

Liga Agrícola Industrial de la Caña de Azúcar LAICA

**Departamento de Investigación y Extensión de la
Caña de Azúcar DIECA**

**Herbicidas Asociados a la Caña de Azúcar y su Potencial de
Contaminación del Medio Ambiente**



**Ing. Agr. Roberto Alfaro Portuguez
Programa Agronomía**

Enero 2013

Herbicidas asociados a la Caña de Azúcar y su Potencial de Contaminación del medio Ambiente

Introducción

En los últimos años se ha incrementado la conciencia social sobre la protección del medio ambiente, y como consecuencia de ello se ha transformado la idea de una agricultura fundamentalmente orientada a la producción, en una agricultura sostenible y respetuosa con el medio ambiente.

Los plaguicidas en general son una valiosa herramienta para lograr altos rendimientos en los cultivos, sin embargo su uso indiscriminado y poco racional ha provocado en forma paralela una alerta por el riesgo potencial de contaminación ambiental que estos pueden ofrecer con su uso.

Los problemas que se han detectado respecto a impactos negativos al suelo, al agua y a organismos que viven en el agua y el suelo son muchos, además por su estructura y funcionamiento muchos de estos compuestos químicos se consideran regularmente perjudiciales contra la salud humana.

El problema radica desde el punto de vista ambiental en que se estima que tan solo un 1 % del total de un plaguicida aplicado al ambiente logra alcanzar al organismo de interés, mientras que aproximadamente el 25 % se queda retenido en el follaje, un 30 % llega al suelo y el 45 % es exportado directamente a la atmósfera y a los sistemas acuáticos por escorrentía y lixiviación. (González 2010).

La tendencia a nivel mundial, es disminuir la cantidad de plaguicidas que se aplican periódicamente a los cultivos para evitar los numerosos daños tanto directos y colaterales, en este aspecto Costa Rica no es la excepción, ya que se ha catalogado como uno de los países proporcionalmente con el mayor consumo de plaguicidas de América Central (Cuadro1).

En el cultivo de la caña de azúcar, particularmente el consumo de plaguicidas respecto a otros cultivos es bajo gracias a la disponibilidad de variedades tolerantes a las enfermedades de importancia económica y al uso de controladores biológicos para el combate de las principales plagas.

Por tal motivo los plaguicidas más utilizados en la caña de azúcar son los herbicidas y su consumo ha ido incrementándose paulatinamente en nuestro país y en el mundo en los últimos años. En la actualidad, de la suma total de todos los plaguicidas que se consumen anualmente como promedio a nivel mundial, el uso agrícola de los herbicidas supera aproximadamente el 50 %.

Roberto Alfaro Portugal
Departamento de Investigación y Extensión de la Caña de Azúcar DIECA
e-mail: ralfaro@laica.co.cr

Cuadro 1
Cantidades de plaguicidas importadas y distribución por habitante, trabajador agrícola y hectárea cultivada en América Central, 1980 – 1989

País	Cantidades importadas kg o L)x 10 ³	Distribución por Habitante (kg o L)	Distribución por trabajador agrícola (Kg o L)	Distribución por hectárea cultivada (Kg o L)
Honduras	10670	2,6	15	13,3
Costa Rica	9924	4	38	16
Nicaragua	9772	3,1	28	15,3
Guatemala	9027	1,2	7	7,2
Panamá	7505	3,4	35	18,8
Salvador	6300	1,2	8	7,9
Belice	433	2,6	17	8,7

Fuente . (Wesseling y Castillo citado por García 1997.

Para lograr estimar el potencial de contaminación de los principales herbicidas utilizados en la caña de azúcar se debe tener un conocimiento detallado de sus propiedades físico químicas y con base en ello utilizar modelos matemáticos de simulación para predecir la persistencia y distribución de estos productos en el medio ambiente.

Entre las características físico químicas de los herbicidas más sobresalientes y que influyen en su potencial de contaminación son: *Peso Molecular, Punto de Fusión, Punto de ebullición, la solubilidad en agua, la presión de vapor, coeficiente de difusión y el coeficiente de partición.*(García, I; Dorronsor, C ____).

Entre las características físico-químicas del suelo que también influyen sobre su posible contaminación son: *el pH, contenido y tipo de Materia orgánica, distribución y tamaño de partículas y composición mineral de las arcillas* (Pankhurst 2006).

La realización de estudios específicos del comportamiento de los herbicidas en los diferentes situaciones medioambientales y agronómicas son onerosos y requieren de mucho tiempo y trabajo, por lo que la información obtenida por medio de los modelos matemáticos nos permitirán disponer de información aunque general, valiosa del posible riesgo de contaminación de cada uno de los herbicidas estudiados en este documento. En el Cuadro 2 se presentan los herbicidas pertenecientes a diferentes grupos, ampliamente utilizados directa o indirectamente en la caña de azúcar.

Cuadro 2
Características de los herbicidas utilizados en el cultivo de la caña de azúcar en Costa Rica. 2012

Genérico	Familia	Aplicación	Concentración	Formulación	Dosis / ha
2,4 - D	Fenoxi	Post	60%	SC, SP	1 - 3 Lit. o Kg
Acetoclor	Cloroacetanilida	Pre	90%	EC	2 - 4 Lit.
Ametrina	Triazina	Pre y Post	50 y 80 %	SC,WG	1 - 5 Kg o Lit.
Atrazina	Triazina	Pre y Post	50 y 80 %	SC , WG	2 - 5 Kg
Clomazone	Isoxazolidona	Pre	48%	EC	0,8 - 1,5 Lit.
Diurón	Urea sustituida	Pre y Post	50 y 80 %	SC, WG , WP	1 - 3 kg o Lit.
Glifosato	Acido Fosfonico	Post	35,60%	SL	1 - 9 Lit.
Hexazinona	Triazina	Pre y Post	75 %	WG	0.3 - 0.8 kg
Imazapir	Imidazolinona	Pre y post	24%	SL	0,75 - 3 Lit.
Isoxaflutole	Isoxazolidona	Pre	75%	WG	0,1 - 0,15 Kg
M.S.M.A	Arsenical	Post	72%	SL	1 - 2 Lit.
Metribusin	Triazina	Pre y post	75%	WG	2,5 kg
Oxifluorfen	Difenil Éter	Pre	12 - 24 %	EC	1 - 4 Lts
Paraquat	Bipiridilo	Post	20%	SL	1 - 5 Lit.
Pendimetalina	Dinitroanilida	Pre	50%	EC	2 - 5 Lit.
Picloran	Piridina - Fenoxi	Post	16 - 30.4 %	SL	2 - 3 Lit.
Simazina	Triazina	Pre	50 - 80 %	SC	2 - 6 Lit.
Terbutiuron	Urea sustituida	Pre	50%	SC	2.5 - 3 Lit.
Terbutrina	Triazina	Pre y Post	50 y 80 %	SC, WG	1 - 5 Kg o Lit.

Fuente : (WSSA 2007).

Nota. Algunos herbicidas en el cuadro anterior son de uso frecuente mientras que otros son poco utilizados o se dejaron de usar por lo que su análisis servirá como un comparador.

Por tal motivo los objetivos del siguiente análisis son los siguientes:

- 1) Revisar y asignar las diferentes características físico-químicas de los herbicidas seleccionados para su estudio.
- 2) Aplicar los distintos indicadores ambientales para los herbicidas seleccionados
- 3) Identificar y caracterizar con base en la información obtenida el riesgo potencial de contaminación del medio ambiente de cada herbicida utilizado en la caña de azúcar

Capítulo I

Dinámica de los Herbicidas en el medio Ambiente

Para llegar a comprender y estimar el comportamiento de un herbicida en el agua, atmósfera, suelo, así como en la flora y fauna, es importante conocer por una parte la posible distribución de este entre los diferentes componentes ambientales, porque aquellos que ofrezcan un mayor sustrato tendrán una mayor probabilidad de ser contaminado por el herbicida. Por ello es importante considerar que el agua ocupa el 99.58 % del ambiente, la atmósfera y el suelo el 0.41% y finalmente la flora y la fauna el 0.01 %. (García 1997).

La aplicación de los herbicidas con diferentes composiciones químicas y formas de actuar, son asperjadas en los campos cultivados de caña con diversos equipos terrestres y aéreos, que aportan una alta eficiencia pero también una elevada capacidad de dispersión y contaminación del medio ambiente.

Una gran parte de los herbicidas que se aplican, su destino final es el suelo y la dinámica del mismo es muy variada como se observa en la siguiente Figura 1.

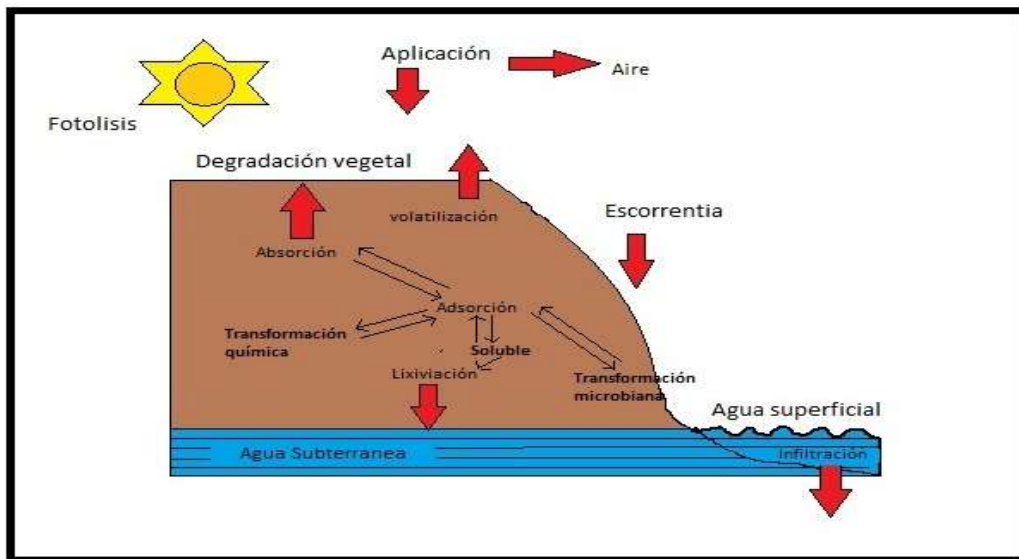


Figura .1 Dinámica de un herbicida al ser aplicado al medio ambiente (adaptado de IUPA—)

Los herbicidas pueden llegar al sustrato suelo ya sea mediante su aplicación directa al mismo (Herbicidas Pre emergentes) o al fumigar las partes aéreas de las plantas (Herbicidas post emergentes), por lo acumulado sobre los residuos de cosecha, o por acción de la lluvia o el viento que arrastran las sustancias que se encuentran suspendidas en la atmósfera.

Una vez que el herbicida se encuentra en el suelo, los procesos que tienen lugar comienzan a actuar de manera simultánea. Estos procesos se pueden dividir en dos

grandes grupos: Procesos de *transferencia* y de *transformación*, donde por su parte los procesos de ***transferencia***, son aquellos en los que la naturaleza química del plaguicida no se ve afectada, e implican mecanismos físico químicos o biológicos que dan lugar a transferencias entre los sistemas, suelo – agua, suelo – aire, etc. Entre los mecanismos de transferencia se pueden destacar: adsorción- desorción, lixiviación, escorrentía, volatilización y absorción.

Por el contrario, los procesos que implican cambios en la estructura del plaguicida se denominan como procesos de ***transformación*** (degradación química, biodegradación y fotodegradación). En estos procesos de transformación, el plaguicida se modifica o degrada en otros compuestos que pueden presentar al final, mayor o menor toxicidad. (Gonzalez 2010).

Cuando se asperja un herbicida en el medio ambiente, este se distribuirá en función de sus propiedades físico químicas y las del suelo, comenzando de inmediato los procesos de contaminación remota por movilidad, y acumulación. La contaminación remota tiene lugar por dos vías: el aire y el agua, la primera por un proceso de volatilización y difusión del producto y su posterior transporte por el viento (contaminación atmosférica). Por medio del agua el herbicida se distribuye sobre la superficie tratada (suelo- planta) movilizándose inicialmente por lavado (lluvia, Riego), luego por percolación y adsorción a los coloides del suelo , pasando luego posiblemente a contaminar aguas subterráneas (CEPIS – OPS/OMS 2009).

Para que los herbicidas sean eficientes y provoquen a la vez un mínimo impacto ambiental, es necesario tener un conocimiento profundo de los procesos que afectan a estos compuestos en el ambiente, de modo que se podrá incidir en su manejo para intentar conciliar los criterios de máxima eficacia y mínimo impacto, así como para establecer las estrategias de prevención y corrección más adecuadas.

A continuación se desarrollarán los procesos más relevantes conocidos que afectan a los plaguicidas en el suelo, con especial atención a aquellos implicados en la contaminación de suelos y aguas. (Gonzalez 2010).

Capítulo II

Características Físico Químicas de los Herbicidas, y su Dinámica en el Ambiente

Debido a la fuerza de la gravedad, el suelo se convierte en el principal receptáculo de los residuos de herbicidas aplicados directa o indirectamente sobre él. Dependiendo de las circunstancias, los principales procesos por los cuales los herbicidas llegan al suelo son los siguientes:

- 1) Aplicación directa al suelo
- 2) Erosión eólica de partículas de suelo contaminado
- 3) Erosión hídrica de lugares aledaños de capas superficiales y subterráneas de suelos contaminados
- 4) Lavado y escurrimiento de los residuos localizados sobre superficies de aplicación
- 5) Deriva durante la aplicación
- 6) Riego con aguas contaminadas
- 7) Lavado de residuos que se encuentran en la atmósfera (Dutra de armas et al 2005)

La actividad y persistencia de un herbicida puede variar dependiendo de la presencia y la intensidad con que intervengan en estos factores mencionados y presentan a la vez una mayor influencia en los procesos de adsorción, lixiviación, vaporización y degradación. (García, I —).

2.1 Adsorción

La adsorción es un proceso por medio del cual una sustancia disuelta se concentra sobre una superficie o su alrededor. En general las superficies sólidas del suelo como son : arcillas, limo, arena, y materia orgánica , adsorben a los herbicidas utilizando fuerzas que pueden ser electrostáticas y de Van der Waals o químicas, por un periodo mas o menos largo y que interactúan con el herbicida reteniéndolo. La intensidad de esta retención dependerá de las propiedades del herbicida y la superficie en que se encuentre este, por ejemplo los componentes sólidos inorgánicos y orgánicos del suelo poseen cargas electrostáticas en su superficie las cuales pueden ser grandes como en las arcillas y materia orgánica o pequeñas como en suelos arenosos.

En determinadas condiciones la adsorción resulta de un equilibrio entre las fuerzas en la superficie adsorbente y la energía cinética de las sustancias adsorbidas.

Si las fuerzas son electrostáticas (Capacidad Intercambio Catiónico) los procesos de adsorción son más o menos reversibles y se les designa como cambio iónico, debido a que además de la adsorción de un ión se libera una cantidad equivalente de otro.

Si las fuerzas de unión son de Van der Waals, se tiene una adsorción física, y en estos casos no se tiene que liberar una sustancia adsorbida. Es importante aclarar que estas fuerzas son aditivas y de corta distancia (Fassbender 1987).

La Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) como se menciona es una característica importante de los suelos y dependerá del tipo de arcilla y del contenido de Materia Orgánica del suelo, cuanto mayor es la Capacidad de Intercambio Catiónico mas cationes son retenidos por lo que esta condición posiblemente afectara la adsorción de los herbicidas y con ello la posibilidad de lixiviar y contaminar aguas subterráneas.

Por ejemplo las arcillas puras I mantienen una carga permanente en un rango de CIC, de 5 – 150 meq, en la Materia Orgánica esta dependerá de grupos carboxílicos, los cuales a la vez dependerán también del Ph del suelo. En síntesis la CIC afectará la habilidad del suelo para adsorber un herbicida, las cargas positivas de las moléculas de los herbicidas serán fuertemente atraídas y las cargas negativas por el contrario serán repelidas por las partículas del suelo.

Un CIC alto se considera cuando se presentan valores de 15 – 40 meq / 100 gr suelo y por lo general se presenta un alto contenido de humus o arcilla, por lo que en esta condición el suelo requerirá de altas dosis de herbicida para poder cumplir su objetivo de eliminar las malezas. Un suelo con un bajo CIC presenta valores de 1 – 10 meq/100gr de suelo y se caracterizan por tener un bajo contenido de materia orgánica y requerir bajas dosis de herbicida en sus aplicaciones para lograr un efectivo control de las malezas. (Fassbender 1987).

2.1.1 Mecanismos de Adsorción

Existen diferentes mecanismos por los cuales los herbicidas se adhieren a la fracción orgánica del suelo y estos se citan a continuación:

2.1.1.1) Enlaces de Puentes de Hidrógeno o Puentes de Agua

Este es el principal mecanismo utilizado por aquellos herbicidas cuyas moléculas son no iónicas y polares como por ejemplo Glifosato y MSMA entre otros, estos se adsorben a los minerales arcillosos y a la materia orgánica. En este tipo de enlace los átomos de hidrogeno forman puentes entre dos átomos electronegativos, sin embargo estos puentes se consideran débiles.

También se pueden establecer puentes de agua entre las moléculas de compuestos orgánicos y la partícula mineral, tal como sucede en los suelos húmedos (García de Vinuesa 1986).

