad total se observó en el suelo de AN bajo LC (p<0.05). Estos resultados concuerdan con la mayor densidad aparente hallada en los suelos de AN y DO sometidos a SD (p<0.05).

El contenido volumétrico de humedad resultante de la aplicación del flujo constante en las columnas intactas de suelo tuvo diferencias entre sistemas de labranzas observándose el mayor valor bajo LC respecto de la SD (0.47>0.44) (p<0.05). Esto se corresponde al mayor espacio poroso total hallado bajo LC (Tabla 6.4). El grado de saturación no presentó diferencias significativas entre suelos y labranzas

Tabla 6.4. Propiedades físicas de las columnas intactas de suelo.

SUELOS	SISTEMAS DE LABRANZAS	dap	ρ	VP	θ	θ_i
AN	SD	1.22 (0.010) ^a	0.54 (0.004) ^a	458.07 (3.23) ^a	0.44 (0.033) ^a	0.81 (0.052) ^a
	LC	1.08 (0.033) ^a	0.59 (0.013) ^a	502.92 (10.68) ^a	0.47 (0.023) ^a	0.80 (0.025) ^a
DO	SD	1.25 (0.018) ^a	0.53 (0,007) ^a	449.71 (5.51) ^a	0.43 (0.036) ^a	0.83 (0.074) ^a
	LC	1.17 (0.014) ^a	0.56 (0,005) ^a	475.52 (4.36) ^a	0.45 (0.016) ^a	0.81 (0.021) ^a

^(a) Los números entre paréntesis son los desvíos estándares para las cinco repeticiones. Densidad aparente dap , porosidad total ρ , volumen de poro VP , contenido volumétrico de agua a flujo constante θ , grado de saturación θ_i .

6.2.- Selección óptima de la relación suelo/solución

En la Tabla 6.5 se observa los porcentajes promedio de adsorción de IMZ en los suelos de AN y DO en relación a 2 valores de concentración (10 y 150 $\mu\text{g l}^{-1}$) y a 3 relaciones s/s (1/2, 1/5 y 1/10).

Los porcentajes de adsorción hallados presentaron un rango de valores cercanos al 50% hasta casi 70%. En ambos suelos, las relaciones s/s no arrojaron diferencias en cuanto al porcentaje de adsorción. Boesten (1990) concluyó que es deseable obtener una adsorción del compuesto mayor al 20 %, preferentemente > al 50%, debido al método analítico.

Para el ensayo de adsorción se seleccionó la relación 1/5. Es decir que, las 3 relaciones s/s arrojaron porcentajes óptimos de adsorción de acuerdo a lo sugerido por la guía técnica OECD (1995).

Tabla 6.5. Porcentaje promedio de adsorción de imazapir en AN y DO con dos concentraciones y 3 relaciones suelo/solución.

SUELOS	CONCENTRACIÓN. ($\mu\text{g l}^{-1}$)	RELACIÓN. S/S	C_{aq} ($\mu\text{g l}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g l}^{-1}$)	ADSORCIÓN (%)
AN	10	1/2	2.2	14.1	47.3
	150	1/2	77.9	360.7	48.1
	10	1/5	5.1	24.3	48.6
	150	1/5	79.0	355.1	47.3
	10	1/10	4.9	10.3	51.5
	150	1/10	78.3	143.5	47.8
DO	10	1/2	3.1	34.7	69.5
	150	1/2	44.8	526.1	70.1
	10	1/5	3.2	34.1	68.2
	150	1/5	46.6	516.8	68.9
	10	1/10	3.1	13.8	69.2
	150	1/10	49.5	200.9	67.0

6.3.- Isotermas de Adsorción de Imazapir

En general, los niveles de adsorción hallados fueron muy bajos. Se observó que IMZ tuvo una mayor adsorción en los suelos sometidos a SD. Es decir que IMZ se adsorbió más en AN y DO a 0-7.5 y 7.5 15 cm de profundidad bajo SD, mientras que, la adsorción de IMZ en los suelos laboreados resultó nula, con excepción del suelo de AN a 0-7.5 cm. (Tabla 6.6). En general, los valores de K_d decrecieron en el siguiente orden: AN SD_{7.5-15} > AN SD_{0-7.5} > DO SD_{0-7.5} > AN LC_{0-7.5} > DO SD_{7.5-15}

La variable K_d arrojó interacción significativa entre los factores suelo x labranza x profundidad ($p < 0.01$). Los mayores valores de K_d se observaron en AN a los 7.5 -15 cm bajo SD ($p < 0.05$)

Tabla 6.6. Coeficientes de partición (K_d) obtenidos de las isotermas de adsorción de imazapir para Anguil y Dorila bajo siembra directa y labranza convencional a 0-7.5 cm y 7.5-15 cm de profundidad.

SUELOS	SISTEMAS DE LABRANZAS	PROF (cm)	K_d (L kg ⁻¹)	R^2
AN	SD	0-7.5	0.48	0.94
		7.5-15	1.09	0.99
	LC	0-7.5	0.19	0.91
		7.5-15	0	-
DO	SD	0-7.5	0.38	0.96
		7.5-15	0.17	0.90
	LC	0-7.5	0	-
		7.5-15	0	-

El ajuste del modelo lineal ($R^2=0.95$) fue apropiado para explicar la relación entre la concentración de IMZ adsorbida al suelo y la concentración en la solución de equilibrio (Figura 6.5).

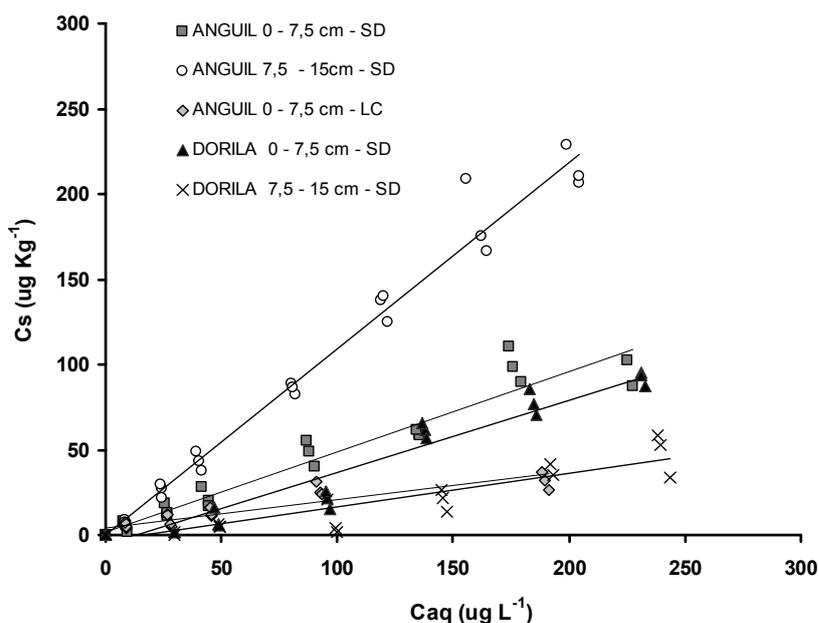


Figura 6.5. Isotermas de adsorción de imazapir para el suelo de Anguil y Dorila bajo siembra directa (SD) y labranza convencional (LC) a 0-7.5 y 7.5-15 cm de profundidad, respectivamente.

Los valores de K_d hallados para IMZ se correlacionaron positivamente con arcilla ($r= 0.70$, $p< 0.01$) y CIC ($r=0.40$, 0.05) y negativamente con el contenido de arena ($r=-0.5$, $p<0.01$). La correlación con CO fue débil pero positiva ($r=0.3$, $p<0.27$).

6.4.- Estudios en columnas intactas de suelo

6.4.1.- Descripción de las curvas de paso de Bromuro

Las curvas de paso (CP) obtenidas de las columnas del suelo de AN en los dos sistemas de labranzas, presentaron formas asimétricas con colas más pronunciadas hacia la derecha con respecto a las de DO. Las CP de DO bajo SD presentaron una mínima variabilidad entre repeticiones. Mientras que, las CP provenientes de las columnas del suelo de DO bajo LC fueron más uniformes, similares entre sí y sin extensión de las colas (Figura 6.6). En general, los patrones de elución de Br^- en AN y DO no presentaron diferencias significativas entre sistemas de labranza.

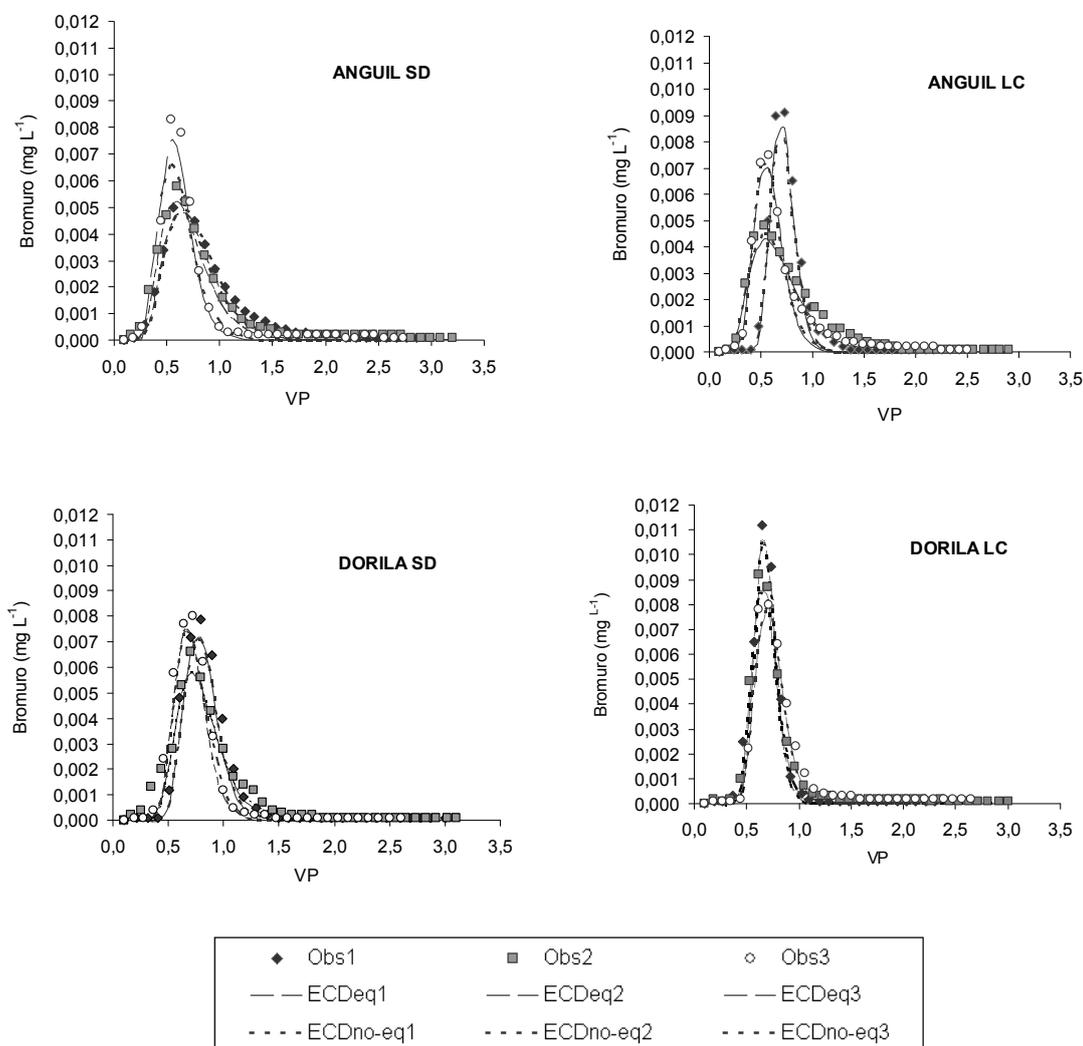


Figura 6.6. Curvas de paso de bromuro observadas y ajustadas a través de la aplicación de los modelos ECD_{eq} y $\text{ECD}_{\text{no-eq}}$ para cada una de las 3 repeticiones correspondientes a las columnas de AN-SD, AN-LC, DO-SD y DO-LC.

