

XXIV° Congreso Nacional del Agua 2013

San Juan, 14 al 18 de Octubre de 2013

MODELACIÓN Y MEDICIÓN DE CONTAMINANTES DE ORIGEN AGROPECUARIO EN SUELOS AGRÍCOLAS DE LA PROVINCIA DE CÓRDOBA.

Reyna, Teresa¹; Linares, Jorge¹; Reyna, Santiago¹; Lábaque, María¹; Riha, César¹; Murialdo, Raquel¹ y Pesci, Hugo¹

¹ Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Universidad Nacional de Córdoba Av. Vélez Sarsfield 1611. Córdoba.

Te: 0351-4692737. teresamaria.reyna@gmail.com

RESUMEN

En los últimos años se ha comenzado a prestar atención a los procesos de contaminación de aguas subterráneas y suelos ligados a la utilización de fertilizantes, particularmente los nitratos, en las prácticas agrícolas. Se tiene información relativa a su presencia en los acuíferos pero no se conocen acabadamente los mecanismos de migración e interacción en el medio no saturado. Esta carencia es más patente en el caso de los plaguicidas, sustancias químicamente más complejas. El carácter contaminante de los plaguicidas depende de sus propiedades tóxicas las cuales están definidas a su vez por la concentración en que éstos se encuentren en un momento dado en el ambiente y de la sensibilidad de los organismos vivos afectados (Barriuso, 2000).

Sin duda, la escasez de conocimientos sobre contenidos de plaguicidas en suelos agrícolas y en los cuerpos de agua luego de su aplicación es debida a la extraordinaria dificultad para la identificación y cuantificación de estos compuestos y de los productos de degradación originados a lo largo de su tránsito por la zona no saturada.

Por otra parte y en respuesta a la necesidad de incrementar el conocimiento del medio se ha incrementado el uso de diferentes modelos numéricos como herramientas imprescindibles en la obtención de aproximaciones al comportamiento del movimiento del agua en el suelo y el transporte de solutos (Atrazina y Acetoclor) en la zona no saturada para lo cual es necesario incrementar los estudios de campo. Para ello es necesario obtener datos de campos los cuales se pueden adquirir con sensores de capacitancia que sirven para la medición del contenido de humedad pero requieren de una calibración previa y son utilizados para la validación de los parámetros de los modelos numéricos.

La aplicación de técnicas de modelación inversa para calibrar los parámetros de las funciones hidráulicas y de la ecuación de transporte de contaminantes es una herramienta imprescindible cuando se cuenta con valores medidos en campo y datos de laboratorio. Además es necesario realizar el contraste de los resultados de las modelaciones numéricas con los resultados obtenidos de campo en diferentes profundidades del terreno.

Palabras claves: transporte de contaminantes, suelos agrícolas, atrazina, sensores de capacitancia

INTRODUCCIÓN

Desde el inicio del movimiento agrícola conocido como revolución verde, a principios de la Segunda Guerra Mundial, se ha podido presenciar el desarrollo de una agricultura que más que convencional, como se suele denominar, se podría llamar industrializada. Esto último responde fundamentalmente al empleo de abonos químicos y pesticidas, a la producción de nuevas variedades de aspecto más atractivo y a la progresiva mecanización de la forma de cultivo más practicada: el monocultivo. En las primeras fases del desarrollo de la agricultura convencional o industrializada se observaron incrementos mundiales registrados de las cosechas de cereales, leguminosas, oleaginosas, fibras y raíces, para los períodos 1929-1979. Posteriormente, se ha ido produciendo una disminución de los incrementos de la productividad, especialmente en aquellos países que más tempranamente adoptaron las técnicas de la revolución verde. (Romera, 2010)

La intensificación del uso de la tierra para producción agrícola y la utilización de productos agroquímicos (fertilizantes y plaguicidas) como práctica generalizada han transformado a esta actividad en una fuente importante de contaminación. Cuando los agroquímicos exceden los límites para los que fueron destinados, constituyen tanto una pérdida para el agrosistema como una fuente de contaminación para los sistemas adyacentes. El nivel de riesgo de contaminación de suelos y aguas resulta de la combinación de la carga contaminante y de la vulnerabilidad natural del ambiente a dicha contaminación (Reyna, et al., 2011). Con respecto a los plaguicidas la mayoría son compuestos que no se encuentran naturalmente en el ambiente y por lo tanto, concentraciones detectables indican contaminación (Chapman, 1992).

El movimiento de los plaguicidas en el ambiente es muy complejo e incluye transferencias que ocurren continuamente entre diferentes compartimentos medioambientales. Se debe tener en cuenta que, si bien, en algunos casos esta transferencia ocurre entre áreas muy cercanas entre sí, está comprobado que en otros casos el transporte de plaguicida ocurre a grandes distancias. Un ejemplo de ello lo constituye la amplia distribución en el mundo de DDT y la presencia de plaguicidas lejos de las áreas de uso (Díaz, 2007)

El carácter contaminante de los plaguicidas depende de sus propiedades tóxicas las cuales están definidas a su vez por la concentración en que éstos se encuentren en un momento dado en el ambiente y de la sensibilidad de los organismos vivos afectados (Barriuso, 2000). En los últimos tiempos, han surgido problemas ambientales, tales como contaminación de suelos y acuíferos, los cuales necesitan un estudio combinado de todas las áreas relacionadas con este tema, que permitan abordar el problema en forma integral.

El nivel de riesgo de contaminación de suelos y aguas resulta de la combinación de la carga contaminante y de la vulnerabilidad natural del ambiente a dicha contaminación.