2.1.1.2) Enlaces por Cambio Iónico

Este tipo de enlace ocurre cuando las moléculas de los herbicidas tienen un comportamiento catiónico y pueden intercambiarse con los cationes inorgánicos que saturan las arcillas o la materia orgánica quedando retenidas por fuerzas electrostáticas, entre estos herbicidas destacan el Paraquat y Atrazina entre otros. Este mecanismo dependerá del pH del suelo, ya que este influye tanto en la carga de los minerales de la arcilla y de la materia orgánica, como en la carga de las moléculas de los herbicidas. Por ejemplo las Triazinas se protonan cuando el pH del suelo es bajo (García de Vinuesa1986).

2.1.1.3) Cambios de Ligando

Este mecanismo se da por un emplazamiento de uno o más ligandos en los complejos entre iones metálicos y el suelo. En este caso el plaguicida actúa de agente quelatante fuerte desplazando los ligandos que estaban previamente como por ejemplo el agua. El metal en esta ocasión actúa de puente en la adsorción del plaguicida.

2.1.2 Coeficiente de adsorción K_d

El coeficiente de adsorción K_d se obtiene aplicando la siguiente ecuación:

$$K_d = C_e / C_w$$

La K_d es la relación entre la cantidad agregada (C_w) de un herbicida a un determinado suelo y la cantidad retenida (C_e) por ese suelo

Cada tipo de suelo tiene diferente capacidad de adsorción de los herbicidas, por ejemplo cuando las concentraciones de los herbicidas son bajas la constante de adsorción K_d en los suelos y sedimentos es lineal y es reversible.

Un K_d alto indica que hay una alta adsorción y poco herbicida disuelto en la solución del suelo, contrariamente un K_d medio como (0,50) sugiere que por cada molécula de herbicida presente en el suelo hay dos moléculas en la solución del suelo. Un K_d bajo por su parte indica que hay mucho herbicida presente en la solución del suelo.

Existen diversos métodos para obtener constantes de adsorción de los plaguicidas, algunas generales y otras que se pueden emplear en trabajos más específicos que involucren algún tipo de suelo y plaguicida en especial, para ello se puede emplear las isotermas de adsorción y desorción de Freundlich.

Para obtener las diferentes isotermas de Freundlich (k_f) se apela a la obtención de diferentes ecuaciones de regresión lineal definidas por: la siguiente fórmula $Y = a + bx$ o sea que sustituyendo los valores $C_w = Y$ y $C_e = x$, donde a es la intercepción y b la pendiente de la recta.

La ecuación quedará definida por:

$$\log C_w = \log K_f + 1/n \log C_e$$

Donde :

C_w = Cantidad herbicida adsorbido

K_f = valor constante adsorción de Freundlich ($a = y - bx$)

$1/n$ = valor de la pendiente (b)

C_e = Cantidad de herbicida agregado al suelo

Un ejemplo de la aplicación de una Isoterma de Freundlich se presenta a continuación utilizando la siguiente metodología previamente establecida y donde se recopiló para ello un suelo brasileño catalogado como latosol vermelo distrófico a una profundidad de 0 – 10 y 10 – 20 cm.

Se preparó una solución con el herbicida Hexazinona y Cloruro de Calcio en una concentración de 0.01 mol / litro, la cual se adicionó a 5 gramos del suelo tamizado previamente y agregado en diferentes tubos de 50 ml con el fin de preparar diversas concentraciones (0.02; 0.05; 0.10; 0.15; 0.2; 0.5; 1.0 y 1.6 mg / ml) por triplicado. A cada concentración se le adicionaron 25 ml de la solución con el herbicida. Luego los Tubos fueron agitados por 24 horas a 170 rpm y posteriormente centrifugados a 3000 rpm por 15 minutos. El líquido sobrenadante fue filtrado con una membrana de 47 mm de diámetro y porosidad para posteriormente medirlo con cromatografía líquida de alta eficiencia (CLAE).

La diferencia entre las concentraciones inicial del herbicida y el obtenido en el líquido sobrenadante es considerado como la cantidad de herbicida adsorbido en el suelo. Con los valores obtenidos se determinaron los coeficientes de determinación y donde se obtuvo un coeficiente de determinación muy confiable para este ejemplo R^2 0,92 a 0.99 por lo que la mejor ecuación fue la lineal logarítmica. La Kf (pendiente de la ecuación) fue estimada para este herbicida por el inverso del log -0,2746 que es **0,53** y cuyo gráfico se presenta en la siguiente Figura 2.

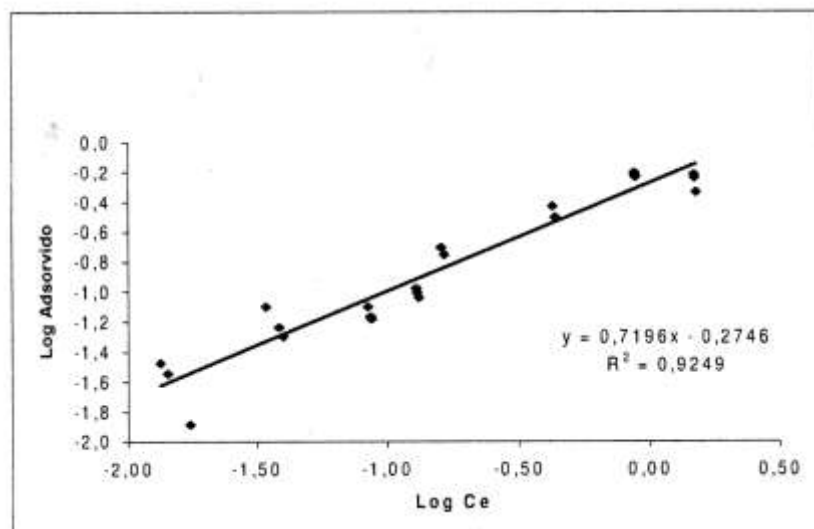


Figura. 2 Isoterma para el herbicida hexazinona entre 0 – 10 cm Prof. Tomado de: (Queiroz 2005).

De igual forma se aplicó la metodología a una muestra de suelo obtenida de 10 – 20 cm y la ecuación lineal fue $Y = 0.7685x - 0.1831$ con r^2 de 0.99 de confiabilidad y la Kf fue de 0.66. Estos valores concuerdan con los resultados obtenidos para la adsorción de la Hexazinona en 6 tipos de suelos brasileños cuyos valores de la Kf se enmarcaron entre 0.13 y 1.58 con valores de r^2 de 0.92 a 0.99.

Lo ideal para nuestro medio sería aplicar esta metodología a los principales órdenes de suelo donde se cultive la caña de azúcar a dos profundidades y con los herbicidas más utilizados hoy día en el cultivo.

Sin embargo en diversos estudios se ha logrado obtener en forma general valores de Kd en diferentes suelos y plaguicidas, los cuales son suficientemente confiables para ser aplicado a valoraciones objetivas del comportamiento final del producto en diversos ambientes.

2.1.3 Coeficiente de Adsorción Carbono Orgánico (Koc)

La materia orgánica es sobre todo un material amorfo compuesto predominantemente de polifenoles con una alta superficie de contacto y por lo general con exposición de grupos favorables para realizar interacciones organolíficas con herbicidas ligados de carga neutra, positiva y negativa.

La materia orgánica es el más importante factor del suelo que influye sobre la adsorción de la mayoría de los herbicidas porque provee de un largo número de sitios de amarre o anclaje para muchas moléculas de agroquímicos entre ellos los herbicidas, por tal motivo se podría expresar que presentan una mayor capacidad de retención por unidad de peso influyendo directamente entre el herbicida aplicado al suelo y la cantidad retenida de este.

El contenido de materia orgánica en los suelos es variable y determina una nueva constante de adsorción llamada Constante de Partición Orgánica o adsorción del carbono orgánico (**KOC**) y será la constante más importante para definir la adsorción de un herbicida en un determinado suelo con un determinado contenido de materia orgánica.

En suelos con constante de adsorción Suelo/agua (Kd) similares la cantidad retenida de los herbicidas fue directamente proporcional al contenido de la materia orgánica en el suelo (Gonzalez 2010).

La fórmula para obtener esta nueva constante se obtiene aplicando la constante Kd y el contenido de Materia Orgánica presente en el suelo y expresado por el porcentaje de Carbono orgánico (% OC) o Fracción del carbono orgánico del suelo (FOC). (Arauz 2010).

$$Koc = \frac{Kd \times 100}{\% \text{ F OC}} \quad \text{donde el \% FOC} = \frac{\text{Materia orgánica}}{1.72}$$

Un Koc elevado indica que el herbicida se fija con firmeza al suelo, Sedimento, Biota y Materia Orgánica por lo que poca cantidad se moverá a las aguas superficiales o mantos acuíferos, sin embargo estos herbicidas son mayoritariamente solubles en

agua por lo que la vía de exposición podría ser también por medio de la cadena alimenticia.

Con un Koc bajo el plaguicida podría distribuirse en cuerpos de agua o aire al ser estos muy volátiles y poca adherencia al suelo y Materia Orgánica.

La vía de exposición de estos productos por su alta volatilización también podría ser por vía de la inhalación en los animales y humanos.

El Koc por lo tanto es específico para cada herbicida pero independiente de las propiedades del suelo, sus valores oscilan entre 1 y 10.000.000 según se observa en el cuadro 3 donde se reporta la clasificación hecha para determinar con base en los valores de Koc la afinidad del herbicida en el medio ambiente.

Al ser el herbicida poco o muy retenido en el suelo, la implicación es que se podrá prever entonces su grado de movilidad en el suelo y con ello su capacidad de contaminar cuerpos de agua.

Cuadro 3
Clasificación de los herbicidas de acuerdo a los valores de KOC y capacidad de adsorción en el suelo y materia orgánica

Características	valores KOC (mg/g)	Clasificación
KOC es Bajo El Herbicida puede ser Volátil	< 10	Muy Debil
	10 - 100	Debil
	100 - 1000	Moderada
KOC es Alto El Herbicida puede ser soluble en Grasa	1000 - 10000	De Moderada a Fuerte
	10000 - 100000	Fuerte
	> 100000	Muy Fuerte

Fuente (Cepis –OPS 2009)

En el Cuadro 4 se presentan valores que correlacionan el valor de KOC con su capacidad de movimiento en el suelo.

Cuadro 4
Constante de adsorción Koc y movilidad en el suelo

Koc (mg/g)	Movilidad en el suelo
0 - 50	muy alta
51 - 150	alta
151 - 500	media
501 - 2000	baja
2001 - 5000	escasa
> 5000	inmóvil

Fuente: (Gonzalez 2010)

Cuadro 5
Valores de la constante de partición orgánica de diferentes herbicidas correlacionados a la movilidad y adsorción en el suelo

Herbicidas	koc (mg/g)	Movilidad Suelo	Adsorción al Suelo
2,4 – D	20	Muy Alta	Débil
Picloran	35	Muy Alta	Débil
Hexazinona	54	Alta	Débil
Metribuzin	60	Alta	Débil
Terbutiuron	80	Alta	Débil
Atrazina	100	Alta	Débil
Imazapir	100	Alta	Débil
Simazina	130	Alta	Moderada
Isoxaflutole	134	Alta	Moderada
Acetoclor	142	Alta	Moderada
Terbutilazina	220	media	Moderada
Clomazone	287	media	Moderada
Ametrina	300	media	Moderada
Diurón	480	media	Moderada
Terbutrina	2000	Baja	De Moderada a Fuerte
MSMA	7000	inmóvil	De Moderada a Fuerte
Pendimetalina	17200	inmóvil	Fuerte
Glifosato	21700	inmóvil	Fuerte
Oxifluorfen	100000	inmóvil	Fuerte
Paraquat	1000000	inmóvil	Muy Fuerte

Los valores de Koc que presentan los herbicidas utilizados en la caña de azúcar y valorados en este documento revelan que los que presentan una adsorción débil son herbicidas que presentan una movilidad en el suelo muy alta como ocurre con 2,4-D y Picloran, herbicidas que estarían propensos a ser lixiviados en el suelo, sobre todo en zonas de alta precipitación y suelos de textura franco arenosos. Por el contrario algunos herbicidas presentan un KOC alto >2000 y con baja o ninguna movilidad en el suelo como es el caso de Terbutrina, MSMA, Pendimetalina, Glifosato, Oxifluorfen y Paraquat, con los cuales no hay ningún riesgo de lixiviarse en los suelos y contaminar fuentes de agua.

2.2. Solubilidad en agua

La solubilidad de un herbicida es una medida que determina la máxima concentración del producto a disolverse en un litro de agua y por lo general tiene un rango de 1 a 100 000 mg /litro. Las unidades de concentración son mg por litro (mg/L) que es aproximadamente igual a una parte por millón (ppm) o un microgramo por litro (ug/L).

Los plaguicidas muy solubles en agua se adsorben con baja afinidad a los suelos y por lo tanto son fácilmente transportados del lugar de la aplicación por una fuerte lluvia, riego o escurrimiento hasta los cuerpos de agua superficiales o subterráneos.

El posible efecto o consecuencias de la solubilidad de un plaguicida sobre el medio ambiente se resume de la siguiente forma: (Cops 2009).

Herbicidas baja solubilidad

- El herbicida puede tener afinidad por el suelo y acumularse en este.
- El plaguicida puede sedimentarse en el suelo en la base de los acuíferos

Herbicidas alta solubilidad

- El herbicida puede tener afinidad por el agua y puede solubilizarse
- El herbicida puede transportarse a mantos acuíferos
- Puede facilitarse la biodegradación del herbicida.

Cuadro 6
Solubilidad de diferentes Herbicidas utilizados en el cultivo de la caña de azúcar

Herbicidas	Solubilidad mg/L	Temp C^o	Herbicidas	Solubilidad mg/L	Temp C^o
MSMA	1040000	25	Acetoclor	223	25
Glifosato	900000	25	Ametrina	200	22
Paraquat	620000	25	Terbutrina	58	20
Hexazinona	33000	25	Diuron	42	25
Imazapir	11272	25	Atrazina	34	22
Tebuthiuron	2570	20	Terbutilazina	8,5	20
Clomazone	1100	25	Isoxaflutole	6,8	25
Metribuzin	1100	20	Simazina	3,5	20
2,4 - D	796	20	Pendimetalina	0,275	25
Picloran	430	25	Oxifluorfen	0,1	20

Fuente: (Lima 2007)

El departamento de regulación de plaguicidas en California EU determinó que los plaguicidas con una solubilidad mayor a 3 mg/l tiene potencial para contaminar aguas subterráneas sin embargo en los estados Unidos se han encontrado valores inferiores a 3 mg/L en aguas subterráneas lo cual indica que el parámetro antes mencionado no es del todo confiable. (Instituto Nacional Ecología 2010) y (Cops 2009).Sin embargo está claro de que no es suficiente considerar un solo parámetro para señalar a un herbicida su posibilidad de contaminar aguas subterráneas.

2.3 Coeficiente de Partición Octanol / Agua (Kow)

El coeficiente de partición octanol /agua, es una medida de cómo una sustancia química puede distribuirse entre dos solventes inmiscibles, agua como solvente polar universal y el octanol como solvente no polar representando a las grasas. Normalmente el KOW se representa como el Logaritmo del coeficiente de reparto n-octanol/agua (log Kow), como tal, este parámetro es clave para evaluar el destino de un plaguicida y su comportamiento ambiental.

Muchos procesos de reparto son dirigidos por el log Kow, por ejemplo la adsorción en suelos y sedimentos y la bioconcentración en organismos. (ONU 2009).

El Kow proporciona un valor de la polaridad de un plaguicida que es frecuentemente utilizado en modelos para determinar si este puede distribuirse entre una fase lipofílica y la fase acuosa de un organismo. Este índice fue introducido por la industria farmacéutica, como un índice representativo del comportamiento de fármacos en el cuerpo o en los organismos vivos, que define la distribución de estos entre el fluido acuoso corporal y la grasa. Por otra parte, también se considero que el octanol

reproduce con bastante fidelidad las propiedades adsorbentes de la Materia Orgánica (COPS 2009).

Algunos herbicidas tienden a acumularse dependiendo de la actividad metabólica de la planta y por los mecanismos físicos y biológicos del suelo.

La interacción de un herbicida con una vida media alta y un Kow alto también serán sinónimos de una posible bioacumulación a lo largo de la cadena alimenticia.

La obtención de este coeficiente se da por la siguiente fórmula:

$$\text{Kow} = \frac{\text{Concentración herbicida disuelto en octanol}}{\text{Concentración herbicida disuelto en agua}}$$

Los valores se expresan como el PKow y es igual al logaritmo del kow (-log₁₀ Kow) el cual suele utilizarse como un indicador de tendencia relativa de un compuesto orgánico en ser adsorbido por un suelo. Valores altos de Kow de un determinado herbicida es indicativo de que su solubilidad en agua es baja (Cops 2009).

En las sustancias orgánicas como los herbicidas es preferible utilizar valores de Kow de gran calidad obtenidos experimentalmente o determinados mediante estudios y designados como “valores recomendados. Cuando no se dispone de datos experimentales de gran calidad, es posible utilizar diferentes modelos para la estimación del Kow basados en diferentes programas de computo que consideran el proceso de clasificación, relaciones cuantitativas, estructura – actividad” (QSAR).