En los dos tipos de suelos y labranzas se obtuvieron las CP de Br^- cuyo pico de concentración se ubicó muy por debajo de 1 VP. La secuencia del valor medio de VP eluido

para lixiviar la máxima concentración de Br^- fue la siguiente: $0.59_{\text{AN SD}} < 0.61_{\text{AN LC}} < 0.66_{\text{DO LC}} < 0.75_{\text{DO SD}}$. Los VP de los datos observados hasta alcanzar el drenaje final de la columna fueron los siguientes: $2.4_{\text{AN LC}} = 2.4_{\text{DO LC}} < 2.9_{\text{AN SD}} = 2.9_{\text{DO SD}}$.

Los picos de máxima concentración presentaron diferencias significativas entre los suelos evaluados. El suelo de AN mostró un VP inferior para lixiviar la máxima concentración de Br^- ($p < 0.05$). Es decir que en el suelo de AN, el trazador se lixivió más rápidamente respecto al resto de los suelos. La masa recuperada en todos los ensayos presentó un rango de 82 a 95%.

Tanto el modelo de equilibrio (ECD_{eq}) como el de no-equilibrio dos regiones ($\text{ECD}_{\text{no-eq}}$) describieron aceptablemente los datos observados de Br^- . Esta apreciación se comprobó mediante la aplicación del modelo no-paramétrico Kolmogorov – Smirnov. Los resultados determinaron que no existen diferencias significativas, en valor absoluto, entre las frecuencias acumuladas relativas de los datos observados y los ajustados para rechazar la hipótesis de que las distribuciones poblacionales son iguales. Los coeficientes de determinación (R^2) producto del ajuste del modelo ECD_{eq} y $\text{ECD}_{\text{no-eq}}$ presentaron valores aceptable mayores a 0.95. Cabe aclarar que, algunos picos de concentración de Br^- fueron subestimados por ambos modelos.

En primera instancia se estimaron los parámetros ν y D mediante la aplicación del modelo ECD_{eq} . El valor estimado de ν se fijó como dato de ingreso en el modelo $\text{ECD}_{\text{no-eq}}$. A través del modelo $\text{ECD}_{\text{no-eq}}$ se estimaron los parámetros D , β y ω (Tabla 6.7) Dada la naturaleza no reactiva del trazador, se asumió con un valor de 1 al coeficiente de retardo (R).

En general, el parámetro ν ajustado con el modelo de equilibrio y los parámetros D , β y ω obtenidos mediante el ajuste de datos con el modelo de no equilibrio no se diferenciaron estadísticamente.

Dado que el Br^- no se adsorbe al suelo por ser un soluto no reactivo, no cabe analizar los procesos de no-equilibrio químico. La estimación del parámetro de transporte β arrojó valores cercanos a la unidad demostrando condiciones de equilibrio físico durante el transporte. Los parámetros D_{eq} y λ_{eq} tuvieron diferencias significativas entre suelos. Los mismos fueron mayores en AN respecto a DO ($p < 0.05$). Ambos parámetros se correlacionaron positivamente con el contenido de arcilla presente en el suelo (D_{eq} , $r = 0.65$, $p < 0.05$ y λ_{eq} $r = 0.7$, $p < 0.01$).

El análisis de los resultados de los parámetros de transporte no arrojó evidencias sobre diferencias en las propiedades físicas de los suelos por los sistemas de labranzas. En general, el patrón de transporte del trazador fue similar en AN y DO bajo LC y SD acusando una elevada movilidad.

Tabla 6.7. Parámetros de transporte de Br⁻ estimados con los modelos ECD_{eq} y ECD_{no-eq}.

SUELO	SISTEMAS DE LABRANZAS	ECD _{eq}				ECD _{no-eq}			
		ν cm h ⁻¹	D_{eq} cm ² h ⁻¹	R^2_{eq}	λ cm	D_{no-eq} cm ² h ⁻¹	β	ω	R^2_{no-eq}
AN	SD	1.17 (0.13) ^a	0.81 (0.19) ^a	0.95	0.71 (0.22) ^a	0.87 (0.08) ^a	0.99 (0.02) ^a	0.00 (0.00) ^a	0.94
	LC	1.11 (0.11) ^a	0.65 (0.53) ^a	0.96	0.58 (0.50) ^a	0.59 (0.49) ^a	0.96 (0.05) ^a	0.29 (0.40) ^a	0.96
DO	SD	1.06 (0.06) ^a	0.38 (0.12) ^a	0.95	0.36 (0.12) ^a	0.35 (0.07) ^a	0.97 (0.02) ^a	0.07 (0.11) ^a	0.95
	LC	1.10 (0.04) ^a	0.23 (0.0.4) ^a	0.97	0.20 (0.04) ^a	0.22 (0.0.4) ^a	0.96 (0.0.4) ^a	0.00 (0.0.0) ^a	0.97

^(a) Los números entre paréntesis indican los STD para 3 repeticiones. Los subíndices _{eq} y _{no-eq} corresponden a parámetros ajustados con los modelos de CDE_{eq} y CDE_{no-eq}, respectivamente; R^2 = coeficiente de determinación; ν = velocidad media del agua en los poros; D = Dispersión; λ = dispersividad (D_{eq} / ν); β = fracción de agua móvil; ω = Coeficiente de transferencia de masa entre las regiones de agua móvil e inmóvil.

6.4.2.- Descripción de las curvas de paso de Imazapir

En general, las CP de IMZ son levemente asimétricas cuyas colas se desplazan hacia la derecha (Figura 6.7). Similar al comportamiento del trazador del agua, el patrón de elución de IMZ en AN y DO no arrojó diferencias significativas entre los sistemas de labranzas. Las repeticiones de las CP de AN bajo LC y SD fueron más desuniformes entre ellas en contraste a las curvas de paso obtenidas en DO. Aunque, las CP de DO bajo SD también fueron levemente desuniformes entre las repeticiones. Las diferencias se manifiestan en la presencia de un sesgo más pronunciado de las colas de las CP hacia la derecha, mientras que las repeticiones de las CP de las columnas de DO bajo LC presentaron mayor uniformidad entre ellas y un mínimo sesgo hacia la derecha.

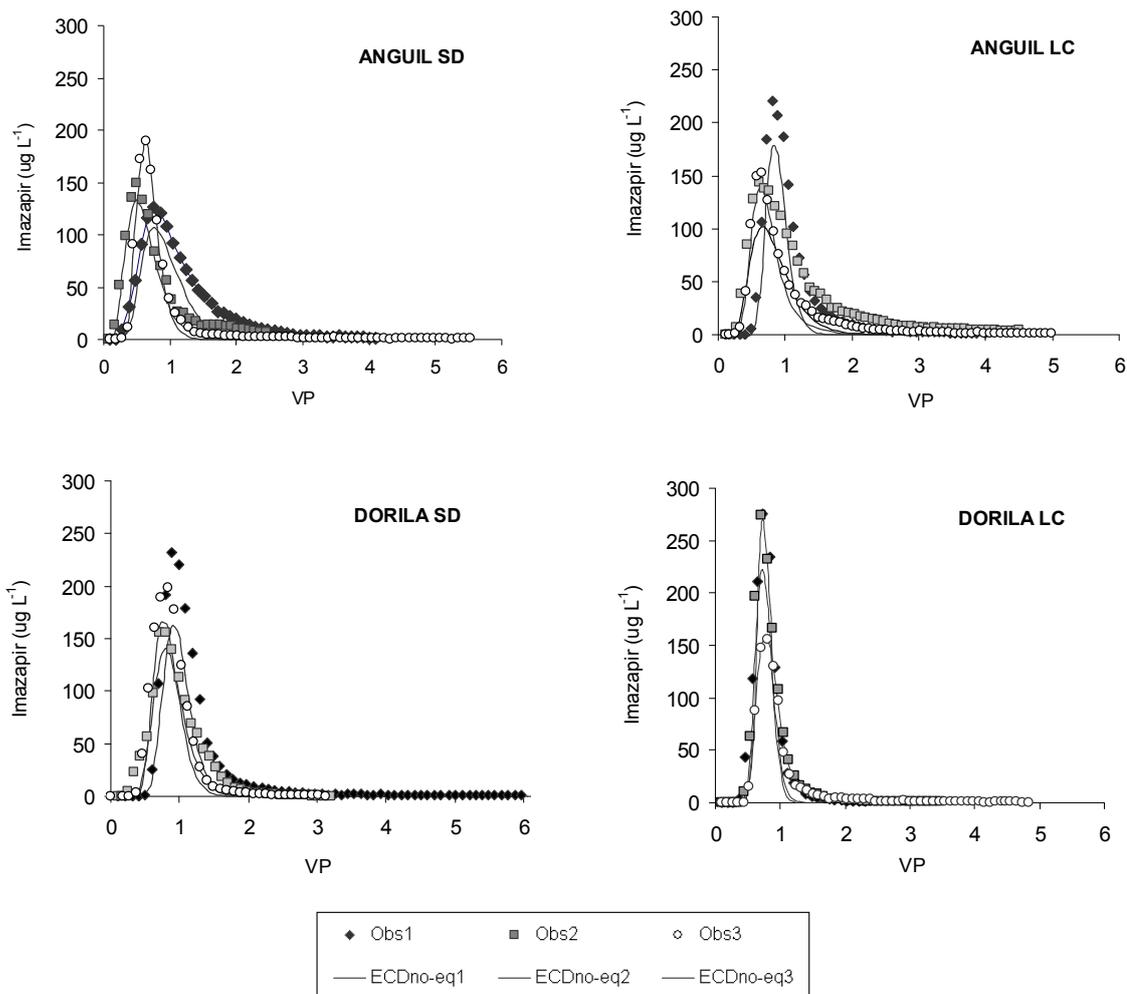


Figura 6.7. Curvas de paso de IMZ observadas y ajustadas con el modelo ECD_{no-eq} del programa CXTFIT para cada una de las 3 repeticiones correspondientes a las columnas de AN SD, AN LC, DO SD y DO LC.

En los dos suelos y labranzas, los picos de máxima concentración de las CP de IMZ ocurrieron por debajo de 1 VP. La secuencia del valor medio de VP eluidos para lixiviar la máxima concentración de IMZ fue la siguiente: $0.67_{AN\ SD} < 0.73_{AN\ LC} = 0.73_{DO\ LC} < 0.80_{DO\ SD}$. La máxima concentración de IMZ fue detectada a partir de los siguientes volúmenes recogidos (ml): $303.0_{AN\ SD} < 354.3_{DO\ LC} < 359.3_{DO\ SD} < 360.7_{AN\ LC}$. Los picos de máxima concentración de IMZ no arrojaron diferencias significativas entre suelos y labranzas. La secuencia de la proporción de recuperación de masa fue la siguiente: $95_{AN\ SD} > 87_{DO\ SD} > 80_{AN\ LC} > 75_{DO\ LC}$. Los VP correspondientes a los datos observados de IMZ hasta alcanzar el drenaje final son los siguientes: $4_{AN\ SD}, 4_{AN\ LC}, 4_{DO\ SD}, 3_{DO\ LC}$.