En los últimos años la utilización de diferentes modelos numéricos, que aproximan el comportamiento del movimiento de agua en el suelo y el transporte de solutos en la zona no saturada es más frecuente. Los modelos conceptuales más utilizados en la zona no saturada para el movimiento del agua y transporte de solutos son las ecuaciones de Richards, y la ecuación Advección - Dispersión.

Unas de las principales dificultades que se encuentran para modelar los procesos de infiltración es conocer los parámetros de los suelos para lograr una adecuada representación de la realidad. Dado el problema de la heterogeneidad presente en el medio poroso la modelación del sistema agua-solutos-suelo-planta es más complicado. Por lo tanto obtener los parámetros que permiten ajustar el modelo lo más cercano a la realidad es lo que lleva la mayor parte de tiempo y dinero.

Diferentes métodos de medición para el contenido de humedad como los de capacitancia, reflectometría, geoelectrónicos (llamados dieléctricos) y neutrones se encuentran hoy en un amplio uso. La medición adecuada del contenido de agua en suelo resulta crítica para la estimación de los

balances de agua y energía, así como para comprender los procesos biológicos y químicos en todo el sistema suelo-planta (Robinson, et al., 2008) y (Vereecken, et al., 2008.).

Los sensores capacitivos Decagon (Decagon Devices Inc., Pullman, WA) ha tenido un relativo éxito en el mercado; sin embargo, sucesivos trabajos de evaluación y calibración en laboratorio (Blonquist, et al., 2005), (Jones, et al., 2005.), (Bogena, et al., 2007), (Bandaranayake, et al., 2007), (Sakaki, et al., 2008.), (Kizito, et al., 2008)) han mostrado una gran sensibilidad al tipo de suelo, tensión de alimentación y conductividad eléctrica del suelo.

HERBICIDAS

Los herbicidas son productos destinados para el control de malezas de determinado cultivo no deseadas por su impacto negativo en la producción y rendimientos, estos se encuentran dentro del grupo de productos fitosanitarios los cuales por definición de la Organización Mundial de la Salud (OMS) son todas aquellas sustancias o mezcla de sustancias, destinadas a prevenir la acción de controlar o destruir directamente malezas, insectos, hongos, ácaros, moluscos, bacterias, roedores y otras formas de vida animal o vegetal que puedan resultar perjudiciales tanto para la Salud Pública como para la Agricultura.

Por lo general todos los herbicidas que pertenecen a un mismo grupo genérico actúan de la misma manera, por ejemplo: al conocerse el efecto de la atrazina sobre una maleza (la mayoría de las malezas latifoliadas anuales y algunas gramíneas, como cola de zorro y pasto colorado) también se sabe cómo actúa la simazina, la ametrina y la prometrina, ya que todos estos productos pertenecen a la misma familia de las triazinas (Doll, 1982). No existe una única clasificación de herbicidas, ya que los mismos pueden ser agrupados según su naturaleza química, su mecanismo de acción, el momento de aplicación, etc. Cabe aclarar también que un mismo herbicida, puede ser englobado en diversas categorías de clasificación (CASAFE, 2012). No obstante se pueden dividir en (CASAFE, 2012):

- Selectivos: aquellos que controlan un objetivo, preservando el cultivo de interés económico.
- Totales: generalmente utilizados para limpieza de terrenos donde se controlan todas las especies existentes, sin discriminación.
- Residuales: persisten en el suelo controlando la nacencia de malezas provenientes de semillas de especies anuales, al impedir su germinación. Normalmente no son activos sobre especies perennes que rebrotan a partir de rizomas, bulbos o estolones
 - Pre-emergentes: son herbicidas que se aplican antes de la nacencia del cultivo.
 - Post-emergentes: son herbicidas que se aplican después de la nacencia del cultivo.
 - Sistémicos: se aplican sobre la planta, pero actúan a distancia, al ser trasladado hasta raíz mediante el floema.
- De contacto: se aplican sobre la planta actuando localmente en la superficie, sin necesidad de ser trasladado.

MECANISMOS DE ACCIÓN DE LOS HERBICIDAS

Una característica en común que pueden tener los herbicidas es que actúan sobre procesos fisiológicos de los vegetales, siendo su toxicidad, en algunos casos, sobre otras especies muy baja. La forma más útil de clasificación de los herbicidas es según su modo de acción (Duke & Dayan,

2001) y (Schmidt, 2005.). El modo de acción es la secuencia de eventos que ocurren desde la absorción del herbicida hasta la muerte de la planta. Los herbicidas con el mismo modo de acción tienen el mismo comportamiento de absorción y transporte y producen síntomas similares en las plantas tratadas (Gunsolus y Curran, 1996). Además la clasificación de los herbicidas según su modo de acción permite predecir, en forma general, su espectro de control de maleza, época de aplicación, selectividad a cultivos y persistencia en el suelo (Ashton y Crafts, 1981). Existen cuatro tipos de herbicidas:

- Inhibidores de la fotosíntesis
- Inhibidores de la síntesis de aminoácidos
- Reguladores del crecimiento vegetal
- Herbicidas con otros mecanismos de acción

DINÁMICA DE LOS PLAGUICIDAS

La movilidad de los plaguicidas depende de sus propiedades físicas y químicas en el medio, tales como volatilidad, solubilidad, persistencia y la adsorción en el suelo. La concentración de herbicida en el suelo a lo largo del tiempo - persistencia o residualidad depende de las características propias de la molécula (acidez o alcalinidad de la molécula, solubilidad en agua, presión de vapor) y su interacción con las características del suelo (composición de la fracción arcilla, pH, capacidad de intercambio catiónico, área superficial, contenido de materia orgánica) y de los factores ambientales (temperatura, humedad), conformando una serie de procesos de disipación: volatilización, descomposición fotoquímica o química, escurrimiento superficial, degradación química, descomposición microbiana, lixiviación y adsorción. (Díaz, 2007).

