



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS**

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE α , β y γ -CICLODEXTRINAS EN
LA DESORCIÓN DE LINDANO DE UN SUELO DE USO AGRÍCOLA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

P R E S E N T A

I. Q. BARTOLO BROCA PÉREZ

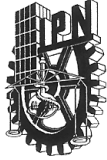
DIRECTOR DE TESIS

DRA. MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO CLEMENTE



México D.F.

Enero del 2009



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 12:00 horas del día 21 del mes de Diciembre del 2008 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E.S.I.Q.I.E. para examinar la tesis de titulada: “EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE α , β y γ -CICLODEXTRINAS EN LA DESORCIÓN DE LINDANO DE UN SUELO DE USO AGRÍCOLA”

Presentada por el alumno:

BROCA
Apellido paterno

PÉREZ
Apellido materno

BARTOLO
Nombre(s)

Con registro:

B	0	6	1	8	9	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

EL DIRECTOR DE TESIS
Ma. Elena Navarro C.
DRA. MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO
CLEMENTE

Juan Ramón Avendaño Gómez
DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

Tatiana Timoshina
DRA. TATIANA TIMOSHINA
LUKIANOVA

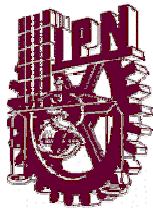
Mónica de la Luz Corea Téllez
DRA. MONICA DE LA LUZ COREA
TÉLLEZ

Jin-an Wang Yan
DR. JIN-AN WANG YAN

Refugio Rodríguez Vázquez
DRA. REFUGIO RODRÍGUEZ
VÁZQUEZ

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO
José Javier Castro Arellano
DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F., el día 9 del mes de Enero del 2009, el (la) que suscribe, I. Q. BARTOLO BROCA PÉREZ alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA** con número de registro B061890, adscrito a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de la DRA. MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO CLEMENTE y ceden los derechos del trabajo intitulado **“EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE α , β y δ -CICLODEXTRINAS EN LA DESORCIÓN DE LINDANO DE UN SUELO DE USO AGRÍCOLA”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos de Investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección mnavarroc@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Atentamente.

I.Q. Bartolo Broca Pérez



RESUMEN

En este trabajo se investigó la desorción de lindano de suelos mediante lavados con disoluciones acuosas de ciclodextrinas, sustancias capaces de formar complejos de inclusión con contaminantes hidrofóbicos. Los tipos de ciclodextrinas utilizadas fueron α , β , y γ , las cuales contienen en sus estructuras cíclicas 6, 7 y 8 unidades de α -D-glucopiranososa, respectivamente.

Para realizar este estudio se empleó un suelo de uso agrícola del municipio de Allende en el estado de Morelos. A partir del cual se generaron dos muestras: una denominada como “suelo real” que contenía la totalidad de la materia orgánica y la segunda muestra asignada como “suelo modelo” que se obtuvo por la calcinación de la materia orgánica.

En la primera parte de este trabajo se caracterizaron los suelos para observar las propiedades fisicoquímicas de las matrices sólidas y su influencia en los estudios de adsorción-desorción de lindano. En los estudios de caracterización se observó que los suelos eran principalmente arenosos.

Se realizó un estudio preliminar de solubilidad aparente de lindano en disoluciones acuosas en ciclodextrinas, en donde se pudo observar que la γ -ciclodextrina fue la sustancia que mejoró en 2.25 veces la solubilidad normal de lindano en agua.

Posteriormente, se estudió la adsorción del lindano en los suelos. En el suelo modelo, la cantidad de lindano adsorbida fue 1.2 veces mayor en comparación con el suelo real, evidenciándose el papel de la materia orgánica en el fenómeno de adsorción de este contaminante. El suelo real tenía un contenido de materia orgánica de 1.31 %p.



Los estudios de desorción de lindano se realizaron en los dos suelos mediante lavados con disoluciones acuosas de las diferentes ciclodextrinas en un sistema por lote, observándose que el suelo modelo permite una mejor desorción del contaminante comparado con el suelo real. Además, la γ -ciclodextrina resultó ser el aditivo que mejora en mayor proporción la solubilidad aparente del lindano en agua.