Como datos de ingreso se fijaron los parámetros v y D obtenidos del ajuste de los datos observados de Br^- con el modelo ECD_{eq} . Los parámetros R, β, ω y μ se estimaron con el modelo ECD_{no-eq} utilizándole a posteriori para el cálculo de Kd, f, α y μ_{liq} (tabla 6.8).

Las curvas de paso de IMZ fueron aceptablemente ajustadas a través del modelo de no-equilibrio de dos sitios (ECD_{no-eq}), no encontrándose ajustes satisfactorios con el modelo de equilibrio (CDE_{eq}). Cabe aclarar que algunos picos de las curvas de paso de IMZ fueron subestimadas por el modelo de no-equilibrio. Los coeficientes de determinación variaron de 0.84 a 0.93.

Los parámetros D y λ presentaron diferencias significativas entre tipo de suelos. El suelo de AN presentó mayor D y λ respecto de DO (AN 0.74 > DO 0.31 y AN 0.74 > DO 0.31). La D se correlacionó positivamente con el contenido de arcilla ($r=0.65$; $p<0.05$). Los parámetros β , f , ω y α no arrojaron diferencias significativas entre suelos y sistemas de labranzas.

En general, los elevados valores del parámetro β indicaron que el transporte de IMZ estuvo fuertemente influenciado por la fracción de adsorción de dominios instantáneos. El parámetro β no arrojó una relación clara respecto a las propiedades del suelo.

La secuencia decreciente de los valores de la fracción de retardo debido a la adsorción instantánea es la siguiente: $0.95_{DO LC} > 0.94_{AN LC} > 0.93_{AN SD} > 0.90_{DO SD}$. Los valores de f para los suelos son los siguientes: $0.45_{DO SD} < 0.50_{AN SD} < 0.70_{DO LC} < 0.72_{AN LC}$.

En función de los valores del parámetro f puede decirse que en los suelos sometidos a SD predomina los sitios de adsorción paulatinos en el tiempo ó tiempo dependientes ($f < 0.5$). Mientras que los suelos bajo LC, predominan los sitios de adsorción instantánea ($f > 0.5$). El parámetro f se correlacionó negativamente con ω ($r = -0.55$, $p < 0.05$), no arrojando una correlación positiva con las propiedades químicas de los suelos.

La mayor tasa de residencia hidrodinámica (ω) se observó en DO bajo SD. En general, los bajos valores de α obtenidos en todos los suelos denotan una baja tasa de cinética de adsorción de sitio de adsorción **Tipo II**. Los valores de ω indicaron que los tiempos de residencia hidrodinámica de IMZ fueron relativamente bajos tal cual lo demuestra el parámetro β . Los parámetros ω y α se correlacionaron débil pero positivamente con CO (kg ha^{-1}) ($r=0.4$ $p < 0.22$ y $r=0.4$ $p < 0.26$, respectivamente) y μ_{liq} ($r = 0.38$ $p < 0.22$ y $r = 0.62$ $p < 0.05$, respectivamente). Los valores estimados de R no difirieron entre suelos o sistemas de labranzas; estuvieron asociados al contenido de CO g Kg^{-1} ($r = 0.3$, $p < 0.53$) y negativamente correlacionados con la V ($r = -0.45$, $p < 0.26$).

Tabla 6.8. Parámetros de transporte de imazapir estimados según el modelo de ECD_{no-eq}

SUELO	SISTEMAS DE LABRANZAS	ECD _{no-eq}							
		R^b	β^b	ω^b	f^e	α^c d^{-1}	μ^b h^{-1}	μ_{liq}^c h^{-1}	R^2
AN	SD	1.17 (0.06) ^a	0.93 (0.06) ^a	0.20 (0.27) ^a	0.54 (0.42) ^a	0.0006 (0.0009) ^a	1.0×10^{-05} (0.00)	7.7×10^{-07} (8.6×10^{-07})	0.87- 0.99
	LC	1.11 (0.11) ^a	0.94 (0.05) ^a	0.94 (0.05) ^a	0.72 (0.24) ^a	0.0020 (0.0002) ^a	7.0×10^{-06} (5.2×10^{-06})	5.2×10^{-07} (3.9×10^{-07})	0.72- 0.96
DO	SD	1.25 (0.22) ^a	0.90 (0.07) ^a	1.29 (1.99) ^a	0.45 (0.23) ^a	0.0073 (0.0120) ^a	1.0×10^{-05} (0.00)	7.0×10^{-07} (3.4×10^{-08})	0.83- 0.91
	LC	1.14 (0.08) ^a	0.95 (0.09) ^a	0.67 (1.14) ^a	0.70 (0.49) ^a	0.0063 (0.0109) ^a	2.7×10^{-03} (4.7×10^{-03})	2.0×10^{-04} (3.4×10^{-04})	0.91- 0.99

(^a) Los números entre paréntesis indican los STD para 3 repeticiones. (^b) Valores ajustados. (^c) Valores calculados según las ecuaciones 13 y 14. R = factor de retardo, β = parámetro asociado con la fracción de soluto de retardo instantáneo, ω = tasa de tiempo de residencia hidrodinámica según un tiempo de sorción dado, f = fracción de sitios Tipo I, α = tasa de primer orden para la cinética de adsorción de los sitios Tipo II, μ = tasa de degradación de primer orden; μ_{liq} = tasa de degradación de primer orden en la fase líquida.

6.4.3.- Dinámica de elución del trazador conservativo e Imazapir

En la Figura 6.8 se observa a modo de ejemplo, algunas repeticiones de gráficas de CP simultáneas de Br^- e IMZ. Las CP presentan la dinámica de cambio de las concentraciones observadas de los solutos lixiviados en los experimentos de transporte en laboratorio.

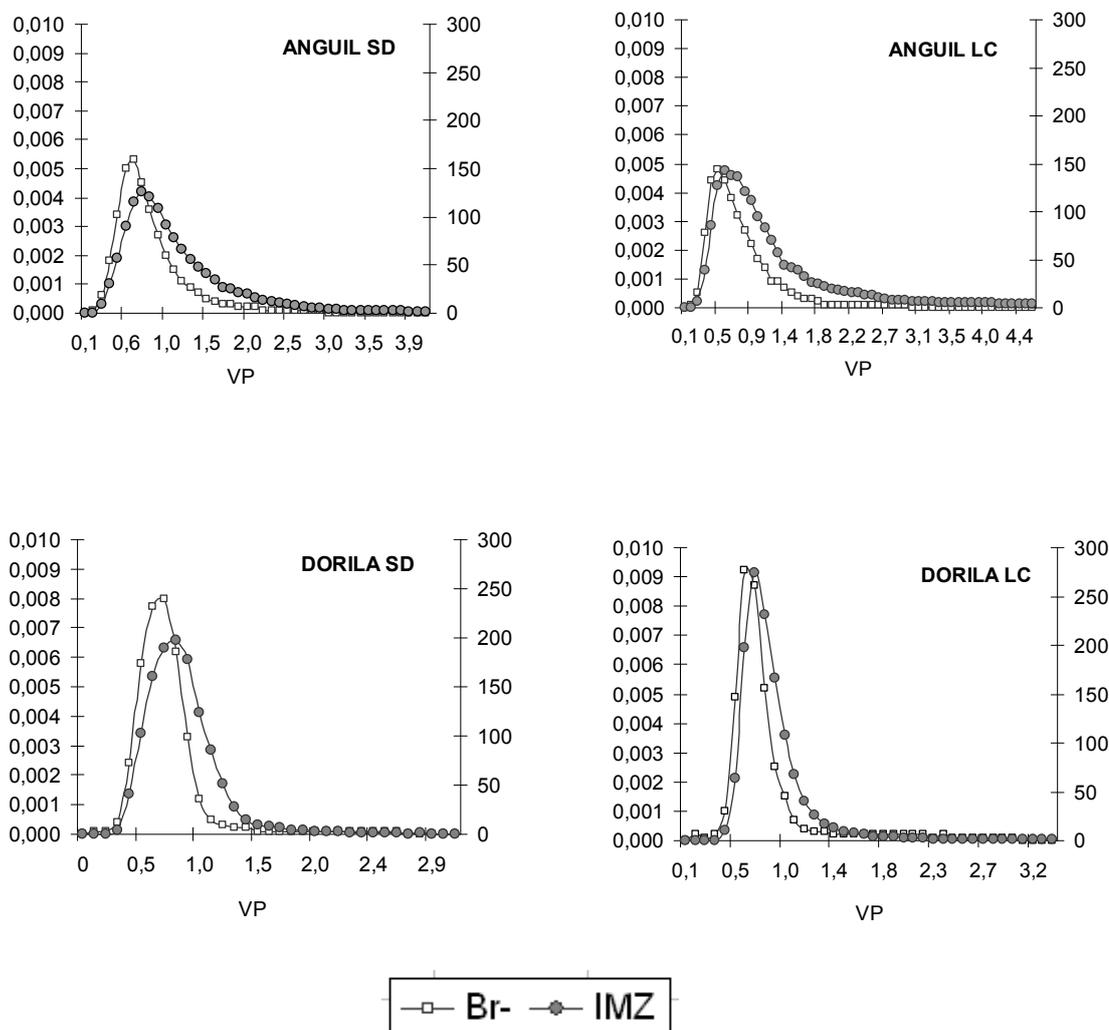


Figura 6.8. Curvas de paso de imazapir observadas y ajustadas con el modelos $\text{ECD}_{\text{no-eq}}$ del programa CXTFIT para cada una de las 3 repeticiones correspondientes a las columnas de AN SD, AN LC, DO SD y DO LC.

Las CP demuestran una ocurrencia casi simultánea de Br^- e IMZ con un arribo más temprano de Br^- a la salida de la columna. Las CP de IMZ obtenidas para los distintos tipos de suelo, se situaron ligeramente a la derecha de las CP del trazador conservativo. El compuesto IMZ se mueve levemente a menor velocidad que el trazador conservativo. Sin embargo, el pico de la CP de máxima concentración de ambos compuestos se obtuvo antes de alcanzar a 1 VP.

Es decir que, para una velocidad de flujo de 0.529 cm h^{-1} y una tensión de 1.5 KPa, el Br^- y el IMZ alcanzaron su máxima concentración aproximadamente a 0.6 y 0.8 VP. Dichos VP, equivalen a 250 a 450 ml recogidos entre 11 y 13 hs luego de inyectado el pulso.

El VP promedio de IMZ hasta alcanzar el drenaje total de la columna fue de 3.9 VP, mientras que la elución total de Br⁻¹ se alcanzó a 2.5 VP.

6.4.4.- Comparación de los K_d obtenidos por isotermas y los experimentos en columnas

El modelo CXTFIT asume adsorción lineal, por lo tanto es apropiado comparar los valores de los coeficientes de adsorción obtenidos mediante las isotermas ($K_{d\ Batch}$) y los calculados a partir de los R estimados con el modelo CDE_{no-eq} con CXTFIT (R_{col}) (Maraqa *et al.*, 1998). Para el cálculo del R a partir de los $K_{d\ Batch}$ se utilizó la humedad obtenida de las columnas de suelo (Tabla 6.9).

Tabla 6.9. Factor de retardo (R) y coeficiente de adsorción (K_d) correspondientes a las isotermas de adsorción (*Batch*) y al ensayo de columnas (*col*) en los suelos de Anguil y Dorila para cada sistema de labranza.