Si bien existen propiedades específicas que determinan la movilidad de un herbicida en el suelo (Goss, 1992) y (Hornsby, 1992) demostraron que el coeficiente de partición en carbono orgánico (Koc) y la vida media de los plaguicidas ($T_{1/2}$) pueden utilizarse para comparar sus potenciales de lixiviar a través de la matriz del suelo. Estableciendo que la materia orgánica del suelo es la característica edáfica que más influye sobre el movimiento de los herbicidas. La presencia de capas con materia orgánica produce “atenuación” del flujo del herbicida protegiendo al acuífero de la contaminación.

Por lo tanto para la determinación de la capacidad de infiltración de un herbicida es necesario tener en cuenta: 1) profundidad del acuífero saturado combinado con la dirección predominante del flujo de agua, 2) permeabilidad de los estratos geológicos y de suelo, 3) contenido de materia orgánica del suelo, y 4) Koc y $T_{1/2}$ del plaguicida (Bedmar, et al., 2004).

MATERIALES Y MÉTODOS

Unas de las principales dificultades que se encuentran para modelar los procesos de infiltración es conocer los parámetros de los suelos para lograr una adecuada representación de la realidad. Dado el problema de la heterogeneidad presente en el medio poroso la modelación del sistema agua-solutos-suelo-planta es más complicado. Por lo tanto obtener los parámetros que

permiten ajustar el modelo lo más cercano a la realidad es lo que lleva la mayor parte de tiempo y dinero.

Diferentes métodos de medición para el contenido de humedad como los de capacitancia, reflectometría, geo-eléctricos (llamados dieléctricos) y neutrones se encuentran hoy en un amplio uso. La medición adecuada del contenido de agua en suelo resulta crítica para la estimación de los balances de agua y energía, así como para comprender los procesos biológicos y químicos en todo el sistema suelo-planta (Robinson, et al., 2008) y (Vereecken, et al., 2008.).

Dentro de esta variedad de métodos de medición se trabajó con diferentes métodos de medición de humedad en campo, sensores de capacitancia y neutrones.

Con respecto a las mediciones de los contaminantes en suelos se tomaron muestras bajo condiciones de labranza cero en una parcela de 10 hectáreas dentro de los terrenos experimentales de INTA Manfredi, en la provincia de Córdoba - Argentina. La prueba se llevó a cabo bajo el sistema de riego centralizado o pivote central, lo que aseguró el riego uniforme sobre los cultivos.

Durante el desarrollo del experimento se hicieron 6 muestreos de tipo simple aleatorio sistemático y en profundidad: a los 5, a los 40 y a los 90 cm con barreno manual (IRAM 29481-1, 2 y 4 y ASTM Standards on Environmental Sampling, 1995). Las muestras se tomaron previo a la aplicación de la Atrazina (concentración de 2 lts/Ha) a los 7, 15, 30, 60, 90 días de dicha aplicación. Por otra parte se determinaron las características edafológicas del suelo estudiado. El suelo del lote sobre el que se realizaron los ensayos fue caracterizado en sus propiedades físicas y químicas en laboratorio, Fósforo Extractable (método Bray y Kurtz), Nitrógeno de Nitratos (método Fenildisulfónico), Nitrógeno Total (método Kjeldahl), Materia Orgánica (método Walkley & Black), Cond. Eléctrica (método relación suelo/agua: 2,5 x 5).

Para la determinación de Atrazina se utilizó un cromatógrafo líquido (HPLC) Alliance 2695 (WATERS), con un detector de espectrometría de masas triple cuádruplo (qQq) Quattro Ultima Pt (Micromass). Las muestras fueron analizadas por Electrospray a presión atmosférica en modo positivo y negativo (API ESI +/-). Se utilizó una columna C18 de 100x2.1 mm Hypersil Gold (Thermo). Un sistema de gradiente entre agua (20 mM de formiato de amonio) y metanol. Las muestras fueron extraídas con una mezcla de agua/acetonitrilo y ácido fórmico e inyectadas en el HPLC/MS/MS. Se analizaron por monitoreo de reacción múltiple (MRM) utilizando los siguientes iones específicos: Plaguicida Ion padre Iones hijos Atrazina 216 174 (ion de cuantificación) 96 (ion de confirmación). Los patrones usados fueron Atrazina Supelco (49085). Las cuantificaciones se hicieron por el método de estándar externo y las curvas fueron preparadas en extracto de matriz.

Con respecto a las modelaciones computacionales se seleccionó el programa HYDRUS. A continuación se desarrollan los diferentes tópicos y los resultados obtenidos.

REFLECTOMETRÍA EN EL DOMINIO DE LAS FRECUENCIAS (FDR)

El FDR también es conocido como sonda de capacitancia. Los electrodos y el suelo adyacente forman un condensador cuya capacidad es función de la constante dieléctrica del suelo. Ésta se relaciona empíricamente con el contenido volumétrico de agua. Un oscilador de alta frecuencia (>150 MHz) opera con el suelo (dieléctrica) formando parte de un capacitor ideal, como se muestra en la ecuación 1:

$$C = K * \epsilon_0 * A / s$$

Ec. 1

La constante dieléctrica (K) se relaciona con la capacitancia (C) a través de la relación del área total del electrodo (A) y el espaciamiento de los electrodos (s), siendo (ϵ_0), la permeabilidad del espacio libre.