Este método QSAR es aplicable por ejemplo cuando se está en presencia de sustancias muy hidrosolubles o por el contrario muy liposolubles, las cuales son valores difíciles de estimar por métodos experimentales. El uso de cada programa dependerá del tipo de sustancia a analizar y dichos programas para PC se encuentran disponibles comercialmente. (ONU 2009).

El coeficiente de partición dependerá de las características moleculares de la sustancia química del plaguicida.

Según los rangos de acumulación en grasa de este coeficiente se puede predecir el posible efecto sobre el medio ambiente como se observa a continuación:

Kow alto (valor > 5)

- **El herbicida puede fijarse con firmeza a materia orgánica, sedimento y biota.**
- **El plaguicida puede bioacumularse en grasa corporal de animales**
- **La vía de exposición al herbicida puede ser por la cadena alimenticia.**

Kow bajo. (Valor < 1)

- El plaguicida puede no fijarse en materia orgánica
- El plaguicida puede moverse en aguas superficiales, acuíferos y aire.
- La vía de exposición al plaguicida puede ser la inhaladora.

Cuadro 7
Valores del coeficiente de partición octanol – agua de los diferentes herbicidas

Herbicidas	log Kow	Polaridad
Pendimetalina	5,18	Lipofílico
Oxifluorfen	4,46	Lipofílico
Terbutrina	3,65	Lipofílico
Terbutilazina	3,21	Lipofílico
Acetoclor	3,03	Lipofílico
Ametrina	2,98	Neutro
2,4 - D	2,81	Neutro
Diurón	2,68	Neutro
Atrazina	2,61	Neutro
Clomazone	2,50	Neutro
Isoxaflutole	2,32	Neutro
Simazina	2,18	Neutro
Hexazinona	1,85	Neutro
Terbutiurón	1,79	Neutro
Metribuzin	1,70	Neutro
Picloran	0,30	Neutro
Imazapir	0,11	Neutro
Glifosato	-3,20	Hidrofílico
MSMA	-3,21	Hidrofílico
Paraquat	-4,50	Hidrofílico

Los valores del Kow obtenidos en los herbicidas analizados se observan en el Cuadro 7, donde figuran como herbicidas de carácter lipofílicos ,Pendimetalina, Oxifluorfen, Terbutrina, Terbutilazina y Acetoclor por presentar valores de KOW > 3 y en el otro

extremo con valores muy bajos de KOW se encuentran Glifosato, MSMA, y Paraquat como herbicidas de carácter Hidrofílico. (WSSA 2007).

2.5 Volatilización y Presión de Vapor

La dinámica de los residuos de herbicidas en la atmósfera están íntimamente ligados a las características climáticas de un determinado lugar y a las características físicas químicas del suelo y el herbicida.

Los principales procesos por los que un plaguicida puede llegar a la atmósfera son los siguientes:

1. Deriva durante la aplicación
2. Vaporización
3. Erosión eólica con residuos del herbicida

La volatilidad es la medida de la tendencia de un herbicida a pasar del estado sólido o líquido al estado gaseoso. Todas las sustancias orgánicas son volátiles en algún grado dependiendo de su presión de vapor, del estado físico en que se encuentren y de la temperatura ambiental.

La vaporización de un herbicida puede alterarse, hasta cierto grado, mediante la modificación de la formulación y el uso de coadyuvantes en su formulación.

La presión de vapor es una propiedad característica de cualquier compuesto químico y se utiliza como un índice de la tendencia de una sustancia a evaporarse. Cuando aumenta la temperatura la presión de vapor también aumenta y con ello la velocidad de vaporización.

Si el compuesto ha sido adsorbido o se ha mezclado con el suelo la velocidad de vaporización se reduce en forma significativa debido a que el compuesto está retenido por las fuerzas de adsorción y a la vez el suelo impide el escape del vapor. En estos casos el contenido de humedad del suelo influye fuertemente sobre la vaporización, se sabe de que algunos herbicidas aplicados sobre suelos secos se adsorben fuertemente a sus partículas bajando de manera significativa la presión de vapor inhibiendo sustancialmente la vaporización de estos.

En síntesis la evaporización depende de la velocidad del viento, la temperatura, tipo de suelo y humedad relativa. (García 1997).

La presión de vapor varía incrementándose con la temperatura y se mide en unidades como: Pascales (Pa), milímetros de mercurio (mmHg), libras por pulgada cuadrada (Lbs Psi) y atmósferas (atm), sin embargo la unidad del sistema internacional de presión de vapor es en Pascales (newton /m²) o en mili Pascales (10⁻³ Pa).

$$1 \text{ (Pa)} = 1 \text{ Kg/m} / \text{seg}^2 = 7.5 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$$

$$1 \text{ (atm)} = 101,325 \text{ Pa.}$$

Por ejemplo plaguicidas con valores superiores a 10,6 mmHg o $1,0 \times 10^{-3}$ Pa presentan un alto potencial de volatilización o sea presentan una baja afinidad por el agua o el suelo. Caso contrario si el valor es inferior a $1,0 \times 10^{-8}$ presenta un bajo potencial de volatilización (Instituto Nacional Ecología 2010).

Herbicidas con baja tensión de vapor son los herbicidas hormonales (esteres) a los que se les ha llamado como la tercera deriva la cual tiene lugar por la rápida evaporación y difusión que sufren estos plaguicidas a partir de la superficie tratada una vez que el producto a alcanzado su objetivo. La cantidad estimada de pérdidas por volatilización de esteres volátiles de 2,4-D cuando se aplican a altas temperaturas se estima en más del 40 % en un periodo de pocas horas (Cepis –OPS 2009).

La volatilidad se mide a partir de la constante de Henry que depende de la interacción de la presión de vapor del herbicida en estado líquido y de su solubilidad (Instituto Nacional Ecología 2010).

2.5.1 Coeficiente de partición aire /agua (Hc)

El coeficiente de partición aire – agua es la medida de la afinidad del plaguicida con el agua o el aire dependiendo de la relación de la presión de vapor y la solubilidad, con esta medida es posible determinar proporcionalmente donde se ubica este.

$$H_c = P / S \quad \text{donde } P = \text{Presión vapor (Pa)}$$

$$S = \text{Solubilidad (moles / m}^3 \text{) (3)}$$

2.5.2 Constante de la ley de Henry (H)

La relación entre la presión y la solubilidad de un gas se expresa con una sencilla ecuación llamada ley de Henry

$$H = \frac{\text{Presión Vapor (mPa)} \times \text{Peso Molecular} \times 10^{-3}}{\text{Solubilidad en agua (ppm)}}$$

Cuadro 8
Aplicación de la Constante de la ley de Henry sobre los plaguicidas

Ley de Henry	Resultado	volatilidad	Valor (atm m ³ / mol)	características
Constante (H) Baja	El Herbicida puede disolverse	no volatil	menor a 3×10^{-7}	1) Presion de vapor baja 2) Alta solubilidad 3) Tiene potencial de lixiviacion
	en agua	Baja volatilidad	3×10^{-7} a 1×10^{-5}	
Constante (H) Alta	El Herbicida	Volatilidad moderada	1×10^{-5} a 1×10^{-3}	1) Presion de vapor alta 2) Solubilidad Baja 3) Potencial alto volatilización
	puede evaporarse	Alta volatilidad	mayor a 1×10^{-3}	

Cuadro 9
Peso molecular, Presión de Vapor y Constante de Henry (H) de los diferentes herbicidas

Herbicidas	Peso Molecular	Presion vapor Pa	Temp C°	Atm.m ³ / mol	Clasificación
Paraquat	186,26	1×10^{-4}	25	$2,97 \times 10^{-13}$	No Volatil
Glifosato	228,19	$3,99 \times 10^{-5}$	25	$1,0 \times 10^{-13}$	No Volatil
Imazapir	261,28	$1,3 \times 10^{-5}$	45	$2,98 \times 10^{-12}$	No Volatil
Hexazinona	252,32	$2,7 \times 10^{-5}$	25	$2,04 \times 10^{-12}$	No Volatil
MSMA	161,95	$1,33 \times 10^{-3}$	20	$2,04 \times 10^{-12}$	No Volatil
2,4 - D	266,12	$5,5 \times 10^{-7}$	25	$1,81 \times 10^{-12}$	No Volatil
Metribuzin	214,29	$1,6 \times 10^{-5}$	20	$3,08 \times 10^{-11}$	No Volatil
Acetoclor	269,77	$4,53 \times 10^{-6}$	25	$5,42 \times 10^{-11}$	No Volatil
Isoxafutole	359,32	$1,0 \times 10^{-6}$	25	$5,22 \times 10^{-10}$	No Volatil
Diuron	233,1	$9,2 \times 10^{-6}$	25	$5,05 \times 10^{-10}$	No Volatil
Picloran	241,46	$8,2 \times 10^{-5}$	35	$4,55 \times 10^{-10}$	No Volatil
Tebuthiuron	228,31	$2,7 \times 10^{-4}$	25	$2,37 \times 10^{-10}$	No Volatil
Ametrina	227,33	$3,60 \times 10^{-4}$	25	$4,04 \times 10^{-9}$	No Volatil
Atrazina	215,69	$3,87 \times 10^{-5}$	25	$2,50 \times 10^{-9}$	No Volatil
Simazina	201,66	$2,9 \times 10^{-6}$	25	$1,65 \times 10^{-9}$	No Volatil
Oxifluorfen	361,79	$2,67 \times 10^{-4}$	25	$9,55 \times 10^{-8}$	No Volatil
Terbutrina	241,4	$1,27 \times 10^{-3}$	20	$5,22 \times 10^{-8}$	No Volatil
Clomazone	239,7	$1,92 \times 10^{-2}$	25	$4,03 \times 10^{-8}$	No Volatil
Terbutilazina	229,71	$1,5 \times 10^{-4}$	20	$4,01 \times 10^{-8}$	No Volatil
Pendimetalina	281,31	$1,25 \times 10^{-3}$	25	$1,26 \times 10^{-5}$	Volatilidad Moderada

Fuente : (WSSA 2007)

Como se observa en el Cuadro 9 la mayoría de los herbicidas evaluados en este documento son de carácter no volátil por lo que no presentan riesgo de contaminar el medio ambiente.

Capítulo III

Problemas de Contaminación Ambiental ocasionados por los Herbicidas

La contaminación de las aguas por parte de los herbicidas se origina por una serie de actividades agrícolas, tales como: fumigaciones aéreas incontroladas, deposición o arrastre por la lluvia desde la atmosfera y escorrentía superficial del suelo y filtraciones a los acuíferos (Lewis 2006).

Debe tomarse en cuenta tres aspectos esenciales desde el punto de vista de la contaminación ocasionada por los herbicidas como son **la toxicidad, la persistencia y la bioacumulación** en el ambiente. Estas pueden originar a su vez, efectos secundarios en los ecosistemas, tales como desequilibrios ecológicos y mutaciones en las poblaciones de las especies a las que se pretende combatir.

3.1 Toxicidad

La principal referencia utilizada para describir la toxicidad con frecuencia es la dosis letal media (DL50) definida como los mg de herbicida por peso de animal, necesario para provocar la muerte del 50 % de individuos de la especie considerada. Puede referirse a una toxicidad oral, crónica o aguda, dérmica y por inhalación. (Lewis 2006) En el hombre, las zonas más frecuentes de intoxicación son a través del aparato respiratorio y de la piel. También se utilizan, entre otras unidades, la concentración letal media (CL₅₀) y la concentración efectiva media (CE₅₀) (Lewis 2006).

En el catalogo de plaguicidas de la CICOPALFEST se adopta la clasificación de la toxicidad recomendada por la Organización Mundial de la Salud OMS , con base en la DL₅₀ obtenida en ratas cuando el plaguicida se administra por vía oral en forma aguda. La clasificación según criterios se anota en el Cuadro. 10.

Cuadro 10
Rangos y categorías toxicológicas de los plaguicidas

Categoría	Tipo toxicológico	DL ₅₀ en mg / kg de masa corporal
Extremadamente Toxicó	I	< 5.0
Altamente Toxicó	II	5.0 - 50
Moderadamente Toxicó	III	50 - 500
Ligeramente Toxicó	IV	➤ 500

Fuente : (16)

En el siguiente Cuadro 11 se presenta la toxicidad de los diferentes herbicidas valorados en este estudio y como se observa en el mismo se han incorporado otro tipo de sustancias algunas de uso común con sus DL50 respectivo como son la Nicotina la Cafeína, la Aspirina y la Sal común, esto con el sentido de comparar la toxicidad de los herbicidas analizados en este documento. La Nicotina se presenta entre los más tóxicos del grupo evaluado, de acuerdo a la clasificación expuesta en el Cuadro 10, seguida por el Paraquat y la Cafeína los cuales se catalogan como moderadamente tóxicos, los demás herbicidas se clasifican como ligeramente tóxicos.

Es importante señalar en este apartado que de los herbicidas evaluados el 70 % presentan una menor toxicidad que la aspirina, esta condición revela en general la baja toxicidad de los herbicidas utilizados en el cultivo de la caña de azúcar.

Cuadro 11
Toxicidad oral aguda en Ratas de los diferentes herbicidas utilizados en el cultivo de la caña de azúcar

Genérico	DL 50 Oral Ratas mg/kg
Nicotina	50
Paraquat	100
Cafeína	200
Terbutiuron	644
2,4 - D	1000
Metribusin	1090
Ametrina	1160
Hexazinona	1690
Aspirina	1750
Terbutrina	1900
Clomazone	2077
Acetoclor	2148
Terbutilazina	2160
M.S.M.A	2833
Sal común	3000
Atrazina	3090
Diurón	3400
Pendimetalina	5000
Imazapir	5000
Isoxaflutole	5000
Oxifluorfen	5000
Picloran	5000
Simazina	5000
Glifosato	5600

Fuente : (WSSA2007)

3.1.1 Toxicidad Residual

La toxicidad residual es aquella que puede afectar a los alimentos o al medio biológico que rodea o está próximo a una aplicación de algún herbicida. En los alimentos se establecen límites permisibles, definidos como la máxima concentración del producto o plaguicida que puede contaminar un determinado alimento dispuesto para el consumo sin riesgo de generar toxicidad crónica. La tolerancia residual es la concentración máxima permitida para un plaguicida en un determinado alimento y se define tomando en consideración el límite permisible y los niveles de contaminación resultantes al aplicar un plaguicida según “una buena práctica agrícola”.

Este tipo de toxicidad se expresa en ppm y no debe ser superior al límite permisible, el cual oscila entre 0.01 – 10 ppm según sea el plaguicida y el alimento. En este sentido y dado lo trascendente que es detectar residuos de herbicida en el azúcar proveniente de cañaverales aplicados con los herbicidas, se han realizado estudios que ayudan a determinar si las cantidades de estos productos absorbidas por el cultivo están llegando directamente a la mesa de los consumidores.

En el Cuadro 12 se presentan los resultados de los residuos encontrados en los depósitos sólidos de jugo de azúcar procedentes con caña tratada con algunos herbicidas en diferentes partes del mundo. Como se observa en dicho cuadro después de los respectivos análisis, la mayoría de las muestras presentaron valores no determinados (Nd), lo que significa que dichos valores no superaron el límite inferior de detectabilidad, por ejemplo para el herbicida Diurón aplicado con 4.4 kg / ha se encontraron residuos en promedio de 0.014 ppm 20 meses antes de la cosecha, y en el caso de la Ametrina con una dosis de aplicación de 4.4 kg / ha se detectaron valores inferiores en el jugo de 0.04 ppm 3 meses después de la aplicación.

Cuadro 12
Residuos de Herbicidas encontrados en el Jugo de la Caña de Azúcar en muestreos realizados en diferentes lugares

Herbicida	Lugar	Dosis kg / ha	Meses entre aplicación y muestreo	Residuos encontrados (ppm)	Tolerancia (ppm) en EEUU
Diurón	Florida	4.4	20	Nd	1.0
Ametrina	África	1.1	1.5	Nd	0.25
	Sur	8.8	4	Nd	
	Hawái				
Atrazina	Florida	4.4	5	Nd	0.25
	Japón	2.2	7	Nd	
Metribusín	Puerto Rico	4.4	4 – 6	Nd	0.1
	Florida	4.4	4 – 6	0.01	
	Luisiana	4.4	4 – 6	Nd	
	Hawái	4.4	10 - 15	Nd	

Fuente : (Hilton 1966)

Siempre que se apliquen los herbicidas de acuerdo con las instrucciones de uso en la etiqueta los residuos de herbicidas en la caña de azúcar cosechada serán inferiores a los valores de las tolerancias. El nivel de los residuos en el azúcar comercializado se encuentra en el límite de detección o por debajo del mismo, por lo que la aplicación de herbicidas en la caña de azúcar no supone ningún riesgo para el consumidor.

Sin embargo Lewis 2006 señala un aspecto todavía poco conocido y en alguna forma especulativo y es el de la toxicidad de los posibles compuestos resultantes de la degradación química o metabólica de un plaguicida, y que eventualmente podría ser tanto o más tóxico que el compuesto original, sin embargo no hay resultados de investigaciones que confirmen este aspecto.