SUELOS	SISTEMAS DE LABRANZAS	ISOTERMAS				COLUMNAS			
		Prof (cm)	R_{Batch}	$K_{d\ Batch}$	R^2	PROF (cm)	R_{col}	$K_{d\ col}$	R^2
AN	SD	0-7.5	3.33	0.48	0.94	0-15	1.17	0.06	0.93
		7.5-15	4.28	1.09	0.99				
	LC	0-7.5	1.42	0.19	0.91	0-15	1.4	0.11	0.84
		7.5-15	1.00	0	-				
DO	SD	0-7.5	2.48	0.38	0.96	0-15	1.35	0.05	0.87
		7.5-15	1.65	0.17	0.90				
	LC	0-7.5	1.00	0	-	0-15	1.33	0.05	0.93
		7.5-15	1.00	0	-				

Tanto los valores de los $K_{d\ Batch}$ como los $K_{d\ col}$ indicaron una muy débil adsorción de IMZ. Los ensayos de adsorción en columnas presentaron como resultado que la molécula de IMZ se adsorbió en todos los suelos estudiados. Sin embargo, todos los $K_{d\ col}$ fueron menor ó igual a 0.11, indicando una muy baja retención del herbicida bajo un estado de flujo constante en todos los suelos. En el caso de los experimentos en Batch presentaron valores más elevados de adsorción en algunos tipos de suelos en comparación con los $K_{d\ col}$. Sin embargo, cabe resaltar que con la metodología de isoterma hubo casos en que la adsorción fue nula. Toda esta información pone de manifiesto la baja capacidad de ser retenida en el suelo que presenta la molécula de IMZ.

Los $K_{d\ Batch}$ correspondientes a las isotermas de IMZ se correlacionaron positivamente con arcilla ($r= 0.70$, $p< 0.01$) y CIC ($r=0.40$, 0.05) y negativamente con el contenido de arena ($r=-0.5$, $p<0.01$) y ($r= -0.45$, $p<0.05$). La correlación con CO fue débil pero positiva ($r=0.3$, $p<0.27$). Por otro lado, los valores de $K_{d\ col}$ no arrojaron relaciones claras y de carácter explicativo con ningún parámetro del suelo. Pudo distinguirse una débil correlación pero positiva con CO y CIC ($r=0.27$, $p<0.27$ y $r= 0.25$, $p<0.43$, respectivamente) y una correlación negativa con el parámetro β ($r=-0.58$, $p<0.05$).

Los valores de R_{Batch} obtenidos del promedio de las 2 profundidades presentaron una interacción significativa entre los factores suelo y sistemas de labranzas. El suelo de AN bajo SD mostró el mayor R_{Batch} (3.81), seguido de DO bajo SD. (2.06). Mientras que los K_{dcol} no arrojaron diferencias estadísticas entre suelos y sistemas de labranzas.

7.- DISCUSIÓN

7.1.- Propiedades de suelo

En los suelos de AN y DO la modalidad de la SD está siendo implementada desde hace 7 y 15 años, respectivamente. En la literatura se sugiere que si se compara la porosidad total de suelos sometidos durante 10 años bajo SD, a menudo se observa que se ve reducida respecto a la LC. Incluso, luego de 15 años las diferencias de porosidad en distintos sistemas de labranzas son más manifiestas (Kay y VandenBygaart, 2002). En este sentido, la mayor porosidad total hallada en los suelos bajo LC en AN y DO concuerda con la bibliografía. Porfiri *et al.* (2008) en un estudio llevado a cabo en los sitios de AN y DO con el fin de caracterizar la distribución del tamaño de poros, hallaron que la porosidad total del suelo fue mayor en LC que en SD.

La mayor densidad aparente hallada bajo SD en AN y DO en contraste con la LC también coincide con lo reportado por Porfiri *et al.* (2008), quienes hallaron evidencias que ponen de manifiesto que la SD produjo densificación en los suelos y por lo tanto redujo la porosidad total. En concordancia, Elder y Lal, (2008) midieron una densificación significativa en los primeros 10 cm del suelo en sistemas de mínima labranza en comparación con suelos labreados. Del mismo modo, Bordovsky *et al.* (1999) encontraron mayor densidad aparente bajo sistemas de labranzas reducidas que bajo LC.

En resumen, la sustitución de la LC por SD, puede resultar en la pérdida de espacio poroso total tal como lo indica la mayor densidad aparente bajo SD alterando el funcionamiento hídrico de los suelos. La pérdida de porosidad al pasar de LC a SD está también asociada a cambios en la distribución de tamaños de poros impactando directamente sobre el balance de agua y la dinámica hídrica del suelo y modificando los patrones de movimiento de solutos en el suelo (Shipitalo *et al.*, 2000).

En AN y DO bajo SD, se observó una distribución heterogénea en el contenido de CO en el suelo observándose una mayor proporción a los 0-7.5 cm con respecto del nivel de 7.5-15 cm. En cambio bajo LC, en ambos suelos, en los primeros 15 cm del perfil se apreció una distribución homogénea del porcentaje de CO. Generalmente, al implementar la SD el contenido de CO se incrementa en la superficie de los suelos debido a la presencia y descomposición del rastrojo el cual decrece gradualmente en profundidad (Lal *et al.*, 1994). Marabet (2002) reportó que la SD estratifica el contenido de CO en los primeros cm del perfil, en cambio, la LC se caracteriza por una distribución homogénea. La variación del contenido de CO del suelo debido al método de labranza está estrechamente relacionada con el período de tiempo bajo el sistema conservacionista y con la cantidad de residuos que retornan al suelo (Lal *et al.*, 1994).

Los valores de la CIC más elevados se observaron en AN bajo SD a 0-7.5 cm de profundidad producto de la combinación de un contenido superior de MO y de arcilla. Así mismo, en éste suelo, el pH también fue mayor respecto de los demás suelos estudiados. De acuerdo a los antecedentes bibliográficos la acidez del suelo es frecuentemente modificada por las prácticas de labranza. La SD incrementa el contenido de MO en superficie la cual se descompone aportando H^+ , disminuyendo el pH del suelo incrementando su acidez. Sin embargo, en el suelo de AN bajo SD con un contenido superior de CO respecto a la LC, la reducción de los valores de pH producto de la descomposición de la MO, no se manifestó.

En general, el pH en todos los suelos fue superior a 6, salvo en DO bajo SD con un valor de 5.8 donde posiblemente se manifestó el efecto de la labranza. En la medida que el pH se incrementa sobre 6, los hidrogeniones de los grupos funcionales de la fracción orgánica o en los bordes expuestos de los cristales de arcillas se liberan y en consecuencia se incrementa la capacidad de cambio de los cationes.

7.2.- Adsorción

El ajuste del modelo lineal fue apropiado para explicar la relación entre la concentración de imazapir adsorbida al suelo y la concentración en la solución de equilibrio. De acuerdo a la pendiente lineal de la curva, las isothermas se clasificaron como tipo-C (Giles *et al.*, 1974). Esto significa que la proporción del compuesto remanente en la solución y la adsorbida en el sólido es la misma a cualquier concentración. La linealidad de las isothermas sugiere que los sitios de adsorción disponibles permanecen constantes en todas las concentraciones hasta la saturación (Weber y Miller, 1989). Similares resultados fueron reportados por Raymundo-Raymundo *et al.* (2011) quienes hallaron un ajuste aceptable del modelo lineal de isothermas de adsorción de IMZ en 2 profundidades de un suelo Andosol. En coincidencia, Ahmad y Rahman (2009) obtuvieron isothermas lineales de imazetapir en 7 suelos de Nueva Zelanda con un $R^2 > 0.97$. Así mismo, Bresnahan *et al.* (2000) hallaron que si bien las isothermas de adsorción de imazetapir ajustaron satisfactoriamente a la ecuación de Freundlich ($R^2 > 0.99$), en varias isothermas el exponente $1/n$ fue cercano a 1, indicando que la adsorción no depende de la concentración.

Usualmente las isothermas lineales se obtienen cuando el rango de concentración es relativamente bajo mientras que isothermas no-lineales han sido reportadas a altas concentraciones (Limousin *et al.*, 2007). En este trabajo las isothermas de ajuste lineal de IMZ se obtuvieron para un rango bajo de concentraciones de 10 a 250 $\mu\text{g L}^{-1}$. Cabe aclarar que, las concentraciones utilizadas del estándar analítico de IMZ se obtuvieron a partir de cálculos en función de la dosis aplicada a campo (80 gr ia ha^{-1}) con el fin de obtener un rango de concentraciones lo más aproximado a una situación de campo. Por ejemplo, Ahmad y Rahman (2009) estudiando la adsorción de imazetapir obtuvieron isothermas de tipo lineales bajo un rango relativamente bajo de concentraciones (100 a 600 $\mu\text{g L}^{-1}$). Mientras que, Pusino *et al.* (1997) y Wang y Liu (1999) estudiando la adsorción de IMZ obtuvieron isothermas de Freundlich usando un rango de concentraciones de un orden de 3 a 70 (21000 a 117600 $\mu\text{g L}^{-1}$) veces superior al evaluado por al presente estudio.

Es sabido que, la adsorción de los compuestos neutros ha sido ampliamente estudiada, no así los herbicidas ionizables. Aún así, existen antecedentes que indican que la adsorción de estos compuestos en el suelo es sensible a factores tales como pH, contenido de CO, arcilla y óxidos en el suelo (Pusino *et al.* 1997), los cuales están en relación directa con la capacidad de intercambio aniónica del suelo, es decir, la interacción inespecífica electrostática que involucra a las formas aniónicas de los plaguicidas (Kah y Brown, 2006).

La magnitud de los K_d hallados en este estudio es indicativa de una débil adsorción y por lo tanto un elevado potencial de lixiviación hacia niveles más profundos del perfil del suelo. El rango de K_d de IMZ para todos los tipos de suelos fue de 0 a 1.09 L Kg^{-1} . Estos resultados coinciden con los reportados en diferentes estudios de adsorción de herbicidas ácidos débiles, los cuales a menudo arrojan una débil adsorción. En el caso de Ahmad y Rahman (2009), estudiando la adsorción de imazetapir obtuvieron un K_d de 0.12 para un suelo de características similares a los estudiados en éste trabajo. Oliveira *et al.* (2001) reportaron que la adsorción de imazetapir en 6 suelos Brasileños fue muy débil con un rango 0.08 – 0.76.

La adsorción de IMZ fue débil e inclusive nula en algunos de los tipos de suelos estudiados. Esto se debe a que, bajo el rango de pH estudiado (5.8 a 6.4), la molécula se

halla mayoritariamente como especie aniónica en el suelo presentando una unión débil por las cargas del suelo, que resulta en una baja ó neutra adsorción quedando disponible en la solución del suelo (Mengels, 1991). De acuerdo al rango de pH del ambiente, IMZ puede estar presente en forma catiónica, neutral o aniónica. A un valor de pKa igual a 3.6 y un rango medible de pH entre 4.43 y 7.40, sólo la forma aniónica de la molécula de IMZ está disponible en la solución (Pusino *et al.*, 1997).

En general, los suelos en SD tuvieron mayor o igual retención de IMZ que aquellos bajo LC. Uno de los principales efectos de la SD está referido al aumento en el contenido de MO en los primeros 5 cm de la capa superficial del suelo y que disminuye en profundidad (Needelman *et al.*, 1999) y podría explicar parcialmente el mayor nivel de adsorción de IMZ en SD. Esto se refleja en la correlación débil pero positiva entre el K_d de IMZ y el contenido de CO hallada en el suelo. En general, las muestras correspondientes a los primeros centímetros del suelo mostraron mayor capacidad de adsorción respecto a la capa más profunda.