Finalmente se hicieron estudios para identificar y caracterizar los complejos de inclusión entre las ciclodextrinas y el lindano, empleándose la espectroscopia de infrarrojo y la espectrofotometría de fluorescencia, siendo esta última la que permitió obtener evidencias experimentales de la formación de un complejo de inclusión entre las ciclodextrinas y el lindano.



ABSTRACT

In this work the desorption of lindane from soils when washing them with cyclodextrin aqueous solutions was studied. Cyclodextrins are molecules capable of forming inclusion complexes with hydrophobic substances. In this process the contaminant molecule can enter into the cyclodextrin cavity. The types of cyclodextrins studied were α , β , and γ , which have 6, 7, and 8 α -D-glucopyranose units respectively.

The soil studied was obtained from Allende in the State of Morelos. Two samples were obtained from it: the first, called “real soil”, contained the whole amount of organic matter and the second one was named “model soil”, which was obtained from calcinating the organic matter.

As a first step, both soils were characterized in order to observe their physicochemical properties and their influence in adsorption-desorption studies. The results showed that both soils were principally sandy.

A preliminary study about the apparent lindane solubility in cyclodextrin aqueous solutions was made. This study showed that γ -cyclodextrin could improve lindane solubility 2.25 times than its normal solubility.

Lindane adsorption in the soils was also studied. In model soil, the adsorbed lindane amount was 1.2 times bigger than that in real soil, which had an organic matter content of 1.31 %w. This gave evidence of the paper played by the soil organic matter in adsorption-desorption studies.

Lindane desorption studies were performed in both soils when washing them with cyclodextrins aqueous solutions in a batch system. It could be observed that model soil



ABSTRACT



allowed a better contaminant desorption when compared to real soil. The γ -cyclodextrin was the additive that could improved in a bigger proportion lindane apparent solubility in water.

Finally, the inclusion complexes obtained, which were formed by cyclodextrins and lindane, were characterized using fluorescence and infrared espectrophotometries. Fluorescence spectrophotometry was the method that showed evidence of the formation of the inclusion complexes formed between lindane and cyclodextrins.



AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional por ser, afortunadamente mi casa de estudios.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas por permitirme desarrollar el proyecto de maestría de la mejor manera.

Al CONACYT por haberme otorgado el apoyo económico durante mi estancia de maestría.

También al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) por la beca dada.

Menciono también un agradecimiento especial a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE por todo su apoyo.

A la Doctora Ma. Elena de la Luz Navarro Clemente por su dedicación, su paciencia, gracias por compartir sus conocimientos y sobre todo por confiar en mí.

A mi comité de revisión de tesis conformado por: Dr. Juan Ramón Avendaño Gómez, Dra. Mónica de la Luz Corea Téllez, Dra. Tatiana Timoshina Lukianova, Dra. Refugio Rodríguez Vázquez y Dr. Jin-An Wang Yang, que con su tiempo y dedicación aportaron comentarios muy oportunos para la mejora de esta tesis.

De igual forma me siento muy agradecido por el gran apoyo que incondicionalmente me brindó la Mta. Elvira Ríos Leal y el Sr. Cirino Rojas del CINVESTAV por su valiosa ayuda en los análisis cromatográficos. Gracias por su valioso tiempo y sobre todo por su amistad.