Un sensor de capacitancia requiere de una calibración de la sonda para cada suelo y horizonte para obtener una medida óptima de la humedad volumétrica. El volumen de suelo medido no es dependiente del tipo de suelo o del contenido de agua y se aproxima a un cilindro 10 cm de alto con un diámetro de cerca de 25 cm, asumiendo que no hay espacios con aire (García P., 2008).

PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICA DE LOS SUELOS

Todas las propiedades físicas químicas de los suelos reposan en la fracción coloidal de los mismos, es decir, las partículas de tamaño inferior a un micrón (0,001 mm). Esta fracción está en contacto y en equilibrio con la fase líquida, que es el agua del suelo. Para este tipo de partículas existen otro tipo fuerzas que ejercen una acción importantísima sobre estas diferentes a las que actúan en partículas de mayor tamaño.

Esto es debido a que en estos granos, la relación de área a volumen alcanza valores de consideración y fuerzas electromagnéticas desarrolladas en la superficies de los compuestos minerales toman significación (Rico, 2005).

Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC):

Esta propiedad vincula las partículas de arcilla y limo de la fracción mineral y la fracción coloidal de la materia orgánica. En los suelos existen partículas que se pueden comportar como ácidos o como bases (generando carga positiva o negativa) y dependiendo de las características de pH del suelo, por lo que la capacidad de intercambio catiónico crece con el grado de acidez del suelo, es decir es mayor si el pH del suelo es menor que 7. Igualmente la capacidad de intercambio también crece con la velocidad y concentración de la solución circundante en el suelo (Rico, 2005).

Las condiciones de oxidación-reducción del suelo son de gran importancia para procesos de meteorización, formación de diversos suelos y procesos biológicos, también están relacionadas con la disponibilidad de ciertos elementos nutritivos.

En el suelo existe un equilibrio entre los agentes oxidantes y reductores. La materia orgánica se encuentra reducida y tiende a oxidarse, es reductora, ya que al oxidarse tiene que reducir a otro de los materiales del suelo. Por el contrario el oxígeno es oxidante. Por otra parte hay muchos elementos químicos que funcionan con valencias variables, pudiendo oxidarse o reducirse según el ambiente que predomine. Los procesos de oxidación reducción envuelven a elementos que pueden actuar con diferentes valencias y entre ellos tenemos: Fe, Mn, S, N. (Linares, 2012).

HYDRUS 1D

Para la modelación de contaminantes se eligió al programa HYDRUS. HYDRUS, es un programa para simular flujo unidimensional, transporte de un sólo soluto y movimiento de calor, en un medio variablemente saturado Las ecuaciones de flujo y transporte de solutos se resuelven por el método de elementos finitos de Galerkin, el esquema temporal mediante la aproximación de Crank Nicholson. En la versión HYDRU-2D el software permite resolver el transporte en un espacio

bidimensional (2D-el nivel estándar, que se corresponde con el ex HYDRUS-2D con MeshGen-2D) también se encuentra la versión para la resolución en 3D para geometrías tridimensionales hexaédricas - 3D-Lite) o geometrías más complejas (es decir, 2D-estándar para uso general en dos dimensiones, geometrías 3D estándar para los problemas que se pueden definir utilizando el general bidimensional de base y una tercera dimensión en capas). Estas versiones modelan el flujo del agua usando la ecuación de Richards, y los solutos y el movimiento de calor usando ecuaciones de transporte convección y dispersión. El programa permite histéresis tanto en la retención suelo-agua como en las funciones de conductividad hidráulica. Permite escalar la funciones hidráulicas de suelo no saturado para tener en cuenta los cambios continuos en las propiedades hidráulicas. Además, considera condiciones alternativas de drenaje de bordes. Los antecedentes de este programa son el código de WORM (Van Genuchten, 1987), versiones anteriores de HYDRUS, SWM_II (Vogel, 1987) y SWMS_2D (Simunek, et al., 1994).

TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

La ecuación unidimensional de transporte de solutos en un medio no saturado, la cual es similar a la de medio saturado, se escribe como se muestra en la ecuación 2:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial z} + D_H \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\rho}{n} \frac{\partial S_i}{\partial t} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde el primer, segundo y tercer término se refieren a la advección, dispersión y adsorción respectivamente; v es la velocidad lineal, D_H es el coeficiente de dispersión, C es la concentración del contaminante, z es la distancia a lo largo de la dirección del flujo, S_i es la concentración del contaminante adsorbido, ρ es la densidad volumétrica y n es la porosidad.

Para modelar la concentración de una sustancia contaminante sometida a procesos de adsorción se utilizó la ecuación de transporte advectivo-difusivo en una dimensión expresada mediante la ecuación 3.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{R} \frac{\partial C}{\partial z} \left(-v + D_H \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad \text{Ec. 3}$$

Donde D_H es el coeficiente de dispersión, C es la concentración del contaminante.

La variación del soluto es difícil de conocer por lo cual para poder resolver la ecuación se pueden considerar diferentes isotermas. Dentro de las isotermas de variación que se pueden considerar se encuentra la lineal como la presentada por Juri et al. (1991), de segundo orden, Langmuir, Freundlich o exponencial (Marsily, 1986).