Dado que la bibliografía sugiere que la adsorción de IMZ está relacionada al contenido de MO (Pusino *et al.*, 1997; Wang y Liu, 1999; Börjesson *et al.*, 2004; Ahmad y Rahman, 2009), se esperaban diferencias más manifiestas respecto la capacidad de retención entre los sistemas de labranzas dadas las diferencias en el contenido de CO halladas. Sin embargo, para moléculas con baja capacidad de adsorción el efecto de las labranzas puede no ser significativo (Gaston *et al.*, 1996; Lavorenti *et al.*, 2003).

En este estudio, los valores de adsorción hallados en AN y DO bajo SD permiten determinar una relación débil pero positiva con el contenido de CO. A pH comunes de suelo, la mayor proporción de los grupos funcionales de la MO se hallan cargados negativamente. Sin embargo, en una menor proporción también se encuentran presentes los grupos funcionales neutros y básicos (Sparks, 1995). Por ejemplo, la MO puede adsorber en una muy baja magnitud al 2.4 D, siendo un ácido débil también, a través de interacciones débiles (fuerzas de van de Waals y transferencia de carga), pero es más frecuente, que las cargas negativas causen repulsión en los compuestos aniónicos (Stevenson, 1972).

El estudio de adsorción de IMZ se realizó en suelos aptos para la agricultura en un rango de pH de 5.8-6.4. Debe tenerse en cuenta que el pH de la superficie de las sustancias húmicas puede ser entre 0.5 a 2 unidades menor que el pH de la solución pudiendo existir también áreas localizadas con valores inferiores de pH dentro de la MO (Hayes, 1970). Weber *et al.* (2000) sugieren que el pH sobre las superficies de las partículas puede ser entre 1 o 2 unidades inferiores al pH de la solución del suelo. Con decrementos de pH, cercanos a un valor de pKa de 3.6 se incrementan las fracciones protonadas ó neutras de la molécula. Estas formas neutras se adsorben mayormente al suelo respecto de las especies aniónicas (Kah y Brown, 2006). Loux y Reese (1992) hallaron un aumento considerable en la adsorción de imazaquin cuando el pH decreció de 6 a 4.5.

Sin embargo, cabe aclarar que determinar el proceso de adsorción de IMZ no resultó sencillo. La obtención de los primeros valores despreciables y erráticos de adsorción generó la necesidad de repetir en 4 oportunidades el ensayo de adsorción en los suelos estudiados. Los resultados presentados corresponden a la última repetición del ensayo completo de Batch. Parte de la dificultad radica en que los mecanismos de adsorción de los compuestos ionizables son diferentes de aquellos involucrados en la adsorción de los compuestos no-iónicos y esto se hace mucho más manifiesto cuando se trabaja con especies aniónicas. Por ejemplo, a pesar que la MO generalmente provee la mayoría de los sitios de adsorción del suelo, la correlación entre la adsorción de los herbicidas ionizables y la MO no siempre es un fenómeno claro. Por ejemplo, Barriuso *et al.* (1992) al estudiar la adsorción del 2.4-D (ácido débil) en dos suelos oxisoles con historias de uso diferentes y con concentraciones de CO distintos no hallaron ninguna relación entre el herbicida y el contenido de CO. Dicho estudio, fue llevado a cabo bajo un pH ante el cual el 2.4-D se hallaba aniónico y por lo tanto menos sujeto a la partición hidrofóbica en la MO.

Otro factor involucrado en la adsorción de IMZ es el contenido de arcilla. El valor más elevado de adsorción se encontró en AN bajo SD en la capa de 7.5-15 cm de profundidad en el cual el porcentaje de arcilla fue mayor en comparación al resto de los suelos. Los suelos Haplustoles Énticos usados en este estudio se ubican dentro de la región Semiárida Pampeana (Argentina) cuyo material parental de origen eólico presenta altos contenidos de ceniza volcánica. Buschiazzo *et al.* (1998) al estudiar la distribución de los patrones y de los estados de erosión de la ceniza volcánica de la Región Semiárida Pampeana y la naturaleza de los minerales producidos reportaron que el tipo de arcilla predominante en dichos suelos es la illita. Dicha arcilla se caracteriza por presentar una carga negativa permanente con dependencia media del pH (Bohn *et al.*, 1993) pero en general, son las arcillas con carga variable las que aportan carga negativa y positiva dependiendo del pH medio, incrementando la capacidad del suelo para retener aniones. Sin embargo, la K_d de IMZ y la fracción de arcilla se correlacionaron positivamente indicando que el proceso de adsorción también depende de los sitios de la fracción mineral. Esta clase mineralógica es un factor de gran importancia que influencia la adsorción, especialmente cuando la adsorción de las moléculas se correlacionan pobremente con el CO de suelo (Oliveira *et al.*, 2001). Wang y Liu (1999) surgieron que la proporción de arcilla en gran medida es responsable de la adsorción de las imidazolinonas al suelo.

Buschiazzo *et al.* (1990) reportaron que los suelos Haplustoles Énticos presentan contenidos variables de Fe y Al. Dichos metales se combinan con el oxígeno para formar óxidos, los cuales le pueden conferir al suelo sitios de adsorción con cargas positivas. Se define así, el punto de carga cero (PCC) que corresponde al valor de pH en el cual son iguales las cargas positivas y negativas del coloide, es decir la superficie tiene carga neta cero. Por ejemplo, si el pH medido del coloide es más bajo que el PCC, la superficie se carga positivamente (Sparks, 1995). Según Sposito (1989) el PCC de los óxidos de hierro amorfos ocurre alrededor de 8.5. Por lo tanto, de acuerdo al rango de pH de los suelos estudiados aparentemente podría proveer cargas positivas para retener al IMZ. Raymundo-Raymundo *et al.* (2011) sugirieron que bajo un valor de pH cercano a 6 en los suelos estudiados los óxidos de hierro son los únicos que aportan cargas positivas para adsorber al IMZ. Diferentes estudios han demostrado que los metales cumplen un rol importante en la adsorción de imidazolinonas (Duda *et al.*, 1996; Pusino *et al.*, 1997; Reginato, 1997).

7.3.- Transporte de Bromuro e Imazapir

Tanto el modelo de transporte de equilibrio (ECD_{eq}) como el de no equilibrio (ECD_{no-eq}) arrojaron un buen ajuste de las CP de Br^- en los ensayos de columnas. Similares resultados fueron hallados por Montoya *et al.* (2006.) quienes al estudiar el desplazamiento de Br^- en columnas correspondientes a tres suelos de Argentina obtuvieron que los modelos de transporte, basados en la ECD_{eq} y en la ECD_{no-eq} , describieron adecuadamente las CP del trazador conservativo. En coincidencia, Bedmar *et al.* (2008) al estudiar el transporte de Br^- en diferentes horizontes de dos suelos, de la provincia de Buenos Aires (Argentina), reportaron que, si bien en algunos casos los picos de concentración de las CP se ajustaron mejor con el modelo ECD_{no-eq} , en general, las CP fueron razonablemente bien ajustadas por los modelos ECD_{eq} y ECD_{no-eq} .

La asimetría y el leve desplazamiento hacia la derecha observado en algunas repeticiones de las colas de las CP de AN bajo SD y LC y de DO en SD, indica que el transporte, pudo haber estado condicionado por no equilibrio físico. Similares resultados fueron hallados por Raymundo-Raymundo *et al.* (2011) quienes observaron curvas de elución de un trazador de agua tanto simétricas como no simétricas en las columnas de suelo en una misma profundidad que indicaría que el movimiento del agua en un estrato de suelo puede ocurrir tanto en equilibrio como en no equilibrio físico. Por otra parte, las CP de Br^- de DO fueron simétricas (sin colas), lo que muestra que el transporte fue predominantemente en una condición de equilibrio físico.

En general, el tipo de suelo tuvo más preponderancia en lo que respecta al movimiento del agua que aquellas propiedades asociadas a los sistemas de labranzas. Los volúmenes recogidos hasta alcanzar el pico de máxima concentración presentaron diferencias entre suelos. El trazador alcanzó el pico de máxima concentración en AN lo cual indica un pasaje rápido a través de la columna en comparación con DO. Cabe aclarar que si bien las diferencias entre sistemas de labranzas no fueron significativas, particularmente el suelo de AN bajo SD presentó el VP mas bajo hasta alcanzar el pico de máxima concentración. En contraste, los volúmenes recogidos hasta alcanzar la máxima concentración no mostraron diferencias significativas entre SD y LC. Aunque por el contrario, Singh *et al.* (2002) obtuvieron la máxima concentración de Br^- en los primeros 50 ml del lixiviado en las columnas de SD, mientras que la aparición del pico se dilató cerca de los 200 ml bajo LC.

En general, las CP de Br^- mostraron formas más aplastadas y colas levemente desplazadas a la derecha, especialmente en el suelo de AN en comparación con las de DO, lo cual permitió interpretar que el transporte del ión estuvo levemente influenciado por la heterogeneidad física (textural) del suelo. Ante la presencia de CP asimétricas con colas marcadas se analizó el transporte de soluto teniendo en cuenta condiciones de no-equilibrio físico a través del modelo de dos regiones (móvil/inmóvil) (van Genuchten y Wagenet, 1989). Para evaluar la contribución de las condiciones físicas al transporte del trazador se analizaron los parámetros D_{eq} y λ_{eq} , y los coeficientes de partición entre la fracción de agua móvil e inmóvil (β_{eq}) y de transferencia de masa entre la región móvil e inmóvil de agua (ω_{eq}).

Los mayores valores de los parámetros D_{eq} y λ_{eq} hallados en el suelo de AN en ambos sistemas de labranzas en contraste con el de DO indicaron la presencia de un medio poroso más heterogéneo. Experiencias realizadas con distintos tipos de suelos, demuestran que una mayor distribución de tamaños de poros causa elevados D . A su vez, la λ es generalmente mayor en suelos estructurados con texturas más finas ya que los poros pequeños (texturales) en conjunto con los macroporos estructurales son efectivos en dispersar el soluto (Bromly *et al.*, 2007). En este sentido, la mayor proporción de arcilla y la tasa más rápida de lixiviación del soluto, indicio de presencia de poros de mayor tamaño observadas en el suelo de AN, pudieron haber afectado el transporte dispersando el soluto. Los valores de λ se correlacionaron positivamente con la arcilla y con el coeficiente de dispersión. Similares resultado fueron hallados por Bedmar *et al.* (2008) quienes reportan una correlación altamente significativa entre D y el contenido de arcilla.

Tal como se mencionó en el punto 6.4.1, en este estudio no se observaron diferencias claras respecto al movimiento del trazador a través de las columnas intactas de suelo al contrastar la SD con la LC. En general, la SD se caracteriza por presentar un incremento en la movilidad de los solutos a través de los macroporos (Elliot *et al.*, 2000; Singh *et al.*, 2002). Porfiri *et al.* 2008, en un estudio a campo caracterizaron la macroporosidad y describieron el movimiento de agua en el perfil de AN y DO bajo LC y SD mediante el uso de un trazador colorante (*Brilliant blue*). Los autores concluyen que la SD promueve el movimiento del agua y transporte de solutos debido a una mayor presencia de macroporos hidráulicamente activos tal como lo demostró la técnica del *Brilliant blue*. Sin embargo, en este estudio el tipo de suelo (textura) tuvo más relevancia en cuanto al desplazamiento de agua y solutos. El número de macroporos puede ser altamente variable en una pequeña área (Beven y German, 1982). Es por ello, que la escala de columna pudo no ser representativa de la heterogeneidad generada por los macroporos estructurales del suelo.