3.1.2 Toxicidad sobre la población Microbial del suelo

En los suelos dedicados a la agricultura hay una gran variedad de microorganismos (bacterias, hongos y microalgas) y es inevitable que productos químicos aplicados al suelo no perturben la actividad funcional de los mismos. La acción de los microorganismos del suelo sobre los plaguicidas es probablemente el mecanismo de descomposición más importante (Pankhurst 2006). Los microorganismos del suelo como bacterias, algas y hongos obtienen alimento y energía para su crecimiento por descomposición de estos compuestos orgánicos, sobre todo cuando carecen de estas fuentes (García de Vinuesa 1986).

Por lo general la aplicación de herbicidas en los trópicos sobre todo en época de lluvia, tiene sus ventajas respecto a los medios mecánicos de deshierbas. En esta época y debido a la humedad e intensidad de las radiaciones solares, se desarrolla un componente vital de la micro vida del suelo como son las algas autotróficas. Estos microorganismos aportan la mayor parte de la materia orgánica que se produce en el suelo. La mayoría de los herbicidas tienen un efecto adverso al reducir significativamente la producción de materia orgánica, y provocando sin ninguna duda un efecto negativo sobre la fertilidad del suelo. También este fenómeno, disminuye el llamado modelo de ruptura de las partículas, reduciendo con ello su fuerza de aglutinación y provocando una mayor erosión de los suelos. (García de Vinuesa 2006).

Aplicaciones repetidas de herbicidas por varios años podrían tener efectos diversos en los microorganismos del suelo. Generalmente los cambios producidos son determinantes pero también se reportan cambios persistentes en la composición de la comunidad microbial. Por ejemplo García de Vinuesa 1986 reporta que con aplicaciones periódicas de Atrazina sobre residuos vegetales se podrían reducir algunas bacterias celulósicas. También se reporta por otro lado que con aplicaciones continuas de Paraquat se logro incrementar la población de bacterias aeróbicas, bacterias celulósicas y actinomicetos pero en detrimento de la población de hongos (García de Vinuesa 1986).

Caso contrario sucedió con aplicaciones repetidas con 2,4-D durante 15 años las cuales redujeron las poblaciones de bacterias actinomicetos y población de hongos. Algunos herbicidas como Atrazina y Diurón en concentraciones fitotóxicas para las plantas se reportan como inhibidores de los microorganismos del suelo (García de Vinuesa 1986).

Una alta población de microorganismos en la rizosfera de la caña de azúcar son responsables de una rápida degradación del herbicida en el suelo. Contrariamente también en otro estudio en el cultivo de la caña de azúcar se reporta que aplicaciones con 2,4-D durante 15 años decreció la biomasa microbial entre un 15 – 20 % lo mismo se reporta con los herbicidas Paraquat, trifluralin y Atrazina (Pankhurst 2006).

En el cultivo de la caña de azúcar bajo riego, los herbicidas no solo controlan las malezas, sino también facilitan la operación de miles de kilómetros de canales de riego y drenaje, si estos se emplean bien es predecible que los efectos adversos sobre el ambiente sean leves, sin embargo aun con un uso correcto de los mismos se han detectado trazas de residuos en aire, agua, y suelo.

Por ejemplo en estudios concernientes a la evaluación de diferentes herbicidas capaces de reducir en un 50 % los organismos dinoflagelados importantes para el Plankton en las aguas del Rio Burdekin en Australia reportaron en las siguientes concentraciones: Ametrina (1,7 ppm), Diurón (2,3 ppm), Hexazinona (8,8 ppm), Atrazina (45 ppm), Simazina (150 ppm) Terbutiuron (175 ppm) y Oximel (>1000 ppm) (Lewis 2006).

Capítulo IV

Persistencia, Biodegradación y Bioacumulación de los herbicidas

La persistencia de un herbicida en el ambiente (aguas o suelos) se define como el tiempo necesario para que pierda el 95 % de su actividad ambiental o mediante el concepto de vida media, siendo esta el tiempo que tarda en degradarse la mitad de la cantidad del herbicida aplicado, sin embargo este tiempo puede variar considerablemente entre unos y otros productos.

Todas las sustancias químicas aplicadas al medio ambiente sufren de “partición ambiental” o sea son desplazadas entre los diversos componentes ambientales como son: el aire, el agua, el suelo y la biota (plantas, animales y microorganismos).

Los plaguicidas en general se desplazan desde su punto de entrada en el ambiente hasta el compartimiento ambiental con el que tiene una mayor afinidad, a partir de allí las sustancias pueden ser trasladadas nuevamente a otros compartimientos o sitios del medio ambiente (Cops 2009).

El conocimiento de las propiedades físico químicas de los herbicidas permite predecir la partición ambiental. Los parámetros más útiles para esto son solubilidad en agua presión de vapor (VP), coeficiente de partición octanol agua (Kow) coeficiente de partición octanol aire (Koa) y Pka o constante de acidez del producto.

Para evaluar la distribución ambiental de las sustancias orgánicas, los parámetros importantes son: Constante de Henry (H), solubilidad en agua (S), coeficiente de adsorción al suelo (Koc) y coeficiente de partición octanol agua (Kow). El valor numérico de cada parámetro dependerá del grado de afinidad con los cuatro compartimientos ecológicos básicos: aire, agua, suelo y biota, estos indicadores de contaminación serán evaluados con detalle en un capítulo posterior (Cops 2009).

Al igual que los demás plaguicidas los herbicidas se degradan en el ambiente por la influencia de factores bióticos y abióticos mediante diversas reacciones. Los procesos de degradación más importantes son de tipo bioquímico (biodegradación), así como de carácter químico (oxidación, hidrólisis) y fotoquímicos. En el Cuadro 13 se citan los más importantes.

Cuadro 13
Reacciones involucradas en el proceso de degradación de los herbicidas

Reacción Química	Acción Principal del Herbicida
Fotólisis	Acción de la Energía Lumínica
Oxidación	Adición de Oxígeno a la molécula de Herbicida
Reducción	Adición de Hidrógeno
Hidrólisis	Partición del agua en grupos hidroxilos
Isomerización	Cambios en el orden espacial de los átomos
Conjugación	Adición de la molécula de otra sustancia

Fuente. (Kogan 2001).

La velocidad de biodegradación más importantes depende de diversos factores, entre los que cabe destacar:

- I) Estructura molecular: los compuestos aromáticos y halogenados son más resistentes y la velocidad de biodegradación disminuye ya sea por aumentar el peso molecular y por disminuir la solubilidad en agua.
- II) La temperatura, pH del medio y la concentración de microorganismos en el suelo

De los herbicidas que se utilizan en el cultivo de la caña de azúcar Pendimetalina y Ametrina sufren Fotólisis, en general las Triazinas se ven principalmente afectadas por la hidrólisis de sus moléculas y el 2,4- D se reporta con la reacción de conjugación.

Los productos finales del proceso de degradación son el dióxido de carbono, agua, sales minerales, metabolitos naturales y sustancias húmicas.

El proceso de degradación de un herbicida se puede dividir en fases para un mejor entendimiento. (García, I.—).

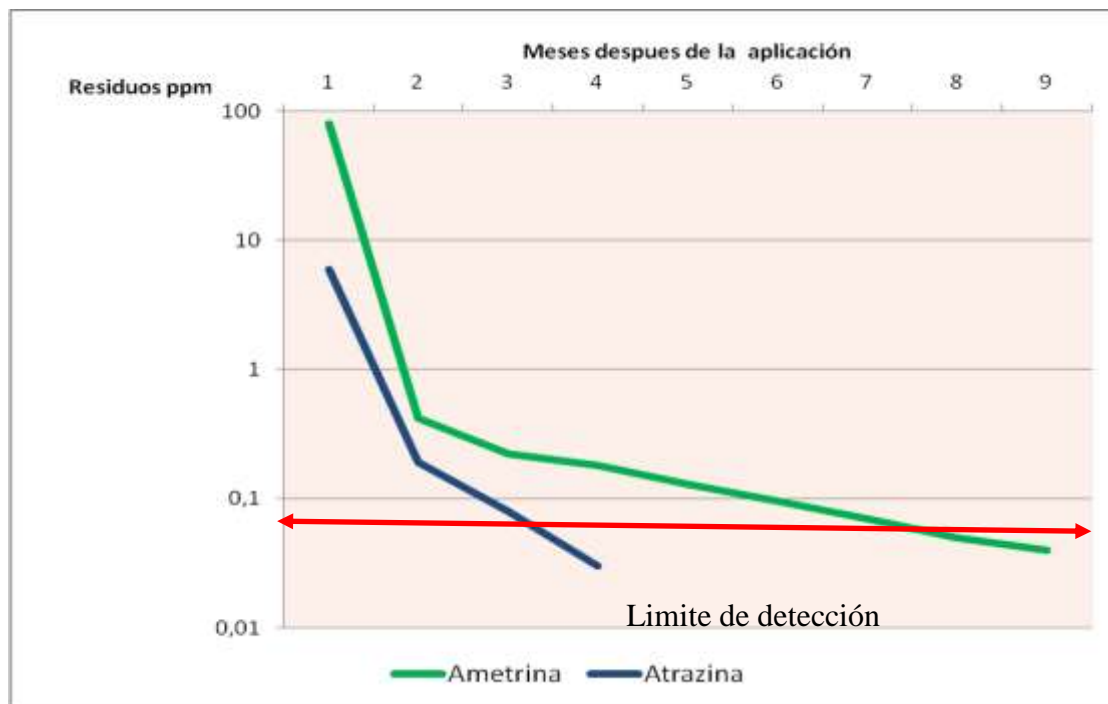
Fase I. La concentración inicial del herbicida muestra un rápido descenso en las primeras horas después de su aplicación como consecuencia de su exposición al medio ambiente.

La degradación parcial del ingrediente activo está muy ligado a factores climáticos y a las características físicas químicas del herbicida (radiación solar, temperatura, viento, presión de vapor, lavado (precipitación o riego)).

Fase II. La concentración de los herbicidas en esta fase disminuye moderadamente, ya que además de los factores climáticos antes mencionados y que continúan afectando, se suman a estos procesos internos de degradación química.

Fase III. En esta fase la concentración de los residuos del herbicida decae lentamente y su velocidad de degradación depende en gran medida de las características físico-químicas de los herbicidas.

En la Figura 3 se observan las curvas de los herbicidas Ametrina y Atrazina y se observa como ambos herbicidas rápidamente disipan sus residuos, sin embargo aunque ambos pertenecen a la familia de las Triazinas es evidente que la residualidad de la Ametrina es mayor que el de la Atrazina.



Fuente : (Gutierrez 2000)

Figura .3 Curvas típicas de disipación de dos herbicidas Triazinas aplicadas a un suelo cultivado con caña de azúcar en Puerto Rico

4.1 La Biodegradación de los Herbicidas

La biodegradación puede ser definida como cualquier transformación estructural en el compuesto original inducida biológicamente y de tal manera que cambie la integridad de la molécula. Depende del tipo de suelo, del pH, del contenido de agua y de la temperatura. Según sea el ingrediente activo y/o el factor dominante, tendremos una reacción oxidante, reductora, hidrolizadora o de polimerización. Es difícil distinguir las reacciones gobernadas por la actividad microbiana, especialmente cuando los procesos son similares, así como los subproductos de la degradación.

La degradación de sustancias orgánicas en el medio ambiente se efectúa sobre todo en medios acuáticos y en las fases acuosas del suelo o de los sedimentos. La hidrólisis por ejemplo requiere la presencia de agua, de la que depende por lo demás la actividad de los microorganismos.

Asimismo, para que la biodegradación se realice requiere de que tanto los microorganismos como el plaguicida en general estén directamente en contacto ya que su disolución en la fase acuosa va a depender de que este sea lo más directo posible entre las bacterias, hongos y el sustrato (Labrada 1996).

Se ha sostenido que para muchas sustancias no adsorbentes (no lipofílicas), se encuentran tasas de degradación más o menos idénticas en el suelo y en las aguas

superficiales. En los herbicidas lipofilicos como, Pendimetalina, Oxifluorfen, Terbutrina, Terbutilazina y Acetoclor ,la tasa de degradación será por lo general más baja en el suelo que en el agua ,por causa de la inmovilización parcial provocada por la adsorción. Así, cuando un estudio de simulación haya demostrado que una sustancia se degrada rápidamente en el suelo, es muy probable que eso mismo ocurra en el medio ambiente acuático. Se admite que cuando se observa una degradación rápida en el suelo por vía experimental, se tendrá también una degradación rápida en las aguas superficiales (Labrada 1996).

Se ha utilizado un gran número de modelos de degradación más o menos complejos para cuantificar la degradación de los plaguicidas en suelos y aguas. El más común es el modelo cinético de primer orden que describe la degradación del plaguicida en función del tiempo y su ecuación es la siguiente:

$$r = d \cdot C / dt = -kt \cdot C$$

donde r = degradación (mg/g/día), C = Concentración del plaguicida(mg/g), dt = tiempo (días) y kt = coeficiente de degradación (1/día). (IUPA —)

Otra forma conveniente de cuantificar dicho efecto es mediante la vida media $t_{1/2}$ (días). La vida media de un herbicida está definida como el tiempo (días, semanas, años) requerido para que la mitad del producto presente después de una aplicación se descomponga en subproductos de degradación. Esta condición, se encuentra fuertemente ligado a las condiciones ambientales imperantes en el suelo tales como humedad, temperatura oxigenación y acidez, así como en la calidad y cantidad de la micro flora y micro fauna permanente en el sustrato donde se deposito el herbicida.

En Costa Rica se han realizado algunos estudios que han demostrado la influencia de las características físico químicas de los suelos sobre la actividad inicial y la persistencia de varios herbicidas.

Cuadro 14
Clasificación de los plaguicidas de acuerdo a su persistencia

Persistencia	Tiempo
Ligeramente persistente	menos 30 días
Poco Persistente	de 30 a 180 días
Moderadamente Persistente	180 a 365 días
Altamente Persistente	de 1 a 20 años
Permanente	mayor de 20 años

Fuente : Modificado por el autor, citado por (Instituto Nacional Ecología 2010).

En el cuadro anterior se presenta una clasificación de la persistencia de los plaguicidas de acuerdo a su vida media en el medio ambiente posterior a su aplicación.

En la categoría de ligeramente persistentes se encuentran herbicidas como los ácidos Fenoxiacéticos, las Acetanilidas, el Clomazone y las Dinitroanilidas. Como poco persistente se puede ubicar el Glifosato, la Atrazina, Terbutrina y el Diurón entre otros (Cuadro 15).

Algunos herbicidas como el Paraquat y el Terbutiuron se pueden ubicar como altamente persistentes (García ,I.____).

La vida media de un plaguicida en el suelo como se menciona anteriormente, dependerá del tipo de microorganismos presentes en el suelo, también de la textura de este, su Ph y Temperatura.

Sin embargo la vida media también puede estar determinada por la fotólisis, que es la descomposición del 50 % del herbicida por causa de la luz y la hidrólisis por causa de la acción del agua.

El Departamento de regulación de Plaguicidas de California EU determinó que un plaguicida que tiene una vida media mayor a 9 días en un suelo aeróbico, puede tener un alto potencial de contaminación de aguas subterráneas.

También hace referencia con iguales resultados a aquellos plaguicidas que presenten una hidrólisis mayor a los 14 días. (Instituto Nacional Ecología 2010).

De acuerdo a la vida media de los diferentes herbicidas se clasificaron de acuerdo a la información del Cuadro 14 en ligeramente persistentes, poco persistentes y altamente persistentes.

Es importante señalar que del total de herbicidas valorados en este parámetro el 10 % son altamente persistentes al superar los 365 días en el medio ambiente después de haber sido aplicados, esto nos indica que entre los plaguicidas en general los herbicidas son poco persistentes y menos contaminantes.

Cuadro 15
Persistencia en el suelo de los diferentes herbicidas utilizados en el cultivo de la caña de azúcar

Herbicidas	Vida media (días) suelo (T^{1/2})	Clasificación
2,4 - D	10	Ligeramente Persistente
Acetoclor	13	Ligeramente Persistente
Clomazone	24	Ligeramente Persistente
Isoxaflutole	28	Ligeramente Persistente
Picloran	30 - 90	Poco Persistente
Metribuzin	40	Poco Persistente
Simazina	40	Poco Persistente
Oxifluorfen	40	Poco Persistente
Glifosato	47	Poco Persistente
Atrazina	60	Poco Persistente
Ametrina	60	Poco Persistente
Terbutrina	65	Poco Persistente
Terbutilazina	88 - 116	Poco Persistente
Hexazinona	90 - 120	Poco Persistente
Diurón	90	Poco Persistente
Imazapir	90 - 180	Poco Persistente
Pendimetalina	90 - 180	Poco Persistente
MSMA	180	Poco Persistente
Terbutiuron	360	Altamente Persistente
Paraquat	1000	Altamente Persistente

Fuente : (Lewis 2006) (García I. ____)

Es importante destacar que estos valores corresponden a medidas realizadas a una temperatura y contenido de humedad específico y normalmente a una actividad microbiana óptima. Sin embargo la biodegradación tiende a disminuir en suelos secos y cuando la temperatura de estos disminuye (debido al descenso de la actividad microbiana). Por esta razón, para un determinado herbicida cabe la posibilidad de poder encontrar un rango de variabilidad de T_{1/2} importante, que en algunos casos puede llegar a alcanzar varios órdenes de magnitud.