Si suponemos que la concentración del soluto en las fases sólida y líquida está relacionada por una isoterma de adsorción lineal, el factor de retardo R toma la siguiente expresión (ecuación 3):

$$R = \left(1 + \frac{\rho K_D}{\theta} \right) \quad \text{Ec. 3}$$

Donde ρ es la densidad volumétrica y θ es el contenido de humedad volumétrico y K_D el coeficiente de distribución o de adsorción que caracteriza a la isoterma lineal

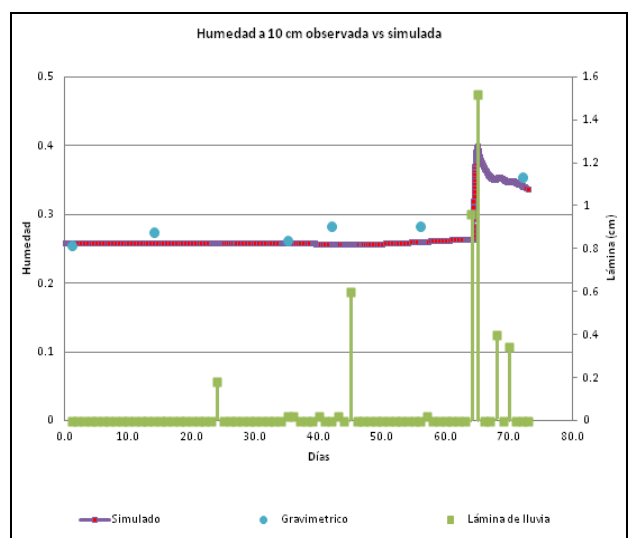
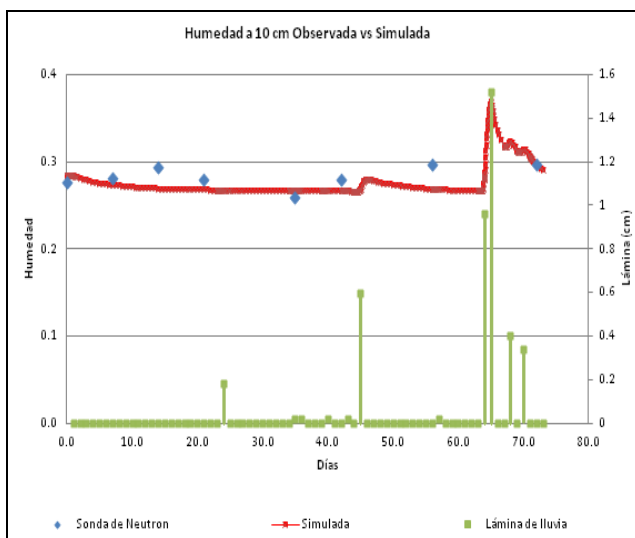
Simulando la variación del contenido de humedad para los datos optimizados obtenidos por los métodos de medición de neutrones y gravimétricos, se observa en las Figura 1 y 2 que para la profundidad de 10 cm u horizonte A, la evolución en el tiempo de las medidas experimentales y de

los valores simulados siguió una misma pauta, con pequeñas diferencias entre ellos ajustándose mejor a los datos de la sonda de neutrones.

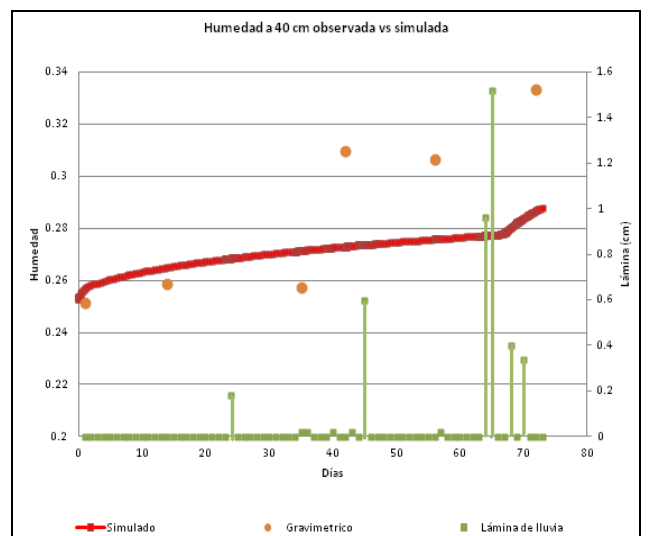
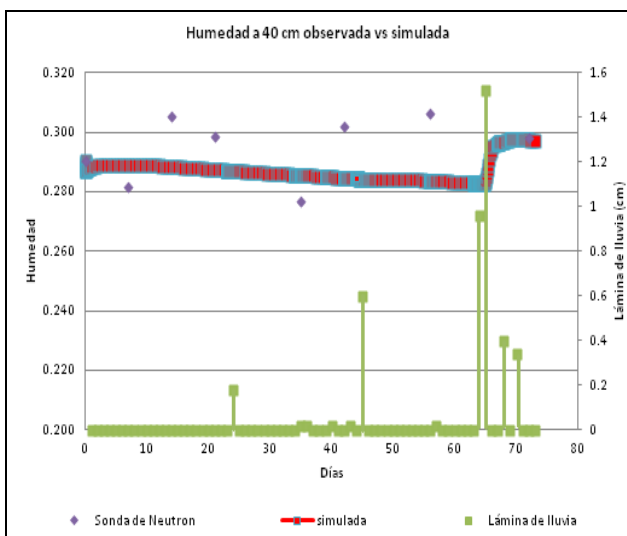
En cuanto a la evolución de los contenidos de agua observados y simulados a 40 y 90 cm de profundidad muestran un comportamiento muy distinto, observándose un incremento en el contenido de agua de simulación desde el día 65 debido a la lluvia de 1.52 cm ocurrida el día 22 de Septiembre del 2010.

De las modelaciones realizadas y contrastadas con los datos obtenidos de campo se puede observar que los parámetros de la ecuación de VG-M correspondientes a los horizontes AC y C, ajustados mediante modelación inversa no han proporcionado buenos resultados.