En relación a lo anterior, se considera que la macroporosidad no fue una importante propiedad del suelo que afectó la uniformidad del transporte del Br^- . Esto se corroboró basándose en los experimentos de lixiviación realizado por Lennartz *et al.* (1997) quienes agruparon las CP de Br^- en dos amplias categorías. En las CP tipo I la máxima

concentración del trazador ocurre entre 0.4 y 0.8 VP representando el movimiento clásico del soluto en condiciones estable de flujo no saturado. En contraste, las formas de las curvas tipo II, fueron características de presencia de flujo preferencial con la ocurrencia de picos muy tempranos a 0.2 VP con colas extensas. Dado que la ocurrencia de los picos de máxima concentración del trazador se observó a $0.59_{AN\ SD}$, $0.61_{AN\ LC}$, $0.66_{DO\ LC}$ y $0.75_{DO\ SD}$ VP, se considera que el movimiento del soluto no reactivo sucede en condiciones estable de flujo no saturado.

Los valores del parámetro β cercanos a 1 ($\beta \geq 0.95$) en todos los suelos indicaron que casi la totalidad del agua es móvil (Gonzalez y Ukrainczyk, 1999) y, entonces, el flujo ocurre en condiciones de equilibrio. Por lo tanto, los modelos estarían indicando que el no-equilibrio físico tuvo un impacto menor sobre la migración del soluto; y que una fracción mínima de agua permanecería en una fase inmóvil. Los bajos valores del parámetro ω confirman lo obtenido por β , ya que indican una mínima transferencia de masa entre regiones debido a que sólo una pequeña fracción permanece en la fase inmóvil (van Genuchten y Wagenet, 1989). El no equilibrio físico que gobierna el flujo de agua es el rango distintivo del flujo preferencial, razón por la cual se considera que el transporte no estuvo dominado por presencia de macroporos (Jarvis, 1998). Bedmar *et al.* (2008) al estudiar el transporte de Br^- en dos suelos reportaron que los elevados valores de β en los horizontes subsuperficiales pudo deberse a una menor distribución de tamaño de poros respecto los horizontes superficiales.

A pesar de que la elución de Br^- en AN fue más variable y heterogénea en comparación con el desplazamiento observado en DO, los valores de los parámetros de transporte estimados mediante el modelo dos regiones para los dos suelos y sistemas de labranzas, indicaron que las condiciones de no-equilibrio físico, que condicionan el transporte fueron despreciables. Los resultados, indican que la CDE_{eq} es suficiente para describir el transporte de solutos no reactivos.

Es por ello que, en función de los resultados obtenidos de los parámetros del trazador, se despreció el transporte de no-equilibrio físico. Por lo tanto, se consideró que el transporte del herbicida podría estar influenciado por condiciones de equilibrio físico y regulado por un no-equilibrio químico. Esto se corroboró ya que las CP de IMZ fueron aceptablemente ajustadas a través del modelo de no CDE_{no-eq} químico, no encontrándose ajustes satisfactorios con el modelo CDE_{eq} . Similares resultados, fueron hallados Barizon *et al.* (2006) quienes en función del buen ajuste que arrojó el transporte de Cl^- al modelo que se asume como ideal (equilibrio) asignaron que la extensión de la curva de elución de Imazaquin se debe al no equilibrio químico, relacionado al proceso de sorción. En coincidencia, Montoya *et al.* (2006) al estudiar el movimiento de atrazina en distintos tipos de suelo, hallaron que el transporte de no-equilibrio del trazador fue despreciable, por lo tanto la asimetría de las CP del herbicida se debió a condiciones de no-equilibrio relacionado con la sorción.

El modelo de no-equilibrio químico de dos sitios, el cual asume dos sitios de adsorción, arrojó ajustes satisfactorios en cuanto a los datos de transporte de IMZ. Similares resultados fueron hallados por Raymundo-Raymundo *et al.* (2011) quienes obtuvieron un buen ajuste con el modelo de no equilibrio químico a los datos experimentales de las CP de IMZ. En coincidencia, Barizon *et al.* (2006) hallaron un ajuste aceptable con el modelo de no equilibrio químico para el herbicida imazaquin en 3 tipos de suelos con propiedades diferentes. O'Dell *et al.* (1992) al estudiar el transporte de imazetapir en un suelo Hapludol Típico, en columnas sin disturbar, describieron las CP usando el modelo de no-equilibrio químico de dos sitios.

En general, en algunas repeticiones de las CP de AN en SD y LC y de DO bajo SD el modelo subestimó los picos de concentración y el proceso de adsorción en la parte final de las colas. El modelo calculó que IMZ ya no era recuperado en un VP inferior después del

inicio de la lixiviación respecto del VP de los datos observados. Barizon *et al.* (2006) observaron una sobrestimación de la desorción de imazaquin al final de la curva. El modelo estimó que imazaquin ya no era recuperado en el lixiviado aproximadamente 100 hs. después del inicio de la elución, sin embargo después de 129 hs todavía detectaron imazaquin en el efluente. Según Beigel y Pietro (1999), el modelo dos sitios no arroja un buen ajuste cuando la velocidad de agua en los poros es muy elevada.

En general, las CP de IMZ presentaron formas asimétricas con extensión de las colas después del pico de máxima concentración. El fenómeno de extensión de las colas observado hacia la derecha en algunas repeticiones de las CP de AN bajo los dos sistemas de labradazas y en DO bajo SD, indica que el transporte en algunos casos, pudo haber estado condicionado en menor medida por una cinética de adsorción tiempo dependiente. Similares resultados fueron hallados por Raymundo-Raymundo *et al.* (2011) quienes observaron un ligero desplazamiento de las curvas de elución de IMZ en los estratos de suelo estudiados, que señalan procesos de sorción dependiente del tiempo. O'Dell *et al.* (1992) y Barizon *et al.* (2006) hallaron que la parte posterior de la curva era bifásica con una desorción rápida inmediatamente después del pico de la curva, seguido por una fase más lenta. Según Pignatello (2000) la explicación de la extensión de la curva hacia la derecha es característica de los fenómenos de sorción lenta tiempo-dependiente producidos bajo condiciones de no-equilibrio químico ó bajo condiciones de no-equilibrio físico relacionado a la heterogeneidad del suelo. La cinética de adsorción de velocidad lenta es producto de una resistencia de la matriz a la transferencia de masa por difusión molecular (Pignatello, 2000).

Para evaluar la contribución de las condiciones químicas del suelo en el transporte se analizó la fracción de retardo instantáneo del soluto, la misma representa la influencia de la distribución de la adsorción entre dominios instantáneos y tiempo limitante (β) y la fracción de sitios de adsorción de equilibrio tipo I (f).

En presencia de una situación de adsorción instantánea bajo condición de equilibrio los parámetros β y $f \rightarrow 1$. En todos los suelos estudiados, los valores del parámetro β cercanos a la unidad indicaron que el transporte de IMZ estuvo influenciado mayoritariamente por la participación de la fracción de superficie de partículas del suelo donde se produce la adsorción instantánea. Sin embargo, el parámetro f arrojó valores que permitieron detectar que en los suelos sometidos a mínima labranza predominan los sitios de adsorción tiempo dependiente (Tipo II). En tanto que, los suelos bajo LC, predominan los sitios de adsorción instantánea (Tipo I). Estos resultados son coherentes con aquellos hallados por Barizon *et al.* (2006) quienes encontraron que el parámetro f decrecía a medida que el contenido de CO se incrementaba en los suelos. Cabe aclarar que si bien f es menor bajo SD con respecto a la LC, la baja magnitud del parámetro en ambos sistemas de labranzas no influencia de forma relevante al retardo en cada uno de los suelos.

En los suelos fértiles de climas templados, tal como los estudiados, entre un 70-90% de la MO está presente en forma de complejos coloidales con la fracción mineral, principalmente las arcillas. Los coloides del suelo cuando están floclulados forman agregados característicamente porosos. Como se ha mencionado, la SD a diferencia de la LC, se caracteriza por presentar una mayor concentración de CO en superficie que disminuye en profundidad. El CO sirve como agente granulador de los suelos, el grado en que las partículas de suelo más finas están agregadas guarda una estrecha correlación con el porcentaje del CO del suelo (Baver *et al.*, 1973).

En relación a lo anterior, el mayor porcentaje de CO en AN y DO bajo SD sumado al mayor contenido de arcilla hallado en el suelo de AN pudo haber favorecido la agregación del suelo. Ello resultaría en una limitante al IMZ para acceder a los sitios de adsorción ya que como señalan Wu y Gschwend (1986), la cinética de adsorción es controlada por la difusión intraparticular por la agregación natural de sedimentos y los suelos. Pignatello

(2000) argumentó que la única explicación razonable de una lenta cinética de sorción sería aquella relacionada con una resistencia a la transferencia de masa, o sea una resistencia de la matriz del suelo a la difusión molecular. La difusión intraparticular produce tasas lentas que dificultan la difusión de las moléculas a través del sistema fijo de poros. La difusión en los poros puede ser dificultada por la tortuosidad del sistema poroso, la variación del tamaño de poros, la adsorción en las paredes de los poros, entre otros mecanismos.

Si bien, la recuperación de la masa no arrojó diferencias significativas, cabe destacar que fue mayor en SD en contraste con la LC. En AN y DO bajo SD, el porcentaje de masa recuperada fue de 94.5 y 92.5%, respectivamente. Mientras que la recuperación de la masa en AN y DO bajo LC fue de 82.2 y 74.5%, respectivamente. Esto puede deberse a que, el IMZ en los suelos sometidos a SD, no alcanza el equilibrio de concentración de forma instantánea entre la fase líquida y sólida del suelo pudiendo permanecer en la solución y ser susceptible al transporte.

Respecto a los gráficos de elución simultánea del trazador y el herbicida, se observó un arribo más temprano de Br^- a la salida de la columna. Las CP de IMZ obtenidas para los distintos tipos de suelo, se situaron levemente a la derecha de las CP del trazador conservativo. Sin embargo, el pico de la CP de máxima concentración de ambos compuestos se obtuvo antes de alcanzar a 1 VP. En el caso de Br^- , la tasa rápida de pasaje de soluto a través de las columnas concuerda con el comportamiento de un trazador no reactivo en el suelo debido al efecto de exclusión aniónica por la carga negativa de las partículas del suelo (Schulin *et al.*, 1987).

De forma similar, IMZ mostró un rápido desplazamiento a través de las columnas de suelo lo cual se debe a la baja adsorción bajo el rango de pH de los suelos estudiados. En coincidencia, Reginato *et al.* (2005) hallaron una rápida lixiviación atribuida a una débil fuerza de unión entre imazaquin y los coloides en un rango de pH entre 6 y 7. Al igual que el trazador conservativo, el IMZ se halla en estado aniónico en el rango de pH de los suelos, sufriendo una exclusión aniónica debido a la carga negativa de las partículas de los coloides. Reginato *et al.* (2005) reportaron que el herbicida se comporta de forma similar a un trazador, agudizando la forma de la CP y reduciendo sus colas a valores de pH cercanos a la neutralidad.

El rápido desplazamiento de IMZ a través de las columnas coincide con la débil retención manifestada mediante los bajos valores de los $K_{d\text{Batch}}$ como los $K_{d\text{col}}$ hallados a pesar de la metodología usada. Mediante los experimentos en Batch se obtuvieron valores más elevados de adsorción en algunos tipos de suelos estudiados respecto de los $K_{d\text{col}}$ calculados a través del R ajustado. Sin embargo, cabe resaltar que con la metodología de isoterma hubo casos en que la adsorción fue nula.