El valor del periodo de vida media o periodo de semidegradación da una idea acerca de la persistencia del herbicida. Cuando un compuesto resiste los procesos de transformación y además no se evapora posiblemente será muy persistente y tendrá un periodo de semidegradación muy largo, por lo que presentará un alto potencial para contaminar aguas subterráneas.

Esto es particularmente cierto si el mismo herbicida es altamente soluble en agua y no permanece adsorbido en el suelo.(IUPA___).

En general, para plaguicidas con vidas media cortas <30 días, su posibilidad de contaminación dependerá de la existencia de fuertes lluvias o regadío producidas inmediatamente después de su aplicación, sin agua que lo transporte, los plaguicidas de vida corta, permanecerán en la zona biológicamente activa y se degradaran fácilmente. (IUPA ___).

4.2 Bioacumulación de los Herbicidas (BCF)

La Bioacumulación, o bioconcentración de una sustancia en un organismo de un medio, se define como el acumulo de la sustancia en el organismo en relación a la concentración de la sustancia en el medio.

La bioacumulación es un serio problema de contaminación porque involucra directamente a los organismos vivos en general desde el hombre hasta los microorganismos, y muchos de ellos vitales en la cadena alimenticia.

Si se realiza una correcta aplicación de los herbicidas, no debe haber residuos en alimentos y si los hay estos deben estar presentes en cantidades limitadas y no dañinas para el organismo que lo ingirió.

La concentración de estos residuos debe ser inferior a la ingesta diaria admisible (IDA) definida por los grupos de expertos en residuos de plaguicidas de la FAO /OMS. Sin embargo, algunas sustancias pueden bioacumularse en los organismos comestibles, hasta un punto en que estos son inapropiados para el consumo humano.

La bioacumulación puede evaluarse en los diferentes herbicidas con base en las propiedades fisicoquímicas de sus moléculas, como son los coeficientes de partición octanol agua (K_{ow}) y la constante de Henry ($H = \text{Presión de vapor} / \text{solubilidad en agua}$).

El factor de bioconcentración (BCF) es un coeficiente de partición estimado por el cociente entre la concentración de la sustancia en el organismo y la concentración de la sustancia en el medio, dentro de un sistema en estado de equilibrio químico.

Este coeficiente puede ser usado para estimar la ingesta diaria de una determinada sustancia o compuesto químico por medio del consumo de un organismo, permitiendo establecer límites seguros de la sustancia en el medio, señalando el destino ambiental de la sustancia.

Por lo general, el potencial de bioconcentración de una sustancia orgánica guarda relación sobre todo con el carácter lipofílico de esa sustancia. Ese carácter se mide como se menciono con el coeficiente de reparto octanol agua (K_{ow}), que para las sustancias orgánicas, lipofílicas y no iónicas que registran una transformación mínima en el interior del organismo, esta correlacionado directamente con el factor de

bioconcentración (BCF) .Por tal motivo se usa a menudo K_{ow} para estimar la bioconcentración de sustancias orgánicas basándose en la relación empírica entre $\log BCF$ y $\log K_{ow}$. Para casi todas las sustancias orgánicas hay métodos de estimación para calcular el K_{ow} como se describió anteriormente.

Los valores estimados para la bioconcentración de una sustancia puede obtenerse por: 1) Experimentalmente, 2) estimarse con valores de K_{ow} determinados experimentalmente, o 3) estimarse con valores de K_{ow} obtenidos mediante las relaciones cuantitativas estructura – actividad (QSAR) (Queiroz 2005).

Se han propuesto varios modelos matemáticos para calcular y simular el factor de bioconcentración (BCF) en animales acuáticos y terrestres.

En el caso de las plantas terrestres, se han creado diversos modelos matemáticos para predecir la bioacumulación de la sustancia por las hojas, por las raíces y por ambas. Algunas ecuaciones propuestas para predecir el BCF en el follaje de las plantas de una sustancia acarreada por el aire: $BCF = L * K_{oa}$ donde L = es la fracción lipídica y K_{oa} es coeficiente octanol – aire.

El BCF para las plantas se obtiene con las siguientes ecuaciones:

- 1) Raíces $BCF = (0.03 * K_{ow} + 0.82)$ o $\log BCF = (0.79 * \log K_{ow} - 0.4)$
- 2) Hojas $BCF = (0.024 * K_{oa})$.

También es posible detectar residuos en animales:

- 1) Carne $BCF = 2.5 E^{-8} * K_{ow}$
- 2) Leche $BCF = 7.9E^{-9} * K_{ow}$
- 3) peces el $BCF = 0.048 * K_{ow}$. (Dutra de Armas et al 2005)

4.2.1 El BCF de herbicidas en la Caña de Azúcar

Se han realizado estudios en Brasil específicamente en la caña de azúcar reportados por Lourival y Cerdeira 2007, donde se involucran algunos de los herbicidas más utilizados en el cultivo y cuyo objetivo fue valorar la aplicación de los modelos para determinar la bioacumulación de los herbicidas aplicados al suelo en el cultivo.

Los modelos matemáticos para determinar la bioacumulación (BCF) por lo general se aplican a escenarios previamente establecidos donde se establecen condiciones como por ejemplo, que se da una degradación del herbicida en el suelo, que el herbicida al ingresar a la planta primeramente se diluye y luego se metaboliza, también supone que el herbicida es absorbido a través del proceso de transpiración de la planta. Además da por un hecho que el herbicida se encuentra diluido en la solución del suelo y está disponible para ser absorbido y translocado a todas las partes de la planta. (Lorival y Cerdeira 2007).

El modelo matemático para determinar el factor de bioconcentración (BCF) para la caña de azúcar se determinó con la siguiente ecuación, la cual utilizó el cociente entre la concentración del herbicida en la planta y la concentración del herbicida en la solución del suelo, resultando:

$$BCF = \frac{Q \times TSCF_{\text{suelo}} \times K_{pw}}{(Q + K_{\text{EGS}} \times K_{pw} \times M_p)}$$

Donde: BCF (L / Kg) es el Factor de Bioconcentración del herbicida en la planta, Q (L/día/Ha) es la tasa de transpiración del agua por la caña, $K_{\text{EGS}} = K_E + K_G - K_S$ es la tasa de disipación diaria del herbicida en la planta y el suelo, y donde K_E es la tasa diaria de transformación del herbicida en la caña, K_G es la tasa diaria de crecimiento de la planta y K_S es la tasa diaria de degradación del herbicida en el suelo. El $TSCF_{\text{suelo}}$ es el factor de concentración del herbicida en el flujo de transpiración de la solución del suelo. $TSCF = 0.756 \times \exp[-(\log Kow - 2.50)^2 / 2.58]$.

Por otra parte $K_{pw} = 10^{(-0.266 + 0.632 \times \log KOW)}$ es el coeficiente (L / Kg) de partición planta - agua del herbicida (Lorival y Cerdeira 2007).

Esta ecuación se aplicó a un grupo de herbicidas utilizados en la caña de azúcar, además se asumió que el cultivo de la caña de azúcar se encontraba en un suelo con 0.012 g/g^{-1} de carbono orgánico, 1.3 kg/L^{-1} de densidad total y 0.28 g/g^{-1} de agua.

La biomasa total fresca de la caña fue estimada en $80000 \text{ kg / ha}^{-1}$, con una tasa de transpiración media de $32000 \text{ L / día}^{-1} / \text{ha}^{-1}$, con una tasa de crecimiento medio de 0.05 día^{-1} y con una tasa de metabolismo, de los herbicidas en la planta de 0.0462 día^{-1} estimada a partir de la media de los valores de vida media de compuestos orgánicos. (Lorival y Cerdeira 2007).

En el Cuadro 16 se presentan los valores obtenidos de bioacumulación (BCF) de algunos de los herbicidas valorados para las condiciones expuestas, y donde se observa en el mismo como los herbicidas 2,4-D, Hexazinona, Atrazina, y Metribuzin son los herbicidas con mayor probabilidad de presentar residuos en la caña de azúcar por presentar los valores más altos de BCF, seguidos por Acetoclor, Terbutiuron y Simazina.

Cuadro. 16
Coeficiente de Bioconcentración BCF de algunos herbicidas en la caña de azúcar

Herbicida	Log Kow	Kpw	Koc	TSCF suelo	BCF
2,4-D	2,81	32	20	0,3445	3,5109
Hexazinona	1,85	8	54	0,1601	0,4625
Atrazina	2,61	24	100	0,1145	0,4526
Metribuzin	1,7	6	60	0,1358	0,3852
Acetoclor	3,03	45	261	0,0436	0,3365
Terbutiuron	1,79	7	80	0,1139	0,3063
Simazina	2,18	13	130	0,0881	0,3051
Clomazone	2,5	21	300	0,0427	0,1968
Ametrina	2,98	41	300	0,039	0,1656
Diurón	2,68	27	480	0,0269	0,1041
Picloran	0,3	1	16	0,0612	0,0433
Imazapir	0,22	1	100	0,0153	0,0098
Pendimetalina	5,18	1018	5000	0,0002	0,0008

Fuente (Lorival y Cerdeira 2007)

Se observo además una correlación negativa entre el BCF de los herbicidas utilizados en la caña de azúcar y el correspondiente Koc en el suelo de cada herbicida. Los herbicidas Picloran, Imazapir, Pendimetalina son los que tienen los menores valores de BCF teniendo en común valores del Log Kow entre 1 y 5, y valores bajos del TSCF del suelo.

También aquellos herbicidas que contengan bajos valores de Kpw y Koc, altos valores de TSCF del suelo, son herbicidas que presentan también altos valores de BCF y por lo tanto podrían bioacumularse en la planta.

La clasificación de una sustancia se basa principalmente en sus propiedades intrínsecas. Sin embargo, el grado de bioconcentración dependerá también de factores tales como el grado de biodisponibilidad, la fisiología del organismo expuesto a la sustancia, si la exposición es constante o ocasional, la duración de la exposición, el metabolismo del organismo y la capacidad de excreción. Por tanto la interpretación del potencial de bioconcentración a efectos de clasificación requiere de una evaluación de

las propiedades intrínsecas de la sustancia, así como condiciones experimentales en las que se haya determinado el factor de bioconcentración (BCF).

Capítulo V

Algunos Indicadores de Contaminación de los Herbicidas

Para conocer el comportamiento final de un herbicida en el ambiente donde fue aplicado es necesario utilizar indicadores o modelos matemáticos de simulación basados en la definición de índices o indicadores. A estos modelos se les llaman “screen models” dado que son una aproximación del transporte de un contaminante. (Morell 1998).

De la discusión anterior se deduce que los parámetros como K_{oc} y $T_{1/2}$ constituyen un criterio más o menos simplificado de los efectos de tiempo de residencia y degradación sobre los procesos de transporte de los herbicidas a los acuíferos o aguas subterráneas. Con el objeto de valorar el poder contaminante de los plaguicidas en general se han establecido diversos índices de riesgo potencial de contaminación y de ellos se han categorizado en dos grupos: Lixiviables y no lixiviables, utilizando para ello dos tipos de índices, los basados en aproximaciones empíricas como el potencial de lixiviación (LP) y el Groundwater Ubiquity Score conocido con las siglas GUS, y los basados en modelos de transporte como: Factor de retardo (RF) y Factor de Atenuación (AF).

Es importante remarcar que estos índices solo son herramientas para clasificar los herbicidas en función de su relativo potencial contaminante. Los índices solo proporcionan datos relativos con el objeto de “screening”, y no predicen el tiempo de tránsito o la atenuación de un plaguicida en una determinada zona.

5.1 Lixiviación

La lixiviación se define como el paso del agua a través de los poros del suelo por acción de la fuerza de la gravedad el cual arrastra a su paso además de partículas de suelo, toda clase de productos y sustancias solubles en agua que no se encuentran bien adsorbidas a las partículas del suelo. Por medio de la lixiviación los herbicidas disueltos se mueven en dirección de las corrientes predominantes del agua en el suelo. Si el movimiento del agua es hacia la parte superior como producto de la evaporación el herbicida se desplazará hacia arriba junto con el agua.

La resistencia capilar es mayor en los poros más pequeños y dependerá del radio de estos, de la afinidad del suelo con el agua y de la tensión superficial de la fase acuosa. De esta manera se produce un esparcimiento (difusión) del plaguicida a través del perfil del suelo. (García ____).

En suelos salinos el movimiento del agua ocurre por causa de las diferencias de energía en función de la fuerza gravitacional y del potencial de presión (medida en cm de una columna de agua en un suelo insaturado) de ambas variables conforman la presión hidrostática del suelo por lo que el flujo del agua será proporcional al gradiente de la presión hidrostática del suelo.

En general la lixiviación de un herbicida en un determinado suelo dependerá de las propiedades físico- químicas del suelo, por ejemplo de la Capacidad de Intercambio Iónico, pH, humedad del suelo, textura, tipo de arcilla, contenido de materia orgánica. Además de las propiedades físico-químicas del herbicida como son: Coeficiente de adsorción K_d , Coeficiente Partición Orgánica K_{oc} , solubilidad en agua, vida media, carga iónica, vaporización y coeficiente de partición K_{ow} . También otros factores intervienen como, la velocidad de penetración del agua (Presión hidrostática), y la calidad de esta incidirán directamente sobre la lixiviación de sus moléculas (Monquero 2008).

La importancia del proceso de lixiviación radica en el potencial que presentan ciertos herbicidas para alcanzar aguas subterráneas, y de ahí las corrientes de agua (arroyos y ríos) y depósitos (pozos y lagunas) superficiales alimentados por estos (Monquero 2008).

La probabilidad y magnitud del potencial de contaminación de los herbicidas crece cuando se aplican herbicidas a dosis elevadas, o se repiten los tratamientos, el suelo es muy permeable (arenoso) y además la persistencia del herbicida en el medio es alta.

Algunos investigadores han intentado establecer valores límites para determinadas propiedades físicas o conjunto de propiedades que cuando son excedidas por un herbicida indicarían que este presenta potencial de lixiviación y con ello la posibilidad de contaminación de las aguas subterráneas.

Otros han propuesto modelos analíticos o numéricos simples, los cuales emplean mediciones o estimaciones de propiedades de los herbicidas en el suelo, las condiciones climáticas y topográficas así como las prácticas de manejo, con el objetivo de prever la posible lixiviación de los mismos.

Por ejemplo los métodos más simples como criterios de Screening de EPA son los índices **GUS** (Ground water ubiquity score) y **LIX** (Índice de lixiviación) que consideran solamente las propiedades del plaguicida como son : K_{oc} y Vida Media ($T^{1/2}$), así como modelos más sofisticados que involucran otros factores del medio ambiente como los llamados : **RF** (Factor de retardamiento) , **AF** (Factor de atenuación) y **TLPI** (Índice de temperatura de lixiviación) (Monquero 2008)

5.1.1 Índice de Lixiviación GUS

De estos métodos los más simples y utilizados son el GUS (Ground water ubiquity score) y su fórmula es las siguientes :

$$\text{GUS} = (\log T^{1/2}) * 4 - \text{Log Koc}$$

Donde :

$T^{1/2}$ = Vida media del herbicida en el suelo.

Koc = Constante de Partición Orgánica (octanol – carbono orgánico)

Valores del índice de GUS inferiores a 1,8 indican poco riesgo de contaminación por lixiviación, aquellos herbicidas con valores entre 1.8 y 2.8 se consideran medios en su riesgo de contaminación y por otro lado valores superiores a 2,8 tienen gran probabilidad de contaminación del manto freático.(Monquero 2008)(Instituto Nacional ecología 2010)

Los índices de GUS para los diferentes herbicidas valorados en este documento se presentan en el cuadro 17, donde se observa en este parámetro como los herbicidas Terbutiuron, Picloran y Hexazinona, entre otros presentaron los valores más altos del GUS, por lo que presentan mayor potencial de contaminación y por el contrario herbicidas como, MSMA, Glifosato, Pendimetalina, Oxifluorfen y Paraquat , presentaron bajos valores de GUS por lo que representan un bajo riesgo de Lixiviación y de contaminación de aguas subterráneas.