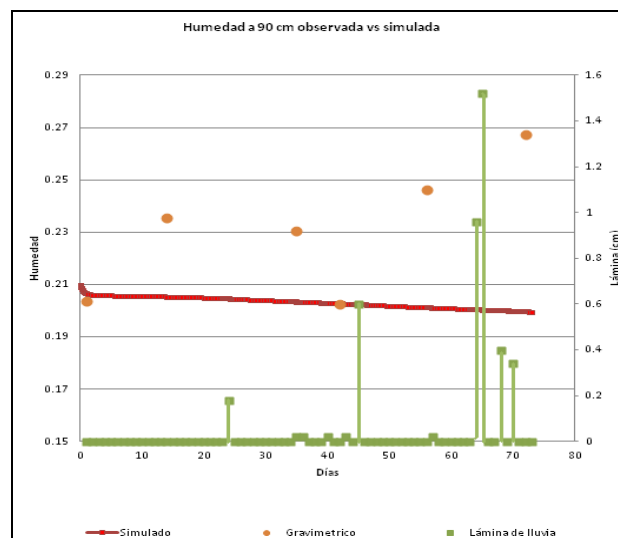
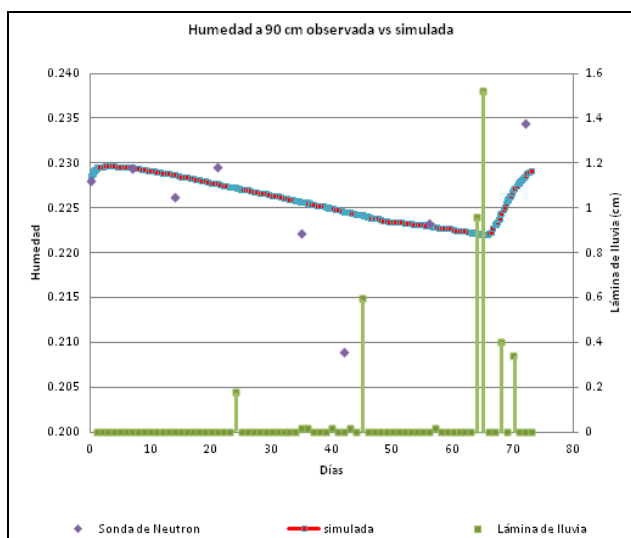
Algunas de las causas se debe a que sólo se dispuso de medidas experimentales del contenido de agua para realizar la calibración, mientras que si se dispone de mediciones de valores de contenido y potencial esto mejoraría los resultados de la calibración (Arbat, et al., 2005).



Figuras 1 y 2 Der. Simulación directa con los parámetros optimizados a 10 cm y lámina de lluvia para la sonda de neutrones. Izq. Simulación directa con los parámetros optimizados a 10 cm y lámina de lluvia para los datos del método gravimétrico.



Figuras 3 y 4 Simulación directa con los parámetros optimizados a 40 cm y lámina de lluvia para la sonda de neutrones. Simulación directa con los parámetros optimizados a 40 cm y lámina de lluvia para los datos del método gravimétrico



Figuras 5 y 6. Simulación directa con los parámetros optimizados a 90 cm y lámina de lluvia para la sonda de neutrones Simulación directa con los parámetros optimizados a 90 cm y lámina de lluvia para los datos del método gravimétrico

Para la obtención de los parámetros de la ecuación de transporte de la atrazina se plantearon dos escenarios para obtener los valores optimizados, uno de ellos fue tomando los parámetros del suelo obtenido a partir de la modelación inversa con los datos observados del sensor de neutrones y el segundo escenario es considerando los parámetros optimizados obtenidos del método gravimétrico. Tanto los datos de condición inicial, de borde y meteorológicos son modificados para las fechas del 21 de diciembre del 2010 al 25 de mayo del 2011, obteniéndose los siguientes resultados

Tabla 1. Valores obtenidos de la modelación inversa del escenario uno

Horizonte	Kd (L/Kg)	S.E. Coef
A	0.41	0.0191
AC	0.61	0.0277

Tabla 2. Valores obtenidos de la modelación inversa del escenario dos

Horizonte	Kd (L/Kg)	S.E. Coef
	0.1647	0.015
AC	0.2026	0.24

De la tabla 1 se observa que el valor del coeficiente de adsorción Kd del horizonte A y AC se encuentra dentro de los rangos publicados en la literatura, dentro de los valores de Kd estimados estos fueron los que mejor ajuste tuvieron con los datos obtenidos y están dentro los valores obtenidos de referencia 0,2-2 L*kg⁻¹ y son aproximados a los determinados para los suelos de Córdoba (Hang y Sereno, 2002.), aunque menores a los calculados mediante la ecuación de regresión propuesta por (Weber, et al., 2004.)(ecuación 4):

$$Kd = 4,1 + 0,43 * \%MO + 0,09 * \%Arcillas (<2\mu m) - 0,81 * pH(agua 1:1) \quad \text{Ec. 4}$$

Donde MO es el contenido de materia orgánica. La aplicabilidad de la ecuación fue verificada para los suelos de Córdoba con datos de 19 suelos cuyos Kd y propiedades habían sido

previamente determinadas (Hang & Sereno, 2002.). Los valores de Kd según las características de cada horizonte se presentan Tabla 3.