Se debe considerar que las experiencias en Batch no son totalmente representativas de las condiciones naturales, ya que ofrecen una gran superficie expuesta disponible para interactuar con las moléculas y, por tanto, la máxima posibilidad de adsorción. Mientras que, las experiencias en columnas reflejan mejor las condiciones de campo, ya que permiten controlar la velocidad de flujo y obtener de este modo coeficientes de distribución más realistas (Morell y Candela, 1998). Cabe aclarar, que a pesar de las diferentes condiciones de interacción que se plantean ante el desarrollo de las dos técnicas, puede decirse que la capacidad de adsorberse que tiene la molécula de IMZ es muy débil. Por ejemplo, la máxima capacidad de adsorción se observó en AN bajo SD con un $K_{d\text{Batch}}$ promedio de las 2 profundidades de 0.8 L kg^{-1} . Dicho valor disminuyó en condiciones de flujo ($K_{d\text{col}}$) a un valor casi despreciable de 0.06 L kg^{-1} . Estos resultados reflejan el hecho de que la capacidad de adsorción del suelo se ve reducida bajo condiciones de flujo, en las cuales el tiempo de contacto y el número de sitios de sorción del suelo visitados por el soluto son menores respecto a la forma y el tiempo de poner en contacto el soluto con el

suelo en experimentos tipo Batch (Raymundo-Raymundo et al., 2011). Además, en función de los parámetros del trazador se consideró que el agua de las columnas en su mayoría es móvil, por lo que difícilmente haya quedado una gran proporción de IMZ en la región inmóvil sometido a adsorción.

8.- CONCLUSIONES

Las columnas de suelo ofrecieron un medio poroso homogéneo que contribuyó a que el agua sea móvil bajo condiciones de equilibrio. La porosidad textural tuvo más preponderancia en lo que respecta al movimiento de agua e imazapir que aquellas propiedades edáficas asociadas a los sistemas de labranzas. Contrariamente a los resultados esperados, no hubo indicios de flujo preferencial a través de macroporos bajo SD.

La migración de imazapir estuvo regulada por condiciones de no-equilibrio químico relacionado con el mecanismo de sorción. La SD se caracterizó por una cinética de adsorción tiempo dependiente en tanto que en la LC predominó la adsorción instantánea. Si bien hubo diferentes niveles de adsorción en cada sistema de labranza, la magnitud de dichos procesos no fue significativa como para afectar de forma relevante al retardo, y por lo tanto, a la migración del herbicida.

En general, la molécula de imazapir presentó una débil adsorción lo cual estuvo demostrado por los experimentos en columnas y por las isotermas. Si bien la adsorción obtenida en los experimentos en columnas fue casi despreciable, se considera más representativa en lo que respecta al rápido desplazamiento de imazapir en el suelo en todos los suelos. En tanto que, la sobreestimación de la adsorción mediante la técnica de Batch en SD, puede estar dada justamente por las condiciones metodológicas que implican una agitación continua hasta alcanzar la máxima interacción suelo/solución.

Más allá de las condiciones impuestas en las metodologías de adsorción tales como la agitación continua hasta alcanzar la máxima interacción posible ó bajo condiciones de transporte de soluto mediante un flujo de agua estable, la molécula de IMZ manifestó una muy baja capacidad de adsorción al suelo. En síntesis, la ocurrencia casi simultánea de Br^- e IMZ a la salida de la columna resumen el comportamiento y la movilidad del herbicida en los suelos estudiados.

Los resultados permiten inferir que el desplazamiento de imazapir controlado por el fenómeno de convección en conjunción con la baja capacidad de retención de la especie aniónica de la molécula a pH característicos de suelos agrícolas le confiere una elevada movilidad, y por lo tanto, un elevado potencial de lixiviarse pudiendo afectar la calidad natural del agua subterránea.



9.- BIBLIOGRAFÍA

- Adriano, D. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag. New York.
- Ahmad, R. and Rahman, A. 2009. Sorption characteristics of Atrazine and Imazethapyr in soils of New Zealand: Importance of independently determined sorption data. *J. Agric. Food Chem.* 57:10866-10875.
- Alaoui, A. and Helbling, A. 2006. Evaluation of soil compaction using hydrodynamic water content variation: Comparison between compacted and non-compacted soil. *Geoderma* 134: 97-108.
- Barizon, M.R.R., Lavorenti, A., Regitano, J.B., Prata, F. and Tornisielo, V.L. 2006. Simulação do transporte e da sorção de imazaquin em colunas de solo. *R. Bras. Ci. Solo.* 30:615-623
- Barriuso, E., Feller, C., Calvet, R. and Cerri, C. 1992. Sorption of atrazine terbutryn and 2.4 D herbicides in two Brazilian oxisols. *Geoderma* 53: 155-167.
- Battaglin, W.A., Furlong, E.T. and Burkhardt M.R. 2001. Concentration of Selected Sulfonylurea, Sulfonamide, and Imidazolinone Herbicides, Other Pesticides, and Nutrients in 71 Streams, 5 Reservoir Outflows, and 25 Wells in the Midwestern United States, 1998. Water-Resources Investigations Report 00-4225 U.S. U.S. Geological Survey.
- Baver, L.D., Gardner, W.H. and Gardner W.R. 1973. Física de Suelos. Centro Regional de Ayuda Técnica. Agencia para el desarrollo internacional. México/Buenos Aires. Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana. Avenida Universidad, 767. México 12, DF. 529 pp.
- Bedmar, F., Costa, J.L. and Giménez, D. 2008. Column tracer studies surface and subsurface horizons of two typic argiudolls. *Soil Sci.* 173:237-247.
- Beigel, C. and Di Pietro, L. 1999. Transport of triticonazole in homogeneous soil columns: Influence of nonequilibrium sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63: 1077-1086.
- Berisford, Y.C., Taylor, J.W., Neary, D.G. and Miller, K.V. 1995. Operational monitoring of forest site preparation herbicides in the coastal plain: Assessment of residues in perched water table. *Proc. South. Weed Sci. Soc.* 115-120
- Beven, K. and Germann, P. 1982. Macropores and water flow in soils. *Water Resour. Res.* IX. 1311-1375.
- Blake, G.R. and Hartge, K.H. 1986. Bulk density. In Klute A, Ed. *Methods of soil analysis.* Agronomy No. 9, 2nd ed. American Society of Agronomy, Madison, WI 377-382 pp.
- Boesten, J.J.T.I. 1990. Influence of solid-liquid ratio on the experimental error of sorption coefficients in pesticide soil Systems. *Pestic. Sci.* 30: 31-41.
- Bohn, H.L., Mcnea, B.L. and O'Connor, G.A. 1993. Química del Suelo. Editorial Limusa, S.A. de C.V. Grupo Noriega Editores. Balderas 95, CP 06040, México, DF. 369 pp.
- Bordovsky, D.G., Choundhary, M. and Gerard, C.J. 1999. Effect of tillage, cropping, and residue management on soil properties in the Texas Rolling Plains. *Soil Sci.* 164: 331-340.
- Börjesson, E.; Torstensson, L. and Stenström, J. 2004. The fate of imazapyr in a Swedish railway embankment. *Pest. Manag. Sci.* 60: 544-549.
- Bouyoucos, G.J. 1927. The hydrometer as a New Method for the Mechanical Analysis of Soils. *Soil Sci.* 23:343-352.
- Bresnahan, G.A., Koskinen, W.C., Dexter A.G. and Lueschen, W.L. 2000. Influence of soil pH-Sorption interaction on Imazethapyr carry-over. *J. Agric. Food Chem.* 48:1929-1934.
- Bromly, M., Hinz, C. and Aylmore, L.A.G. 2007. Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns. *Eur. Soil. Sci.* 58: 293-301.
- Buczko, U., Bens, O. and Hüttl, R.F. 2006. Tillage effects on hydraulic properties and macroporosity in silty and sandy soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70:1998-2007.
- Buschiazzo, D.E., Hevia, G.G., Hepper, E.N., Stahr, K. and Papenfub, K.H. 1998. Contents and Weathering state of volcanic ashes and their effects on phosphate sorption in soils of the semiarid Pampa of Argentina. *Arid soil research and Rehabilitation.* 12:15-27

- Buschiazzo, D.E., Hevia, G.G. and Hepper, E.N. 1990. Variación de la adsorción de fósforo y parámetros edáficos en una climosecuencia de suelos de la región semiárida pampeana centra. *Ciencia del suelo* 8: 120-126.
- Carabías Martínez, R., Rodríguez Gonzalo, E., Fernández Laespada, M.E., Calvo Seroner, L. and Sánchez San Román, F.J. 2002. Evolution over time of the agricultural pollution of Waters in ana rea of salamanca and Zamora (Spain). *Water Research* 37:928-938.
- Cheng, H.H. 1990. Pesticides in the soil Environment- An Overview. Chapter 1:1-5. In: pesticides in the soil Environment: Processes, impacts and Modelling. Ed Cheng, H.H, SSSA, Inc Madison, USA, 530 pp.
- Costa, J. L., Aparicio, V., Zelaya, M., Gianelli, V. y Bedmar, F. 2011. Transporte de imazapir, atrazina, s-metolaclo-ro y acetoclor en el perfil de un suelo argiudol del sudeste de la provincia de Buenos Aires, Argentina. *Estudios en la Zona no Saturada del Suelo*. Vol X. pp 157-162. - Editores: José Martínez Fernández, Nilda Sánchez Martín. *Actas de las X Jornadas de Investigación de la Zona no Saturada del Suelo, Salamanca (España)*, 2011.I.S.B.N.: 978-84-694-6642-1
- Costa, J.L., Knighton, R.E. and Prunty, L. 1994. Model comparison of unsaturated steady-state solute transport in a field plot. *Soil Sci. Soc. of Am. J.* 58:1277-1287.
- Duda, A. M., Dyba, M., Kozłowski, H., Micera, G. and Pusino, A. 1996. Copper(II) Complexes of the Imidazolinone Herbicide Imazapyr. *J. Agric. Food Chem.* 44, 3698-3702.
- Elder, J.W. and Lal R. 2008. Tillage effects on physical properties of agricultural organic soils of north central Ohio. *Soil Till. Res.* 98: 2008-2010.
- Elliot, J.A., Cessna, A.J., Nicholaichuk, W. and Tollefson, L.C. 2000. Leaching rates and preferential flow of selected herbicides through tilled and untilled soil. *J. Environ. Qual.* 29: 1650-1656.
- EU. Council Directive 91/414/EEC of 15 July 1991 concerning the placing of plant protection products on the market. *Official Journal of European Communities (L 230)*; 1991. 1 –32 pp.
- Funari, E., Donati, L., Sandroni, D. and Vighi, M. 1995. Pesticide levels in groundwater: Value and limitations of monitoring. Chapter 1. In: Vighi, M. and Funari, E. eds. *Pesticide risk in groundwater*. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA, 3-44 pp.
- Gaston, L.A., Locke, M.A. and Zablotowicz, R.M. 1996. Sorption and degradation of bentazon in conventional- and no-till Dundee soil, *J. Environ. Qual.* 25: 120-126.
- Giles, C.H., Smith, D. and Huitson, A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I: Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* 47: 755-765.
- Giuliano, G. 1995. Groundwater vulnerability to pesticides: An overview of approaches and methods of evaluation. Chapter 4: 101-118. In: Vighi, M. and Funari, E. eds *Pesticide risk in groundwater*. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA, 275 pp.
- Gonzalez, J. and Ukrainczyk, L. 1999. Transport of nicosulfuron in soil Columns. *J. Environ. Qual.* 28: 101-107.
- Griffith, D.R., Mannering, J.V. and Box, J.E. 1986. Soil and Moisture management with reduce tillage. In: *No-Tillage and Surface-Tillage Agriculture. The Tillage Revolution*. Sprague, M.A. and Triplett, G.V. (eds.). John Wiley & Sons, Inc. pp. 19-58.
- Hayes, M.H.B. 1970. Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry. *Residue Rev.*32:131-174.
- Hobbs, P.R. Sayre, K. and Gupta, R. 2008. The role of conservation agriculture in sustainable agriculture. *Philosophical Transaction of The Royal Society.* 363:543-555.
- Huerga, M. y San Juan, S. (2004). Informe: El control de las plagas en la Agricultura Argentina, Estudio sectorial Agrícola rural/ BM/FAO, Bs. As.
- Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, Provincia de La Pampa, Universidad Nacional de La Pampa. 2004. *Inventario Integrado de los Recursos Naturales de La Provincia de La Pampa*. Clima, Geomorfología, Suelo y Vegetación. 2ª Edición. Buenos Aires. 490 pp
- Jarvis, N.J., Jansson, P.E., Dik, P.E. and Messing, I. 1991. Modelling water and solute transport in macroporous soils, I, Model description and sensitivity analysis. *J. Soil Sci.* 42: 59-70.