Cuadro 17
Valores del GUS (Groundwater Ubiquity Score) de diferentes herbicidas

Herbicidas	GUS	Potencial contaminación Manto Freáticos
Terbutiurón	5,34	Alto Riesgo
Picloran	4,79	Alto Riesgo
Hexazinona	4,69	Alto Riesgo
Imazapir	4,28	Alto Riesgo
Atrazina	3,56	Alto Riesgo
Metribuzin	3,55	Alto Riesgo
Simazina	3,35	Alto Riesgo
Terbutilazina	3,00	Alto Riesgo
Isoxaflutole	2,94	Alto Riesgo
Ametrina	2,71	Medio
2,4 - D	2,69	Medio
Diurón	2,57	Medio
Clomazone	2,12	Medio
Acetoclor	2,05	Medio
Terbutrina	1,26	Medio
MSMA	0,34	Bajo Riesgo
Glifosato	-0,43	Bajo Riesgo
Pendimetalina	-0,45	Bajo Riesgo
Oxifluorfen	-1,60	Bajo Riesgo
Paraquat	-6,09	Bajo Riesgo

5.1 .2 El índice de lixiviación LIX

Este índice se obtiene utilizando pocas propiedades de las características del suelo y del herbicida como se observa en la siguiente ecuación:

$$Lix = \exp^{-k \times k_{oc}}$$

Donde : K = Tasa diaria de degradación del herbicida ($\ln 2 / T^{1/2}$)

Koc = Coeficiente de adsorción octanol -carbono orgánico (Lorenzetti 2005)

En el Cuadro 18 se observan los parámetros determinantes para los resultados de esta ecuación y la clasificación de los mismos en el potencial de lixiviación

Cuadro 18
Potencial de lixiviación de los herbicidas de acuerdo al índice LIX obtenido

Índice de Lixiviación LIX	Potencial Lixiviación
0,0	Nulo
0,0 a 0,1	Zona transición
➤ 0,1	Potencial lixiviación

Cuadro 19
Valores del potencial de lixiviación de diferentes herbicidas según índice LIX

Herbicidas	K/día	LIX	Potencial de Lixiviación
Tebuthiurón	0,0019	0,85	Alto
Picloran	0,0077	0,76	Alto
Hexazinona	0,0066	0,70	Alto
Imazapir	0,0051	0,53	Alto
Metribuzin	0,0173	0,35	Alto
Atrazina	0,0115	0,31	Alto
2,4 – D	0,06931	0,25	Alto
Simazina	0,0115	0,22	Alto
Terbutilazina	0,0106	0,09	Intermedio
Isoxaflutole	0,0247	0,04	Intermedio
Ametrina	0,0115	0,03	Intermedio
Diurón	0,0077	0,03	Intermedio
Paraquat	0,0007	0,00	Ninguno
Glifosato	0,0147	0,00	Ninguno
MSMA	0,0038	0,00	Ninguno
Acetoclor	0,0533	0,00	Ninguno
Oxifluorfen	0,0173	0,00	Ninguno
Terbutrina	0,0106	0,00	Ninguno
Clomazone	0,0288	0,00	Ninguno
Pendimetalina	0,0051	0,00	Ninguno

Para este índice de lixiviación los herbicidas Clomazone, Acetoclor y Terbutrina, pasaron a formar parte de los herbicidas con bajos índices de lixiviación, los cuales presentaron valores de LIX de cero como se observa en el Cuadro 19.

El índice de **LIX** no trata de simular el transporte de los herbicidas en una situación de campo, más bien trata de evaluar el potencial de lixiviación de un compuesto, comparándolos con otros herbicidas en un mismo escenario ambiental esto es válido para los valores GUS obtenidos con anterioridad.

5.1.3 Factores de Retardo (RF)

La aplicación del modelo **RF** (Factor de Retardo) se utiliza como un parámetros para evaluar la capacidad de un determinado herbicida de contaminar fuentes de agua subterránea por lo que demandan del levantamiento de datos pedológicos, climáticos e hidrológicos, también de las propiedades fisicoquímicas de los herbicidas (Lorenzetti 2005).

Para obtener los valores del Factor de Retardo (**RF**) se aplico la siguiente formula con las características de un suelo específico:

$$RF = 1 + \frac{(p \times \%OC \times Koc)}{\%FC} + \frac{(\zeta \times Kh)}{\%FC}$$

- Donde :
- p = densidad del suelo (kg m⁻³)
 - OC = % Carbono Orgánico del suelo
 - Koc = Constante de partición orgánica (m³ kg⁻¹) (log Koc x 1x10⁻³)
 - ζ = % porosidad del suelo a capacidad de campo
 - Kh = Constante de Henry (Coeficiente partición agua –aire)
 - FC = Capacidad de campo

Para la obtención del Factor de Retardo (**RF**) mediante la aplicación de la formula se tomaron valores obtenidos de un suelo de Brasil y donde la densidad del suelo p = 1661.98 kg m³ una porosidad del suelo de 0.1702 %, un porcentaje de carbono orgánico de 0.48 y una capacidad de campo de 16.70 .En el cuadro 20 se presentan los índices con su respectivo potencial de adsorción ,donde 1 representa un muy bajo potencial de adsorción y valores superiores a 10 representan valores muy altos de adsorción.

Cuadro 20**Potencial de adsorción de los diferentes herbicidas de acuerdo al factor de retardo**

Factor de retardo	Potencial de adsorción
1	muy bajo
1 a 2	bajo
2 a 3	medio
3 a 10	alto
> 10	muy alto

En el Cuadro 21 se clasifican los herbicidas de acuerdo al potencial de Adsorción, y de acuerdo a los valores encontrados para cada uno de ellos, el herbicida 2,4-D fue el único en presentar un bajo potencial de adsorción, indicativo de presentar algún riesgo de contaminación, por otro lado un buen grupo de herbicidas como Terbutilazina, Clomazone, Hexazinona, Ametrina y Diurón presentaron un muy alto potencial de adsorción, lo que significa que presentan un bajo riesgo de lixiviación y con ello también un bajo riesgo de contaminar fuentes de agua subterránea.

Cuadro 21**Valores del Factor de Retardo en la Lixiviación de los Herbicidas**

Herbicidas	RF	Potencial Adsorción
2,4 - D	1,95	Bajo
Picloran	2,67	Medio
Metribuzin	3,86	Alto
Tebuthiuron	4,82	Alto
Atrazina	5,77	Alto
Imazapir	6,97	Alto
Simazina	7,20	Alto
Isoxaflutole	7,39	Alto
Acetoclor	7,78	Alto
Terbutilazina	11,50	Muy Alto
Clomazone	14,70	Muy Alto
Hexazinona	14,70	Muy Alto
Ametrina	15,32	Muy Alto
Diuron	23,92	Muy Alto
Terbutrina	96,52	Muy Alto
MSMA	335,32	Muy Alto
Pendimetalina	822,40	Muy Alto
Glifosato	1037,00	Muy Alto
Oxifluorfen	4777,00	Muy Alto
Paraquat	47761,00	Muy Alto

5.1.4 Factor de Atenuación (AF)

Este factor también es un parámetro para medir el potencial de contaminación de los plaguicidas y requiere de datos de suelo y del herbicida como se planteo en el factor de retardo. Para lograr determinar este factor se utilizaron las características de un determinado suelo y con el cual se aplico la siguiente ecuación:

$$AF = \exp \left(\frac{-0,693 \times L \times RF \times FC}{q \times T^{1/2}} \right)$$

Donde :

L = profundidad del agua subterránea a partir superficie del suelo (m)

RF = Factor de Retardo

FC = Capacidad de campo del suelo (% FC/100)

q = recarga líquida de agua subterránea

T^{1/2} = Vida media de degradación del herbicida

Los valores de capacidad de campo FC aplicados en la formula anterior fue de 16.70 (%), la profundidad del agua subterránea 1 m y la recarga líquida de agua subterránea fueron estimados en 0.0018 m /día en un suelo brasileño por la técnica del balance hídrico aproximado, usando datos de precipitación diaria, evapotranspiración e irrigación (Lorencetti 2005).

Cuadro 22

Rangos del factor de Atenuación (AF) y el respectivo potencial de lixiviación de los herbicidas

Valores Factor de Atenuación (AF)	Potencial Lixiviación
0,0	Nulo
0,0 a 1×10^{-4}	Muy Bajo
1×10^{-4} a 1×10^{-2}	Bajo
1×10^{-2} a 1×10^{-1}	Medio
1×10^{-1} a $2,50 \times 10^{-1}$	Alto
$2,5 \times 10^{-1}$ a 1,00	Muy Alto

En el siguiente Cuadro 23 se presentan los valores del factor de Atenuación para los herbicidas en estudio y estos revelan que los herbicidas Oxifluorfen, Pendimetalina, Glifosato y Paraquat presentaron un nulo potencial de Lixiviación y los herbicidas Hexazinona, Picloran y Terbutiuron presentaron un alto potencial de lixiviación y riesgo de contaminar fuentes de agua.

Se debe tener claro que si la adsorción del herbicida es mayor, menor será la movilidad de la molécula en el suelo y su riesgo de contaminación.

Cuadro 23
Valores del factor de Atenuación de los diferentes herbicidas

Herbicidas	AF	Potencial Lixiviación
Oxifluorfen	0	NULO
Pendimetalina	0	
Glifosato	0	
Paraquat	0	
MSMA	$7,29 \times 10^{-53}$	MUY BAJO
Terbutrina	$2,76 \times 10^{-42}$	
Clomazone	$7,21 \times 10^{-18}$	
Acetoclor	$1,79 \times 10^{-17}$	
Diuron	$3,67 \times 10^{-8}$	
Isoxaflutole	$4,13 \times 10^{-8}$	
Ametrina	$7,17 \times 10^{-8}$	
2,4 - D	$3,61 \times 10^{-6}$	
Simazina	$4,39 \times 10^{-4}$	
Terbutilazina	$7,03 \times 10^{-4}$	
Metribuzin	$1,98 \times 10^{-3}$	
Atrazina	$2,04 \times 10^{-3}$	
Imazapir	$3,6 \times 10^{-2}$	MEDIO
Hexazinona	$1,12 \times 10^{-1}$	ALTO
Picloran	$1,48 \times 10^{-1}$	
Tebuthiuron	$4,23 \times 10^{-1}$	MUY ALTO

Al comparar los resultados de los diferentes modelos (Cuadro 23) se presentan algunas diferencias en el resultado cualitativo, esto porque algunos no consideran la vida media del herbicida y además al calificarse con base en rangos de valores dichas calificaciones difícilmente concuerdan en riesgo que presentan los productos al compararse entre los diversos métodos.

Sin embargo en dicho cuadro se observa un grupo de herbicidas que presentan en todos los métodos una calificación de riesgo de lixiviación mínima o nula y una muy alta adsorción ,tal es el caso de los herbicidas Ametrina, Diurón ,Terbutrina, Msma, Pendimetalina, Glifosato, Oxifluorfen y Paraquat.

Cuadro 23

Resultados de la clasificación de acuerdo al potencial de Lixiviación otorgado por los diferentes métodos aplicados a los herbicidas en estudio

Herbicidas	Potencial Adsorción (RF)	Potencial de Lixiviación (LIX)	Potencial Lixiviación (GUS)	Potencial Lixiviación (AF)
2,4 - D	Bajo	Alto	Medio	Muy Bajo
Picloran	Medio	Alto	Alto Riesgo	Alto
Metribuzin	Alto	Alto	Alto Riesgo	Bajo
Tebuthiuron	Alto	Alto	Alto Riesgo	Muy Alto
Atrazina	Alto	Alto	Alto Riesgo	Bajo
Imazapir	Alto	Alto	Alto Riesgo	Medio
Simazina	Alto	Alto	Alto Riesgo	Muy Bajo
Isoxaflutole	Alto	Intermedio	Alto Riesgo	Muy Bajo
Acetoclor	Alto	Ninguno	Medio	Muy Bajo
Terbutilazina	Muy Alto	Intermedio	Alto riesgo	Muy Bajo
Clomazone	Muy Alto	Ninguno	Medio	Muy Bajo
Hexazinona	Muy Alto	Alto	Alto Riesgo	Alto
Ametrina	Muy Alto	Intermedio	Medio	Muy Bajo
Diuron	Muy Alto	Intermedio	Medio	Muy Bajo
Terbutrina	Muy Alto	Ninguno	Medio	Muy Bajo
MSMA	Muy Alto	Ninguno	Bajo Riesgo	Muy Bajo
Pendimetalina	Muy Alto	Ninguno	Bajo Riesgo	Nulo
Glifosato	Muy Alto	Ninguno	Bajo Riesgo	Nulo
Oxifluorfen	Muy Alto	Ninguno	Bajo Riesgo	Nulo
Paraquat	Muy Alto	Ninguno	Bajo Riesgo	Nulo

Capítulo VI

Potencial de contaminación de los Tensioactivos asociados a los Herbicidas

Los tensioactivos o tensoactivos son compuestos químicos utilizados en la fabricación de una diversa gama de productos industriales utilizados en la fabricación de pinturas, productos de limpieza, alimentación y en la agricultura como adyuvantes en la formulación y aplicación de los plaguicidas.

Los tensioactivos utilizados en la agricultura, conocidos como adyuvantes, coadyuvantes o surfactantes son incorporados primero en la formulación de los herbicidas al fabricarse estos y luego incorporados también en los caldos de aspersión en el campo, donde se presenta el riesgo de contaminación principalmente de fuentes de agua.

La acción surfactante de un adyuvante consiste en disminuir la tensión superficial de la gota del pulverizado, permitiendo mejorar el cubrimiento sobre el follaje. Este efecto se logra gracias a la naturaleza de tensioactivos que constan en su estructura química de dos porciones, una porción hidrofílica compuesta por alcoholes etoxilados, y una porción hidrofóbica compuesta por una cadena hidrocarbonada soluble en aceite. (Alfaro 2010).

Cualquier surfactante posee en menor o mayor grado las propiedades típicas de los tensioactivos, predominando siempre una principal propiedad como base su clasificación, por ejemplo se dispone entre ellos cosolventes (agentes de enlace), agentes estabilizantes (emulsificantes, dispersantes), agentes mojantes, dispersantes, penetrantes, agentes formadores de depósito, agentes higroscópicos, activadores o sinergistas, y detergentes.

Los surfactantes son clasificados en 4 grandes grupos de acuerdo a su ionización en agua y los cuales son:

- Aniónicos
- Catiónicos
- No iónicos
- Anfotéricos

Los surfactantes aniónicos y catiónicos se ionizan cuando se mezclan con agua, y ellos deben sus propiedades de actividad superficial a sus aniones y cationes respectivamente. Los surfactantes no-iónicos no se ionizan en soluciones acuosas. Los Anfotéricos pueden actuar como aniónicos o catiónicos, dependiendo de la acidez de la solución. Los surfactantes más utilizados en la formulación y aplicación de los herbicidas son del tipo no iónico y en algunos casos en mezcla con surfactantes aniónicos principalmente con la finalidad de mejorar alguna de las características de los mismos. En el Cuadro 24 se presentan los principales productos tensioactivos utilizados en la fabricación de los surfactantes.

6.1 Surfactantes aniónicos (Jabones)

Los jabones son los surfactantes más antiguos conocidos y se componen de sales de sodio y potasio, además de ácidos grasos débiles conteniendo cadenas hidrocarbonadas derechas de 12 – 18 átomos de carbono. El estearato de sodio es un tipo de jabón y su estructura molecular se presenta en la siguiente figura.



Figura 4. Estructura del estearato de sodio

Como se observa el grupo polar, hidrofílico ($-\text{COO}^- \text{Na}^+$) de la molécula es soluble en agua, mientras la no polar o lipofílica, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16})$ es soluble en aceite.

6.1.1 Surfactantes sintéticos

Para superar la desventaja de los jabones, se han desarrollado los surfactantes sintéticos. Estos no forman precipitados con los iones de Calcio, Magnesio y Hierro, y pueden ser usados con la misma eficiencia en aguas duras y blandas.

La diferencia de estos surfactantes con los jabones se da en el grupo hidrofílico (polar), el cual en los jabones como se mencionó es debida al grupo carboxilo ($-\text{COO}^- \text{Na}^+$), mientras que en los surfactantes sintéticos esta propiedad es debida a los altamente polares grupos ésteres sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) o sulfúrico ($-\text{OSO}_3\text{H}$).

Los surfactantes sintéticos aniónicos pertenecen a uno de los tres tipos básicos:

1. Sulfonatos alkiloaromaticos (alkilarilsulfonatos)
2. Esteres sulfúricos (sulfatos de alcoholes grasos)
3. Alkilsulfonatos

Los surfactantes aniónicos y en especial los sintéticos son usados en las formulaciones de herbicidas solos o en su mayoría en mezclas (“blends”) con surfactantes no iónicos. Como grupo su propiedad de actividad más destacada es que son excelentes agentes mojantes, y buenos detergentes y hasta el desarrollo de los surfactantes no iónicos ellos fueron la principal fuente de detergentes.

6.2 Surfactantes no iónicos

Los surfactantes no iónicos son un grupo relativamente nuevo de surfactantes, comenzando a ser usados desde la década de los años 60, y hoy en día constituyen la mayor parte de la producción total de surfactantes en el mundo.

La propiedad sobresaliente de los surfactantes no iónicos es su actividad como emulsificadores, formando emulsiones estables. Además Son buenos agentes dispersantes y excelentes detergentes y agentes espumantes moderados. Son utilizados como emulsificadores en las formulaciones de herbicidas del tipo de los concentrados emulsionables (EC).

Estos surfactantes presentan en su estructura una cadena hidrocarbonada lipofílica, tal como , fenoles alquílicos, ácidos alifáticos (ácidos grasos) y el correspondiente alcohol, adheridos a una segunda cadena la cual es hidrofílica y compuesta de grupos oxietileno (CH₂-CH₂-O), por lo que se identifican como derivados de los polioxietilenos y polioxipropilenos. No obstante, los polioxietilenoalkifenoles comprenden el mayor volumen de producción entre los surfactantes no iónicos con un amplio espectro de aplicaciones como productos industriales y del hogar (35).