Tabla 3. Valores de Kd obtenidos de la ecuación de Weber

Horizontes	Kd (L/Kg)
A	1.2109852
AC	-0.6709456
C	-1.370637

Los valores obtenidos en negativo son considerados como 0. De la

Tabla 2 los coeficientes kd obtenidos para los horizontes estos se encuentran por debajo a los obtenidos por la calibración con parámetros de la sonda. Los valores obtenidos de dispersión longitudinal presentan un intervalo de error muy amplio lo cual lo hacen muy poco exactos para considerarlos. No obstante valor obtenido para el ajuste de cada uno de los datos observados vs los simulados estimados por medio del error medio cuadrático R^2 es de 0.9278 y 0.8772 el cual representa un buen ajuste del modelo de neutrones a los datos observados pero para el modelo gravimétrico no es muy bueno. Algunas de las causas que pueden modificar este coeficiente es la afectación por el % de materia orgánica y el pH, causando que para mayores pH y menor contenido de materia orgánica el coeficiente de adsorción disminuya.

COMENTARIOS

El movimiento del agua en el suelo es el principal mecanismo para la transferencia de contaminantes a las aguas superficiales y subterráneas (Leeds-Harrison, 1995). La física del agua en el suelo y el movimiento de solutos pueden utilizarse para determinar el comportamiento de estos materiales. El movimiento de solutos a través de la zona no saturada, vadosa, es particularmente importante en lo referente a la contaminación ambiental y agronómica (Costa, 1994). El transporte de solutos está afectado por procesos químicos y físicos de no-equilibrio. El no-equilibrio químico está dado por una cinética de adsorción ya que coexisten sitios de adsorción instantánea (equilibrio) y sitios de adsorción en función del tiempo (no-equilibrio) (Cameron & Klute, 1977).

La concentración de plaguicidas en diferentes matrices ambientales se estima en base a muestreos basados en métodos estadísticos. En general, debido a la gran variabilidad espacial de las concentraciones de los distintos plaguicidas en el medio, los valores obtenidos en un muestreo sólo son una aproximación a la realidad. Por lo tanto, el mayor o menor grado de certeza en la obtención de los datos colectados y su interpretación depende en gran medida de un adecuado muestreo, de la recolección de la muestra y de la preservación de éstas.

Con relación a la aplicación de herbicidas la pulverización debería ser realizada bajo el concepto de aplicación de plaguicidas, definido como “el empleo de todos los conocimientos científicos necesarios para que un determinado fitoterápico llegue al blanco en cantidad suficiente para cumplir su cometido sin provocar contaminación ni derivas (Massaro, 2008). Esta exigencia implica trabajar con un enfoque sistémico, que contemple el análisis y la interacción de múltiples variables. Una interpretación integrada del proceso de aplicación de plaguicidas permite la adecuada preparación de los pulverizadores para realizar una tarea exitosa (Massaro, 2009).

Las gotas pequeñas producen muy buena cobertura y se adhieren bien a superficies que son difíciles de mojar, como las hojas cerosas de gramíneas, pero están expuestas a la deriva (arrastre) y se evaporan rápidamente, especialmente a baja humedad relativa. Las gotas mayores tienden a

rebotar y desprenderse de superficies "difíciles de mojar", pero, en este caso la deriva y la evaporación son un problema menor. Las gotas menores de 100 µm de diámetro caen con relativa lentitud y, por lo tanto, son arrastradas por el viento y pueden causar daños severos a los cultivos susceptibles adyacentes y a la vegetación no objeto de la aplicación. No existe un tamaño de gota ideal para controlar las malezas en el campo, ya que diferentes especies varían en las características de tamaño, hábitos, ángulo de la hoja, superficie foliar y en su posición en la copa. Para lograr una buena cobertura de estos objetivos diversos es mejor un amplio rango o espectro de tamaños de gotas y la correcta selección de las boquillas de aspersión generalmente cumple este requisito (Markwell, et al., 2005).

De acuerdo con los resultados obtenidos, la simulación numérica resulta una herramienta válida para el estudio del movimiento del flujo y el transporte de sustancias contaminantes en la ZNS. En este sentido, el modelado ha permitido interpretar los resultados experimentales y establecer algunos comportamientos con respecto al flujo y el transporte de contaminantes por la columna de suelo simulada.

En Atrazina se detectó un pico de concentración en todas las profundidades a los siete días después de la aplicación del herbicida al suelo Ilustración 9 112 Dado que no se registró ningún pico similar dentro de las modelaciones se puede considerar la mayor parte del flujo de agua que produjo el transporte de Atrazina haya sido por los macro poros del suelo o presencia de trazas de los cultivos anteriores. Si bien (Bedmar, et al., 2004), trabajando en columnas con un suelo similar disturbado, encontraron que había un retardo superior a 4 volúmenes de poros en la aparición del pico de concentración, estos datos muestran que la presencia de macro poros puede incrementar las pérdidas de Atrazina hacia el acuífero

Sin embargo, una limitada disponibilidad de datos obtenidos de estudios a campo representa la principal limitante para evaluar la validez de estos modelos, a fin de que puedan utilizarse con confianza para los propósitos para los que fueron creados.

A fin de minimizar el daño ambiental que produce la aplicación de los herbicidas su aplicación debe realizarse teniendo en cuenta, estrictamente, las condiciones de las plantas, el suelo y el ambiente, así como las dosis y los procedimientos de uso adecuados no siendo esto suficiente.

Finalmente y en relación a los mismos es importante destacar que en Argentina no existen valores de referencia sobre las concentraciones de pesticidas ni las profundidades que implica la contaminación del suelo, ni en los metabolitos o productos químicos o microbianos degradación.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece especialmente a todo el personal del INTA Manfredi por la colaboración prestada para el desarrollo de este trabajo y permitírnos la extracción de muestras y colocación de instrumental.