- Jarvis, N.J. 1998. Modeling the impact of preferential flow on nonpoint source pollution. In: Selim, H.M., Ma, L. (Eds.), *Physical Nonequilibrium in Soils: Modeling and Application*, Ann Arbor Press, Chelsea, MI 195-221. pp
- Kah, M. and Brown, C.D. 2006. Adsorption of ionisable pesticides in soils. *Rev Environ Contam Toxicol.* 188:149-217.
- Khan, S. 1980. Physicochemical processes affecting pesticides in soil. Chapter 3. In: *Pesticides in the Soil Environment*. Elsevier Scientific Publ.Co
- Kay, B.D. and VandenBygaart, A.J. 2002. Conservation tillage and depth stratification of porosity and soil organic matter. *Soil Till. Res.* 66: 107-118.
- Lal, R., Mahboubi, A.A. and Fausey, N.R. 1994. Long-term tillage and rotation effects on properties of a Central Ohio Soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 517-522.
- Lavorenti A., Rocha A.A., Prata F., Regitano J.B., Tornisielo V.L., Pinto O.B. (2003) Reactions of diclosulam in a Rhodic Hapludox soil under no-till and conventional tillage systems, *Rev. Bras. Cienc. Solo* 27, 183-190.
- Leij, J.L. and Bradford, S.A. 2009. Combined physical and chemical nonequilibrium transport model: Analytical solution, moments, and application to colloids. *Journal of contaminant hydrology.* 11: 87-99.
- Lennartz, B., Kamra, SK. and Meyer-Windel, S. 1997. Field scale variability of solute transport parameters and related soil properties. *Hydrology and earth System Sciences* 4:801-811.
- Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V. and Krimissa, M. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement. *Applied Geochemistry* 22: 249-275
- Locke, M.A. and Bryson, C.T. 1997. Herbicides-soil interactions in reduce tillage and plant residue management system. *Weed Science.* 45: 307-320.
- Logan, J.D and Ledder, G. 1995. Travelling waves for a nonequilibrium, two site, nonlinear sorption model. *Applied mathematical modelling* 19:270-277.
- Loux, M.M and Reese, K.D. 1992. Effect of soil pH on adsorption and persistence of imazaquin. *Weed Sci.* 40:490-496.
- Malone, R.W., Logsdon, S., Shipitalo, M.J., Weatherington-Rice, J., Ahuja, L. and Ma, L. 2003. Tillage effect on macroporosity and herbicide transport in percolate. *Geoderma* 116:191-215.
- Mengels, G. 1991. Behaviour of the imidazolinone herbicides in soil-a review of the literature. In: Shaner, D.L. and O'Conner, S.L. eds. *The Imidazolinone Herbicides*. Boca Raton, FL: CRC press. 191-209 pp
- Marabet, R. 2002. Stratification of soil aggregation and organic matter under conservation tillage systems in Africa. *Soil Till Res.* 66: 119-128.
- Maraqa, M.M., Zhao, X., Wallace, R.B. and Vaoice, T.C. 1998. Retardation coefficients of nonionic organic compounds determined by batch and column techniques. *Soil Sci. Soc. Am.* 62: 142-152.
- Montoya, J.C., Costa, J.L., Liedl, R., Bedmar, F. and Daniel, P. 2006. Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. *Geoderma* 137:216-221.
- Morell, L. y Candela, L. 1998. Comportamiento de los plaguicidas en Suelos y Aguas. En: I. Morell and L. Candela eds. *Plaguicidas, aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos*. Editores: Morrel I y Candela L. Castelló de la Plana: Publicacions de la Universitat Jaume I, cop. 9-23 pp.
- Needelman, B.A., Wander, M.M., Bollero, G.A., Boast, C.W., Sims, G.K. and Bullock, D.G. 1999. Interaction of tillage and soil texture: Biologically active soil organic matter in Illinois. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63: 1326-1334.
- Nkeddi-kizza, P., Biggar, J.W, Selim, H.M., van Genuchten, M.TH., Wierenga, P.J., Davidson, J.M. and Nielsen, D.R. 1984. On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated oxisol. *Water Resour. Res.* 20: 1123-1130.
- OECD. 1995. Test guideline programme, final report of the OECD. Guideline 106. Workshop on selection of soils/sediments, Belgirate, Italy, 18-20 January 1995.
- O'Dell, J.D., Wolt, J.D. and Jardine, P.J. 1992. Transport of Imazethapyr in Undisturbed Soil Columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 1711-1715.



- Ogden, C.B, Van Es, H.M., Wagenet, R.J. and Steenhuis, T.S. 1999. Spatial-temporal variability of preferential flow in a clay soil under no-till and plow-till. *J. Environ. Qual.* 28: 1264–1273.
- Oliveira, R.S., Koskinen, W.C., Ferreira, F.A. 2001. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. *Weed Res.* 41:97-110.
- Parquer, J.C and van Genuchten, M. TH. 1984. Flux-average y volumen-average concentration in continuum approaches to solute transport. *Water Resources Res.* 20: 866-872.
- Pignatello, J.J. 2000. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *Adv. Agron.* 69 : 1-73.
- Pimentel, D. and Levitan, L. 1986. Pesticides: amounts applied and amounts reaching pests. *Bioscience* 36: 86-91.
- Porfiri, C.; Montoya, J.C. y Kloster, N. 2008. Uso de trazadores Conservativos para caracterizar la macroporosidad de dos suelos bajo labranza convencional y siembra directa. II Congreso Argentino de la Sociedad de Toxicología y Química Ambiental (SETAC). VI Reunión SETAC en Argentina. Mar del Plata - Buenos Aires - Argentina.
- Pusino, A., Petretto, S. and Gessa, C. 1997. Adsorption and Desorption of Imazapyr by soil. *J. Agric. Food Chem.* 45:1012-1016.
- Raymundo-Raymundo, E., Prado Pano., B.L., Nikolskii-Gravrilov; I. y Mendoza-Hernandez J.H.R. 2011. Sorción, degradación y lixiviación de imazapir en un suelo volcánico de México. *Tecnologías y ciencias del agua*, vol II, N° 3, July-September : 61-75.
- Regitano, J.B., da Rocha W.S.D. and Alleoni L.R.F. 2005. Soil pH on Mobility of Imazaquin in Oxisols with Positive Balance of Charges. *J. Agric. Food Chem*, 53: 4096-4102
- Regitano, J.B., Bischoff, M., Lee, L.S.; Reichert, J. M. and Turco, R.F. 1997. Retention of imazaquin in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16:397-404.
- Rice, J.P., Rice, J.P., Arthur, L.E. and Barefoot, C.A. 2007. Advances in pesticides environmental fate and exposure assessment. *J. Agric Food Chem.* 53:5367-5376.
- SAS Institute Inc. (1999) User's guide. Statistics. Version 8 (TS M0). SAS Institute Inc., Cary, NC, USA.
- Schulin, R., Wierenga, P.J., Flühler, H. And Leuenberger, J. 1987. Solute transport through a stony soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51:36-42.
- Shipitalo, M.J., Dick, W.A. and Edwards, W.M. 2000. Conservation tillage and macropore factors that affect water movement and the fate of chemicals. *Soil & Tillage Research.* 53: 167-183.
- Singh, N., Kloeppel, H. and Klein, W. 2002. Movement of metolachlor and terbuthylazine in core and packed soil columns. *Chemosphere.* 47:409-415.
- Spark, K.M. and Swift, R.S. 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci. Total Environ.* 298 (1–3), 147–161.
- Sparks, D.L. 1995. *Environmental Soil Chemistry.* Academic Press. 66 pp.
- Sposito, G. 1989. Soil particle surface. In: *The Chemistry of Soils.* Sposito, G. ed. New York. Oxford University Press. pp. 136-141.
- Stevenson, F. J. 1972. Organic matter reactions involving herbicides in soil. *J. Environ. Qual.* 1:333-343.
- Summer, M.E. and Miller, W.P. 1996. Cation Exchange Capacity and Exchange Coefficients. Chapter 40. In: *Methods of Soil Analysis, part 3, Chemical Methods.* SSSA. Pp. 1201-1229.
- Toride, N., Leij, F.J. and van Genuchten M.T.H. 1999. The CXTFIT code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Fiel Tracer Experiments. Version 2.1. Research Report n° 137. US Salinity Laboratory.
- U.S. Census Bureau. Available at <http://www.census.gov/ipc/> [www/worldpop.html](http://www.worldpop.html) and <http://www.census.gov/ipc/www/usinteriproj>, accessed Nov 14, 2006
- Van Genuchten, M. Th. and Wagenet, R.J. 1989. Two sites/two region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solution. *Soil Sci. Society of America Journal* 53 :1303-1310.
- Wahl, N.A., Bens, O., Buczko, U., Hangen, E. and Hüttl, R.F. 2004. Effects of conventional and conservation tillage on soil hydraulic properties of a silty-loamy soil. *Physics and Chemistry of the earth.* 29: 821-829.

- Walkley, A. and Black, A.I. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*. 37: 29-37.
- Wang, H. 2002. Describing and predicting breakthrough curves for non reactive solute transport in statistically homogeneous porous media. Thesis for Ph D In: Crop and Soil Environmental Science. Blacksburg, Virginia 165 Pp.
- Wang, Q. and Liu, W. 1999. Correlation of imazapyr adsorption and desorption with soil properties. *Soil science*. 164:411-415.
- Weber, J.B., Wilkerson, G.G., Linker, H.M., Wilcult, J.W., Leidy, R.B., Senseman, D., Witt, W.W., Barret, M., Vencill, W.K., Shaw, D.R., Muller, T.C., Miller, D.K., Brecke, B.J., Talbert, R.E. and Peeper, T.F. 2000. A proposal to standardized soil/solution herbicide distribution coefficients. *Weed Sci*. 48: 75-88.
- Weber, J.B. and Miller, C.T. 1989. Organic chemical movement over and through soil. In: Sawney, B.L. and Brown, K. eds. *Reactions and movement of organic chemicals in soils*. Soil Sci. Society of America, Madison, Wisconsin, pp. 305-334.
- Wu, S. and Gschwend, P.M. 1986. Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* 20 : 717-725.