Cuadro 24
Principales productos tensioactivos utilizados en la fabricación de Adyuvantes

Producto	Sinonimos	Clase	Carácter ionico
Alcoholes Etoxilados y Alki fenoles Etoxilados	Eter glicol nonil fenol polietileno Alquil fenohidroxi polioxietileno Monoxinol (Nonil Fenol Etoxilado) Alquil aril polieter alcohol Alquil aril polietoxilados Alquil fenoles polietoxilados Alquil fenoles poloxietanoles Alquil Fenoles etoxilados Aril Etoxilados Nonil fenoxi polioxietanol Nonil fenil eter Polietilenglicol Eter Alquil Aril Poliglicol Eter Eter de Nonil Fenol Etoxilado Eter del Mono Alyl del Glicol de Polietileno Octil Fenol mono Etoxilado Nonil fenol Poliglicol eter Octifenoxietoxilado nonil fenol Polioxietileno Nonil Fenol Etoxilado	Detergentes Sinteticos Tensioactivos Dispersantes Antiespumante	No Ionicos
Sulfonatos	Sulfonato de alquil Benceno Alquil Benceno sulfonato Sodico Sulfonato de Dodecil Benceno Sodico Acido Dodecil Bencensulfonico Dodecil Benceno Sulfonato Sodico	Detergentes Sinteticos	Anionicos
Polioxi Etileno	Estearato de Polioxietileno Estearato de Polioxilo Poly Metileno Poli Oxi Propileno Oxido de Etileno Mono Estearato de Polioxietileno	Copolimeros	No Ionicos
Nitrogenados	Dietano Amina Hidroxietyl amina Alkano Amina Alcohol Amina Alkil amina Amino Etanol Etanol Amina	Derivados Aminas	No Ionicos
Esteres de Glicerol (Acidos Grasos etoxilados)	Etilenglicol Glicol De Etileno Glicol con Oxido de Etileno Polietilenglicol Propoxilado	Esteres de Acidos grasos	No Ionicos
Siliconas	Polimetil Silosano Dimetil Siloxano Silicona Dimetil Polixilosano Dimetil Siliconas Aceite de Siliconas Polimetil Hidroxilosano Trisilosano Modificado Polieter Heptametil Trisilosano	Siliconados Biologicamente inertes	Anionicos

Producto	Sinonimos	Clase	Carácter ionico
Alcoholes Tridecídicos (Polialcoholes Etoxilados)	Polietilen Glicol Propoxilado Polioxipropileno Polipropilen Glicoles Polipropilen Glicol Polioxi Etileno Tridecil Eter		No Ionicos
Alquil eter sulfatos Alquil Sulfatos	Sulfato de sodio del eter del Polioxietileno Eter del Polioxietileno del sulfato de sodio Polioxi Etileno Alquil Eter Estearato de Polioxietileno Eter de Polioxietileno Nonil Fenolico	(espum,Humect,deterg)	Anionicos
Trigliceridos (aceites y grasas Naturales)	Acido Palmítico y Estearico Acidos Grasos Insaturados Lecitina de Soya Fosfatidil colina Fosfatasa Alcalina	Esteres de Acidos Grasos	No Ionicos
Sulfo Carboxilicos	Sulfosuccinato Diotilo y sodio Lauril Sulfosuccinato de Sodio Alkil Sulfosuccinato Diotil Sulfo succinato Sodio		Anionicos
Organofosforados	Acido fosforico		Anionicos

Fuente (autor)

6.3 Efectos Biológicos y toxicológicos de los Surfactantes

Los tensioactivos surfactantes utilizados en la fabricación de plaguicidas pueden producir efectos biológicos e influir sobre la toxicidad de los compuestos que los incluyen en sus formulaciones, lo cual puede ser llevado a cabo a través de varios mecanismos.

- 1) Por la reducción de la tensión superficial entre la superficie (Membranas biológicas y superficie foliar) y las gotas asperjadas.
- 2) Alterando la permeabilidad de membranas biológicas, barreras de difusión o procesos de transporte de membrana.
- 3)) Por unión a macromoléculas como péptidos, proteínas, fosfolípidos y ADN, generando un mal funcionamiento de las mismas.
- 4) Interactuando directamente con el herbicida alterando la disposición del mismo (Ramírez 2005).

Desde el punto de vista toxicológico los surfactantes no iónicos más importantes son los alcoholes grasos etoxilados. Estos se oxidan lentamente en el aire generando metabolitos tales como aldehídos e hidroxiperóxidos los cuales son más irritantes para la piel que el producto original, sin embargo estos tensioactivos se consideran menos tóxicos que los tensioactivos aniónicos.

Los surfactantes, pueden ingresar al medio acuático a través de aguas residuales o de lodos provenientes de plantas de tratamiento de aguas, al igual que por escorrentía y lixiviación desde campos agropecuarios y por acción del viento en prácticas de aspersión aérea de agroquímicos.

La toxicidad acuática de productos tensioactivos puede generar en una toxicidad aguda o crónica, la toxicidad crónica se determina mediante valoraciones de los efectos adversos que causa una sustancia por una larga exposición a lo largo de la vida o ciclo biológico de una determinada especie. En dichas pruebas se observa la mortalidad producida, inhibición del crecimiento, pérdida de peso, deformaciones, efectos sobre la reproducción, en peces, micro crustáceos y algas.

La toxicidad aguda trata de determinar la concentración de un compuesto químico que produce un efecto adverso a corto plazo (normalmente entre 24 y 96 horas) en un grupo de organismos expuestos a un compuesto tóxico (Ríos 2010).

La medición de la toxicidad se realiza con las medidas comúnmente empleadas como son la LC_{50} (Concentración Letal media) y la EC_{50} (Concentración efectiva media). La toxicidad para peces y renacuajos inducida por surfactantes no iónicos varía con la longitud de la cadena y su grado de ramificación, el número de monómeros que conforman la cabeza hidrofílica y la concentración de exposición. Específicamente dicha toxicidad se incrementa con la disminución del número de unidades etoxi y con el aumento de la longitud de la cadena alquil.

Aunque existen pocos datos sobre toxicidad de alcoholes etoxilados en peces, se ha reportado que aquellos con cadena de 9 a 15 carbonos y de 2 a 10 unidades etoxi son muy tóxicos para peces con una $CL_{50} < 1,6$ mg / L (Ríos 2010).

Existen algunas contradicciones entre investigadores si los alcoholes ramificados con valores de CL_{50} entre 0.25 mg / L y 40 mg / L son más tóxicos que los alcoholes lineales con valores de CL_{50} entre 0.4 mg / L y 100 mg / L. Las diferencias en los valores reportados de CL_{50} para diferentes clases de surfactantes, se deben no solo a una respuesta distinta de las especies utilizadas si no también a diferencias en la composición de la mezcla surfactante cuyos homólogos varían en la longitud de las cadenas alquil y etoxiladas. (Ramírez 2005).

Es de destacar que los datos de CL_{50} para surfactantes en muchos casos es simplemente informativo pues muchas veces los métodos analíticos usados no distinguen entre la molécula completa y sus metabolitos.

Los alquilfenoles etoxilados como: el Nonil Fenol Etoxilado, dodecil fenol etoxilado y Octil fenol etoxilado son los surfactantes no iónicos con el mayor potencial de bioacumulación por presentar cadenas alquílicas (hidrofóbicas) ramificadas para los cuales se ha propuesto una débil actividad disruptora endocrina. Estos son tóxicos para peces invertebrados y algas, y su toxicidad se va incrementando conforme disminuye el número de los grupos etoxilados (hidrofílicos) (Ramírez 2005.)

6.4 PERSISTENCIA Y DEGRADACION DE LOS ADYUVANTES

La persistencia de los surfactantes en el ambiente depende de factores tales como : procesos de degradación ,adsorción a partículas (sedimento) y bioacumulación en los organismos ,condiciones vigentes para los plaguicidas en general sin embargo a diferencia de estos la contaminación por volatilización no es un factor significativo (sobre todo con cadenas carbonadas mayores a C18), debido a la solubilidad acuosa relativamente alta y la baja presión de vapor que presentan la mayoría de estos compuestos (Ramirez 2005).

Los procesos de degradación de los surfactantes son afectados por las propiedades intrínsecas de los mismos y por las propiedades de la matriz receptora (plaguicida). La degradación puede ser por factores abióticos, como la fotólisis, hidrólisis, oxidación química y formación de complejos químicos. Por ejemplo se hace referencia de que la susceptibilidad del metabolito nonil fenol a la degradación es alta presentando una vida media de 10 a 15 horas en la superficie de un lago bajo condiciones de luz solar intensa y continua ,y una persistencia superior en 1,5 veces si se encuentra a una profundidad de 20 a 25 cm.

El proceso de fotodegradación en suelos es de mínima significativa ya que la penetración del aceite hacia el suelo, limita la disponibilidad de oxígeno y la exposición a la radiación solar, teniendo solo importancia en el caso de derrames como procesos que influyen en la degradación de un aceite parafínico en el suelo.

La degradación en el suelo de los tensioactivos, ocurre por degradación microbiana en la cual participan bacterias (*Pseudomonas* sp, *Arthrobacter* sp, *Bacillus* sp, entre otros) y hongos (*Trichoderma* sp, *Penicillium* sp *Aspergillus* sp, entre otros).La presencia de oxígeno es fundamental en una primera etapa, debido a que este es el detonante de la biodegradación inicial de los hidrocarburos.

Otros factores que influyen en la rápida o lenta degradación son, la presencia de agua y el Ph del suelo entre neutro a levemente alcalino (7-8), debido a que a Ph ácidos las bacterias disminuyen su capacidad degradativa (Zingoni 2009).

La degradación biótica de los tensioactivos en el suelo, genera dióxido de carbono, agua y un incremento en la masa de microorganismos debido a que se utilizan a estos como sustrato. Parte de este mecanismo oxidativo se ve favorecido por la producción de metabolitos oxigenados intermedios como los ácidos grasos que por acción de los microorganismos, generan una especie de emulsificante que facilita el rompimiento de la cadena etoxilada.

Las bacterias son las que inician el proceso de degradación, utilizando un amplio rango de hidrocarburos con cadenas alifáticas rectas y ramificadas.

Los hongos utilizan largas cadenas de alcanos mayores a C30, estos no inician la degradación pero persisten por bastante tiempo, incluso después de que la actividad bacteriana ha disminuido (WSSA 2007).

La degradación biótica también juega un papel importante degradando a los surfactantes en forma parcial pero probablemente generando con ello metabolitos que son más tóxicos que la molécula original. Como ejemplo se encuentran los alquilfenoles etoxilados, y los aldehídos que son metabolitos de otros surfactantes no iónicos (Ramirez 2005).

La biodegradabilidad de los surfactantes no iónicos se incrementa con la hidrofiliidad del compuesto (solubilidad agua) y está relacionado en forma inversa con la longitud de la cadena alquil (alcohol), el peso molecular y el número de grupos etoxi, porque la tasa de degradación de los alcoholes etoxilados con más de 20 unidades de oxido de etileno es lenta (Ramirez 2005).

Aquellos surfactantes con hidrofiliidad relativamente baja pueden ser biodegradables activamente bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas siempre que presenten un bajo peso molecular (Ramirez 2005).

La movilidad de los tensioactivos en el suelo dependerá del largo de la cadena carbonadas que lo componen y ciertos factores inherentes al suelo propiamente tal como la: la permeabilidad, el contenido de agua y el contenido de ácidos húmicos y fúlvicos. Además la presencia de estos ácidos en el suelo pueden afectar la solubilidad de los hidrocarburos y por lo tanto su distribución en el perfil del suelo.

En suelos impermeables (congelados, saturados o compactos) se verá favorecida la distribución vertical (escurrimiento superficial) más que la infiltración, ocurriéndolo lo contrario en suelos permeables. (Zingoni 2009).

La adsorción de surfactantes a partículas del suelo, sedimento y material en suspensión en el agua varia con la estructura de los diferentes tipos de surfactantes .Por ejemplo para los alcoholes etoxilados la cadena alquil (hidrofóbica) puede absorberse a la materia orgánica mientras la porción etoxi hidrofílica puede unirse por puentes de hidrogeno a minerales polares como son la vermiculita y la montmorillonita. Generalmente los suelos arcillosos son más propensos a adsorber surfactantes que los sedimentos y suelos arenosos, debido al mayor contenido de silicatos y a la mayor área superficial.

El contenido de materia orgánica y otras partículas en suspensión influyen sobre la degradación de los surfactantes, los alcoholes etoxilados unidos a los silicatos de las arcillas son mineralizados a una tasa más lenta que los no adsorbidos o aquellos unidos a partículas arenosas (Ramirez 2005).

6.5 Riesgo Ambiental de los Adyuvantes

Los surfactantes son un grupo químico para el cual es difícil obtener un coeficiente de partición octanol agua (KOW) y factor de bioconcentración (BCF) para la inclusión en los modelos usados en este documento con los herbicidas para determinar el riesgo ambiental, debido a la propiedad intrínseca de los mismos de acumularse en las

interfases (hidrofílica e hidrofóbica) , una vez que estos sobrepasan la Concentración Micelar Crítica CMC. La CMC dependerá de la estructura de los Adyuvantes, específicamente por el largo de las cadenas de los tensoactivos utilizados en su composición y de la naturaleza de las dos fases de contacto. Adicionalmente, existe una gran cantidad de datos experimentales que indican que el log KOW para muchos químicos incluidos los adyuvantes varía con factores como salinidad, Ph y temperatura es que resulta difícil predecir el destino y comportamiento de los surfactantes en el ambiente acuático por medio de los modelos utilizados en este documento. (Ramirez 2005).

Capítulo VII

Algunos Criterios que Interactúan para Determinar el Potencial de Contaminación de Los Herbicidas

En este capítulo se expondrán por varios autores diversos criterios que podrían interactuar, para cuantificar el potencial que presentan los herbicidas de contaminar el medio ambiente. Dichos criterios se aplicarán en la medida de lo posible para tratar de clasificar a los herbicidas analizados en este documento en su capacidad de contaminar el medio ambiente en el entorno donde fueron aplicados.

7.1 Contaminación de aguas y organismos acuáticos

La contaminación de las aguas, tanto superficiales como subterráneas, está ligada a la dinámica de los residuos de los herbicidas en el suelo, por lo que es la parte del medio ambiente de mayor riesgo de contaminación por parte de los herbicidas. En el cuadro 25 se mencionan algunos criterios que al interactuar podrían ayudar a categorizar los herbicidas de acuerdo al riesgo de contaminar cuerpos de agua superficiales o subterráneos por remoción superficial o percolación.

Cuadro 25
Categorización en los diferentes escenarios ambientales

Categoría	Persistencia vida media Días en agua - sedimento	Movilidad Suelo (Koc)	BCF
Extrema	>120	< 50	>1000
Alta	60 – 120	50 – 150	➤ 1000
Media	30 – 60	150 – 500	100- 1000
Ligera	15 – 30	500 – 2000	< 100
Mínima	< 15	➤ 2000	<100

Fuente: (Castillo et al 1995 citado por Araus 1998).

Según los criterios de la Agencia de Protección Ambiental de los EEUU, señala por su parte que aquellos herbicidas que presentan un alto movimiento superficial y de percolación en el suelo y que cumplan con los siguientes parámetros presentan potencial de contaminar aguas subterráneas (García et al 2003).

- Un coeficiente de adsorción (K_{oc}) menor a 500
- Una solubilidad en agua mayor a los 30 mg / L
- Una vida media mayor a 21 días.

La aplicación de los parámetros analizados en este documento se detallan en el siguiente ejemplo al considerar el potencial de lixiviación de los herbicidas Hexazinona y Terbutiuron los cuales presentan un $K_{oc} < 100 \text{ ml/g}$ (pequeño) y una $T_{1/2} > 100$ (grande), especialmente si son aplicados en suelos con poca materia orgánica, por lo que se recomienda evitar su uso si existen fuentes de agua potable cerca.

Por otro lado, herbicidas que presenten un $K_{oc} > 100 \text{ ml / g}$ y una $T_{1/2} > 100$ en suelos con contenidos medios de materia orgánica, tenderán a permanecer en la superficie del suelo con el riesgo de ser arrastrados por las aguas superficiales, este es el caso de Terbutilazina, Imazapir, Pendimetalina, Paraquat y MSMA.

También la bioacumulación en organismos individuales, o su bioconcentración en niveles tróficos superiores es un parámetro importante para excluir algunas sustancias de su uso en la agricultura sin embargo algunos autores discrepan un poco en sus límites o parámetros para determinar el potencial de un determinado plaguicida.

Por ejemplo para cuantificar estos parámetros de exclusión algunos autores e investigadores reportan límites como los siguientes:

- 1) Domenech 1999 citado por Instituto forestal (Infor) 2006 indica que: Si el $\log K_{ow}$ (coeficiente de partición octanol /agua) es mayor o igual a 3, o si la relación octanol: agua es mayor o igual a 1000/ 1, el plaguicida se considerara toxico y debe ser rechazado.

Otros investigadores citados por ONU 2009 en el anexo 9 referente a La Guía de los peligros para el medio acuático que las sustancias con potencial de bioconcentración en organismos acuáticos cumplen las siguientes condiciones:

- 1) Si se cuenta con valores experimentales validos del BCF y estos son $>$ o igual a 500 el plaguicida tiene potencial de bioconcentración.
- 2) Si el BCF es menor de 500 la sustancia no tiene potencial de contaminación.
- 3) Si se cuentan por el contrario valores experimentales validos de K_{ow} y estos son ≥ 4 la sustancia tiene potencial de contaminación, y si esta es < 4 la sustancia no tiene potencial de bioconcentración.

7.2 Contaminación de otros compartimientos ambientales

En el Cuadro 26 se presenta otra propuesta de valoración de los plaguicidas en su potencial de contaminar el medio ambiente, dicha propuesta se basa en la afinidad que pueden presentar los herbicidas en los diferentes escenarios o compartimientos ambientales como son el agua, aire, suelo, biota animal y vegetal. Esta propuesta es una más de las expuestas en este capítulo y su aplicabilidad estará siempre en función de otros factores (climáticos, edáficos, manejo) que directa o indirectamente incidirán en el comportamiento de la sustancia en el medio ambiente.