BIBLIOGRAFIA

- Arbat, G., Puig, J., Barragán, J., Bonany, J., Ramírez de Cartagena, F.** (2005). Modelación directa e inversa de La dinámica del agua en una plantación de manzanos regada por micro aspersión.
- Bandaranayake, W. M., Parsons, L. R., Borhan, M. S., Holeton, J. D.** (2007). Performance of a capacitance-type soil water probe in a well drained sandy soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 71, 993-1002.
- Barriuso, E.** (2000). Contaminaciones con plaguicidas utilizados en la agricultura. XVII Congreso argentino de la Ciencia del suelo.

- Bedmar, F., Costa, J. L., Suero, E., Jiménez, D.** (2004). Transport of atrazine and metribuzin in three soils of the humid pampas of Argentina. *Weed Technology*, 18, 1-8.
- Blonquist, J. M., Jones, S. B., Robinson, D. A.** (2005). Standardizing characterization of electromagnetic water content sensors: Part 2. *Vadose Zone J.*, 4 (2), 1059-1069.
- Bogena, H. R., Huisman, J. A., Oberdorster, C., Vereecken, H.** (2007). Evaluation of a low-cost soil water content sensor for wireless network applications. *Journal Hydrol.*, 344, 32-42.
- CASAFE.** (2012). Herbicidas. Recuperado el 31 de 10 de 2012, <http://www.casafe.org.ar/pdf/Herbicidas.pdf>
- Chapman, D.** (1992). *Water Quality Assessments*. London: Chapman & Hall Ltd.
- Díaz T, M. V.** (2007). Estudios del sistema suelo-surfactante plaguicida en los procesos de adsorción y desorción de atrazina, MBT y clorpirifos. Santiago de Chile: Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y farmaceuticas.
- Doll, J.** (1982). *Los herbicidas: modo de actuar y síntomas de toxicidad*. Cali, Colombia: Centro internacional de agricultura tropical (CIAT).
- García P., M.** (2008). Manejo del riego: uso de instrumentos de medición de agua del suelo y del estado hídrico de los cultivos, presentación de casos de estudio incluso en riego deficitario . Jornadas sobre "Ambiente y Riegos: Modernización y Ambientalidad", 6-8.
- Goss, D.** (1992). Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. *Weed Technology* , 6, 701-708.
- Hornsby, A.** (1992). Site-specific pesticide recommendations: the final step in environmental impact prevention. *Weed Technology*, 6, 736-742.
- Jones, S. B., Blonquist, J. M., Robinson, D. A., Rasmussen, V. P., & Or, D.** (2005.). Standardizing characterization of electromagnetic water content part I. Methodology, *Vadose Zone Journal*, 4, 1048-1058.
- Jury, W. A., Gardner, W.R. & Gardner, W.H.** (1991). *Soil physics*. 5th ed. John Wiley & Sons, New York.
- Kizito, F., Campbell, C. S., Cobos, D. R., Teare, B. L., Carter, B., & Hopmans, J. W.** (2008). Frequency, electrical conductivity and temperature analysis of a low-cost capacitance soil moisture sensor. *J. of Hydrology* , 352, 367-378.
- Linares, J.** (2012). Aplicación de un Modelo Unidimensional para Flujo en Suelos Saturados y no Saturados y Transporte de Herbicidas. Aplicación en Zona Centro de la Provincia de Córdoba. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Córdoba.
- Markwell, J., Namuth, D., & Hernández, I.** (2005). Library of Crop Technology Lessons Modules. Recuperado el 26 de 10 de 2012, de http://plantandsoil.unl.edu/croptechology2005/weed_science/?what=topicsD&info
- Marsily, G.** (1986). *Quantitative hydrogeology: Groundwater hydrology for engineers*. Academic Press. p 440. Orlando, Florida.
- Massaro, R.** (2008). Aplicación de plaguicidas con pulverización terrestre en trigo: condiciones operativas y aportes del desarrollo de la maquinaria. INTA EEA Oliveros. *Revista PMP Trigo* , 37, 70-75.
- Massaro, R.** (2009). Criterios para la aplicación de herbicidas en barbechos químicos. CREA Siembra directa , 71-78.
- Reyna, S., Reyna, T., Murialdo, R., Pesci, H., Lábaque, M., Durand, E., y otros.** (2011). Vulnerabilidad de suelos de producción agrícola con aplicaciones de agroquímicos. VII Congreso Argentino de Hidrogeología. Salta.
- Rico, J. B.** (2005). *Fundamentos de la mecánica de suelos* (Noriega ed.). México: Limusa.
- Robinson, D. A., Jones, S. B., Wraith, J. A., D, O., & Firedmena, S. P.** (2008). A review of advances in dielectric and previous terreelectrical conductivity measurements in soils using time domain reflectometry. *Vadose Zone J.* 2 , 444-475.
- Romera, M.** (2010). *Agricultura Ecologica*. Recuperado el 05 de Octubre de 2011, de http://www.infoagro.com: http://www.infoagro.com/agricultura_ecologica/agricultura_ecologica2.htm
- Sakaki, T., Limsuwat, A., Smits, K. M., & Illangasekare, T. H.** (2008.). Empirical two-point a-mixing model for calibrating the ECH2O EC-5 soil moisture sensor in sands. *Water Resour.* , 44.
- Simunek, J., Vogel, T., & van Genuchten, M. T.** (1994). *The SWMS-2D Code for Simulating Water Flow and Solute Transport in Two Dimensional Variably Saturated Media*. U.S. Salinity Laboratory, Riverside, California. U.S.A., 132.
- Van Genuchten, M.** (1987). A numerical model for water and solute movement in and below the root zone. U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, California.
- Vereecken, H., Huisman, J. A., Bogena, H., Vanderborght, J., Vrugt, J. A., & Hopmans, J. W.** (2008.). On the value of soil moisture measurements in vadose zone hydrology: a review. *Water Resour Res.*, 06, 44.
- www.decagon.com