Al aplicar la afinidad de los herbicidas evaluados (Cuadro 28) se observa que difícilmente hay un herbicida que no presente afinidad en al menos uno de los compartimientos ambientales, sin embargo la afinidad en los otros escenarios por lo general es baja o medianamente baja. Entre los escenarios donde más se presenta afinidad por parte de los herbicidas es por el agua donde el 35 % de los mismos calificaron con una calificación alta. Contrariamente con el aire el 55% de los herbicidas presentaron una baja afinidad.

En el compartimiento suelo solamente el herbicida Oxifluorfen presentó una alta afinidad por ese sustrato, mientras que Pendimetalina y Paraquat presentaron una afinidad media alta lo que los posiciona como herbicidas muy inmóviles en este sustrato, contrariamente el 40 % de los herbicidas presentaron una media baja afinidad por el suelo, y con ello más propensos a contaminar fuentes de agua. En la Biota animal solamente el herbicida Pendimetalina presentó una alta afinidad por este escenario ambiental.

El análisis de los diferentes escenarios ambientales nos permite hacer predicciones confiables para la partición de los herbicidas en los diferentes compartimientos ambientales y proporcionar indicadores aceptables relativos sobre la persistencia y la movilidad. El evaluar la persistencia es un problema difícil y no existe un consenso en cuanto a la definición cuantitativa de la movilidad, pero los métodos expuestos en este documento tratan de brindar los valores más acertados a la realidad y a la distribución, riesgo y el destino de esta sustancia en el medio ambiente.

Cuadro 26
Afinidad de las sustancias químicas con los diferentes compartimientos ambientales en función de las características fisicoquímicas de las moléculas

	Agua	Aire	Suelo	Biota Animal	Biota Plantas
Afinidad	Solubilidad g / L	H en Pa m ³ /mol	log K _{oc}	log K _{ow}	log K _{oa}
Alta	>1	>10	> 5	> 5	> 8
Media Alta	1 - 10 ⁻²	10 - 10 ⁻¹	5 - 4	5 - 3,5	8 - 7
Media	10 ⁻² - 10 ⁻³	10 ⁻¹ - 10 ⁻²	4 - 2	3,5 - 3	7 - 5
Media Baja	10 ⁻³ - 10 ⁻⁵	10 ⁻² - 10 ⁻⁴	2 - 1	3 - 1	> 4
Baja	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 1	< 1	< 4

Fuente : CEPIS-OPS /OMS 2009

Cuadro 28
Afinidad de los Herbicidas con los diferentes Escenarios Ambientales en función de las características fisicoquímicas de las moléculas

Escenario	Agua	Aire	Suelo	Biota Animal
Afinidad	Solubilidad g / L	H Pa m ³ / mol	Log K _{oc}	Log K _{ow}
Paraquat	Alta	Media Baja	Media Alta	Baja
Terbutiuron	Alta	Media Baja	Media Baja	Media Baja
Metribusín	Alta	Baja	Media Baja	Media Baja
Hexazinóna	Alta	Baja	Media Baja	Media Baja
M.S.M.A	Alta	Media Baja	Media	Baja
Imazapir	Alta	Baja	Media Baja	Baja
Glifosato	Alta	Baja	Media Alta	Baja
Terbutilazina	Media	Media Baja	Media	Media
Isoxaflutole	Media	Baja	Media	Media Baja
Simazina	Media	Baja	Media	Media Baja
2,4 - D	Media Alta	Baja	Media Baja	Media Baja
Ametrina	Media Alta	Media Baja	Media	Media Baja
Terbutrina	Media Alta	Media Baja	Media	Media Alta
Clomazone	Media Alta	Media	Media	Media Baja
Acetoclor	Media Alta	Baja	Media	Media
Atrazina	Media Alta	Baja	Media Baja	Media Baja
Diurón	Media Alta	Baja	Media	Media Baja
Picloran	Media Alta	Baja	Media Baja	Baja
Pendimetalina	Media Baja	Media Baja	Media Alta	Alta
Oxifluorfen	Media Baja	Media Baja	Alta	Media Alta

Conclusión

Como se ha visto en este análisis, al confrontar los diferentes escenarios ambientales donde se movilizan los herbicidas aplicados al cultivo de la caña de azúcar, los de mayor riesgo de contaminación lo presentan el suelo y como reducto final el agua. El movimiento químico de los herbicidas a través del suelo como se observó es complejo; ya que existen como se expuso muchas variables que condicionan el movimiento de un plaguicida hacia las zonas más profundas del suelo.

Los estudios sobre lixiviación presentan discrepancias entre los datos estimados y los valores observados, situación que se debe en gran parte a que los estudios de movilidad de los plaguicidas se realizan en parcelas experimentales y de cinética de degradación en laboratorios a través de una columna de suelo y en la realidad los productos químicos se mueven frecuentemente en el suelo y el agua en una forma más dinámica e impredecible debido a lo heterogéneo de los materiales geológicos.

Por ejemplo normalmente en suelos estructurados se encuentran factores atenuantes como: raíces, fisuras, capas de arcilla y pedregosidad que hacen variar la porosidad y con ello la velocidad y distancia en la infiltración del agua.

Sin embargo ante la complejidad de los factores intrínsecos en la dinámica de los plaguicidas en el medio ambiente resulta muy importante la realización de estos estudios de laboratorio que permitan definir, caracterizar y finalmente predecir el movimiento de los plaguicidas en condiciones controladas, porque serían difícilmente evaluadas en condiciones reales.

La aplicabilidad de los parámetros analizados en este estudio, aunque carecen de la exactitud deseada, son herramientas importantes y valiosas que nos ayudaran a tomar medidas preventivas y a priorizar cuales compuestos deben recibir mayor atención en estudios más complejos y específicos que nos aseguren un menor riesgo de contaminar fuentes de agua.

Los resultados del potencial de lixiviación obtenidos mediante la aplicación de los diferentes índices, fueron concordantes excepto para algunos herbicidas empleados en el cultivo de la caña de azúcar. Estas diferencias se justifican por las particularidades y limitaciones inherentes a la concepción de cada método, sin embargo los herbicidas más seguros de no contaminar fuentes de agua por lixiviación fueron: Paraquat, Oxifluorfen, Glifosato, Pendimetalina, MSMA, Terbutrina, Diurón y Acetoclor.

Es importante considerar que la contaminación del agua subterránea dependerá además del potencial de lixiviación de los herbicidas, de la vulnerabilidad natural del acuífero y de la cantidad del pesticida aplicado.

Métodos de prevención de la lixiviación con diferentes niveles de complejidad asociados con análisis espacial y sistemas de información geográfica pueden ser útiles en zonas de alto consumo de plaguicidas en la caña de azúcar.

Por los valores obtenidos de bioacumulación (BCF) de algunos de los herbicidas valorados en la caña de azúcar en Brasil, se encontró que para las condiciones expuestas en este estudio los herbicidas 2,4-D, Hexazinona, Atrazina, y Metribuzin son los herbicidas con mayor probabilidad de bioacumularse en la caña de azúcar, seguidos por Acetoclor, Terbutiuron y Simazina. Por su parte los herbicidas Picloran, Imazapir y Pendimetalina presentaron valores más bajos de BCF y TSFC del suelo por lo que se minimiza el riesgo de poder presentar residuos en la caña de azúcar.

En organismos acuáticos por los valores inferiores a 4 en el K_{ow} presente en la gran mayoría de los herbicidas valorados, no presentan en general ningún riesgo de bioacumularse en cantidades importantes.

El impacto de los surfactantes en el medio ambiente se circunscribe a la toxicidad que pueda ejercer directamente sobre el medio acuático y aunque resulta difícil medir el riesgo producido por los procesos de biodegradación, bioacumulación y biomagnificación, las bajas concentraciones y lo limitado de su campo de acción y dispersión los surfactantes parecen ser menos tóxicos en el ambiente que lo inferido a nivel de laboratorio.

Bibliografía

- 1) Alfaro, P .R 2010 El Uso de Adyuvantes en el control Químico de Malezas en la Caña de Azúcar Laica – Dieca San Jose. Costa Rica. pag 20.
- 2) Araus, C; LF.1998 Fitopatología, Un Enfoque Agroecológico. Primera edición Editorial UCR, San José Costa Rica. pag 73.
- 3) Celis, G.R. Aplicación de Hidrotalcitas como adsorbentes para la Reducción de la Contaminación por Plaguicidas de Aguas y Suelos Tesis Doctorado Universidad de Córdoba. Argentina.
- 4) CEPIS-OPS/OMS 2009 Evaluación de la distribución ambiental: Uso de Modelos de fugacidad para este fin. Curso de auto instrucción en Evaluación de Riesgos. Anexo 4 consultado en www.uv.es/aetoxweb/info/glosates/glosates.bc.
- 5) COPS 2009. Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes orgánicos persistentes. Consultado marzo 2010.
www.uv.es/aetoxweb/info/glosates/glosates.bc.
- 6) De la Vega, M; Figueroa, O Conceptos para el correcto empleo de los plaguicidas. Charla Singenta. Consultado Mayo 2011 .www.singenta.com.ar.
- 7) Dutra de Armas, et al 2005. Uso de agrotóxicos en La caña de azúcar na Bahia do Rio Corumbatai e o Resio de Poluccao hídrica. Química Nova vol 28 n6 pag 975 – 982 Piracicaba SP Brasil. Consultado Nov 2011. WWW.journal.database.org.
- 8) Fassbender, H. W. 1987. Química de suelos con énfasis en suelos de America Latina. Editorial IICA. Segunda Edición San José. Costa Rica 402 Pag.
- 9) Fernández, A. 2004 Surfactantes no iónicos Cuaderno Firp s 303 – PP Modulo de enseñanza en Fenómenos Interfaciales .Universidad de Los Andes Escuela de Ingeniería Química Mérida Venezuela Pag 26. Consultado junio 2012 en www.firp.ula.ve/archivos/cuaderno/s303.
- 10) Garcia, E; Bortolussi, O; Blatner, L. 2003. Formulaciones y Adyuvantes. El Sitio de la Producción Animal, Instituto Nacional Tecnología Argentina INTA, Boletín de Divulgación Técnica Mayo 2003 28 Pag. Consultado en www.argenpapa.com.ar/ing/formulaciones.
- 11) García, G. J E 1997 Introducción a los plaguicidas Editorial Universidad Estatal a Distancia EUNED San Jose, Costa Rica.

- 12) García, I ; Dorronsor, C Contaminación por fitosanitarios plaguicidas 8 pag consultado en www.edafologia.ugr.es/cinta/tema13/eval.
- 13) García de Vinuesa. JIC. 1986. Principales Parámetros para el Estudio del Comportamiento de los Plaguicidas. Boletín Sanidad Vegetal; Plagas 12, pag 103 – 114 Andalucía España. Consultado en www.magrama.gob.es.
- 14) Gonzalez, B;F 2010. Aplicación de Hidrotalcitas como adsorbentes para la reducción de la contaminación por plaguicidas de aguas y suelos. Universidad de Córdoba, España consultado en www.helvia.uco.es/.
- 15) Gutiérrez. H; Arregui . MC . 2000 Comportamiento de los Herbicidas en Suelos, Agua y Plantas Revista FAVE 14 (1) pag 73 – 89 Santa Fe Argentina. www.unl.edu.ar/iberoextensión.
- 16) Hilton, H.W. 1966. Pesticidas and food additive in sugar cane and sugar product Enero ----- Rev # 15 1 – 30 pag.
- 17) Instituto Forestal (Infor). 2006 .Efecto de los Herbicidas en los Suelos Forestales. Alternativas de Control de Malezas. Innova Bio Proyecto 05- B1 – 340 Concepción Chile. 23 pag consultado en www.infor.cl/controlmalezas.
- 18) Instituto Nacional de Ecología (INE) 2010 Características Físico Químicas de los Plaguicidas y su Transporte en el Ambiente consultado marzo 2010 en www.ine.gob.mx/sistemas/plaguicidas.
- 19) Kogan, M; Pérez, A. 2001. Herbicidas Fundamentos, fisiología y Bioquímica del Modo de Acción .Facultad de Agronomía e Ingeniería forestal. Universidad Católica de Chile. 321 pag.
- 20) Labrada, R ; Caseley .JC ; Parker .C 1996 Manejo de Malezas para Países en Desarrollo (Estudio FAO producción y protección vegetal . Cap .10 Herbicidas Organización de la Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación Roma Italia.
- 21) Lewis, S et al 2006 Pesticides in the Lower Burdekin and Dan River catchments 2005 – 2007 ACTFR Report # 07/05 for the Burdekin day tropics NRM Australiam Centre for Tropical Freshwater Research, James Cook University Tounsville Australia. Consultado en www.nqdrytropics.com.au.

- 22) Lima, L .M et al 2007 . Retencao do Dimetoato e sua Relacao com Ph e teores de Argila e Materia Organica lós Sedimentos de Zona nao Saturada de uma Microbacia no Nordeste Paraemse. Acta Amasonica vol 37 (2) pag 187 - 194 Lima PERU.
- 23) Lourencetti, C et al . 2005 Avaliacao do Potencial de Contaminacao de Aguas Subterraneas por Pesticidas. Comparación entre Métodos de Previso de Lixiviación. Pesticidas ecotoxicoe meio ambiente v 15 pag 1 –14 J Jan / dez Curitiba Brasil. Consultado em www.scielo.br.
- 24) Lourival CP; Cerdeira, A.L. 2007. Modelagem da Biocentricacao de Herbicidas em Plantas Trabalho. Adsorcao de herbicidas por caña de Acucar. EMBRAPA Meio Ambiente Jaguariuna SP Brasil.
- 25) Monquero,PA .et al. 2008 Lixiviacion de Clomazone + Ametrina, Diuron + Hexazinona e Isoxaflutole en dois tipos de Solo. Planta Daninha MG v 26 n 3 pag 685 – 691 SP Brasil.
- 26) Monquero, PA et al. 2008 Potencial de Lixiviacion de Herbicidas no Solo Submetidos a diferentes simulaciones de Precipitação Planta Daninha v26 n2 pag 403 – 409 SP Brasil. Consultado em WWW.sbmac.org.
- 27) Morell, I, C.L 1998 Plaguicidas. Aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos. Leccion 22 Los Plaguicidas en el Medio Ambiente. Universidad Jaume I de Castello.[www.agua.uji.es/ Pdf/lecciónHQ22](http://www.agua.uji.es/Pdf/lecciónHQ22).
- 28) Organización Naciones Unidas ONU 2009 .Anexo 9 Guia de los Peligros para El Médio Ambiente Acuático www.ciproquin.org.co/descargasv /13 anexo 9 - SP.pdf.
- 29) Pankhurst, C.E 2006. Effects of Pesticides used in Sugarcane Cropping Systems on Soil Organisms and Biological Functions Associated with Soil health. A report prepared for the Sugar Yield Decline Joint Venture pag 239 South Autralia. Consultado en www.maxwell.sci.com.
- 30) Queiroz, S.C N et al 2005 Isotermas de Adsorcao e Deeorcao do Hexazinona en Latossolo Vermelho Distrófico. Tercer Congreso Virtual Iberoamericano sobre Gestion de Calidad en Laboratórios EMBRAPA meio Ambiente Jaguariuna SP Brasil.
- 31) Ramírez, D .W et al 2005 Surfactantes Asociados a Herbicidas .Efectos sobre Organismos acuáticos Orinoquia .año volumen 9, numero 002 Universidad de los Llanos Villavicencio, Colombia pp. 45 – 59.consultado en www.redalyc.usemex.mx/.

- 32) Rios,R.F. 2010 .Comportamiento Ambiental de Tensioactivos Comerciales Anionicos y no Ionicos Tesis .Facultad de Ciencias .Departamento De Ingeniería Química . Universidad Granada, España. 242 Pag. Consultado en www.research.gate.net.
- 33) Salager , J.L ; Fernández ,A .2004 Surfactantes I Generalidades II Materias Primas . Cuaderno Firp s 301 – PP Modulo de enseñanza en Fenómenos Interfaciales .Universidad de Los Andes Escuela de Ingeniería Química Mérida Venezuela 23 Pag. Consultado en www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos 301.
- 34) Salager ,J.L 2002 Surfactantes Tipos y Usos Cuaderno Firp s 300 – A Modulo de enseñanza en Fenómenos Interfaciales ,Laboratorio de formulación ,Interfases ,Reología y Procesos .Universidad de Los Andes Escuela de Ingeniería Química Mérida Venezuela 53 Pag www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos 300.
- 35) Tadeo, J.L; et al .1997 Persistencia ,movilidad y predicción del comportamiento en el suelo de diferentes herbicidas. Centro de investigación :Usos sostenible del medio natural SGIT.INIA España .7 pag consultado en www.inia.es/gcontrei.
- 36) WSSA 2007 Herbicide Hanbook novena edición Lawrence,KS USA 458 pag
- 37) Zingoni, M.2009. Hoja de Datos de Seguridad (Nonil Fenol Etoxilado 50 % EC ISK Argentina Branch. Consultado en www.iedys.com ar/data/Hoja de seguridad 404 pdf.