ÍNDICE

	Página
Introducción	1
Capítulo 1. Generalidades	5
Plaguicidas	5
Bioplaguicidas	6
Plaguicidas microbianos	6
Protectores incorporados	7
Plaguicidas bioquímicos	7
Plaguicidas químicos	7
Plaguicidas organofosforados	7
Plaguicidas carbamatos	8
Plaguicidas piretroides	8
Plaguicidas organoclorados	8
Hexaclorociclohexano	9
Propiedades fisicoquímicas de los isómeros de HCH	10
Lindano	11
Toxicidad del lindano	12
Consumo de lindano en el mundo	12
Transferencia, transporte y transformación de lindano en el ambiente	13
Adsorción de contaminantes en suelos	15
Tecnologías de remediación para suelos contaminados	16
Tratamientos biológicos	16
Tratamientos fisicoquímicos	17
Lavado de suelo	18
Tratamiento de suelos contaminados con lindano	18
El problema del lindano en México	21



Regulaciones internacionales sobre el lindano	22
Ciclodextrinas	23
α -ciclodextrina	23
β -ciclodextrina	23
γ -ciclodextrina	24
Propiedades de las ciclodextrinas	25
Usos de las ciclodextrinas	27
Capítulo 2. Parte experimental	29
Suelo	29
Muestreo del suelo	29
Caracterización del suelo	31
Determinación del contenido metálico	31
Materia orgánica	31
Cromatografía líquida de alto desempeño para la determinación de la materia orgánica del suelo	32
Textura del suelo	33
pH	34
Conductividad eléctrica	35
Humedad	35
Capacidad de intercambio catiónico	35
Capacidad de retención de agua	35
Prueba de hidrofobicidad	36
Determinación de los minerales presentes en los suelos mediante difracción de rayos X	37
Lindano y ciclodextrinas	38
Curva de calibración de lindano en cromatografía de gases	38
Identificación de los picos en el cromatograma	39
Estudio de interacción entre ciclodextrinas y lindano	39
Contaminación de los suelos	41
Lavado de los suelos	44



Caracterización del complejo ciclodextrina-lindano	46
Espectrofotometría de infrarrojo	46
Espectrofotometría de fluorescencia	47
Capítulo 3. Resultados y discusión	48
Suelo	48
Determinación del contenido de metales mediante absorción atómica	48
Eliminación de la materia orgánica	49
Comprobación de la eliminación de la materia orgánica de los suelos por medio de cromatografía líquida de alto desempeño	50
Caracterización de los suelos	51
Determinación de los minerales presentes en los suelos mediante difracción de rayos X	54
Lindano y ciclodextrinas	56
Identificación de picos en el cromatograma	56
Estudio de la interacción entre ciclodextrinas y el lindano	57
Estudio de solubilidad aparente de lindano en ciclodextrinas	59
Contaminación de los suelos	61
Lavado de los suelos	63
Caracterización del complejo ciclodextrina-lindano	67
Espectrofotometría de infrarrojo	67
Espectrofotometría de fluorescencia	71
Conclusiones	75
Recomendaciones	76
Anexos	77
Bibliografía	90



ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1	Clasificación de los plaguicidas de acuerdo a su naturaleza	6
Fig. 2	Las cinco principales configuraciones de isómeros del HCH	10
Fig. 3	Estructura química de la molécula de lindano	11
Fig. 4	Parámetros implicados en los fenómenos de transporte, transferencia y transformación de contaminantes	14
Fig. 5	Biodegradación del lindano	19
Fig. 6	Representación tridimensional de la α -ciclodextrina	23
Fig. 7	Arreglo estructural de la β -ciclodextrina	24
Fig. 8	Estructura de la γ -ciclodextrina	24
Fig. 9	Representación esquemática del complejo ciclodextrina-fenantreno	25
Fig. 10	Dimensiones geométricas aproximadas de las α , β y γ -ciclodextrinas	26
Fig. 11	Triángulo de textura	34
Fig. 12	Diagrama de bloques del estudio de interacción entre ciclodextrinas y lindano	40
Fig. 13	Diagrama de bloques del estudio de solubilidad aparente de lindano en ciclodextrinas	41
Fig. 14	Diagrama de bloques del estudio de adsorción de lindano en los suelos	42
Fig. 15	Diagrama de bloques de la desorción de lindano utilizando disoluciones de ciclodextrinas	45
Fig. 16	Diagrama de bloques de la desorción de lindano utilizando disoluciones de ciclodextrinas a distintas concentraciones	46
Fig. 17	Cromatogramas de lavados de suelos con y sin materia orgánica	50
Fig. 18	Difractograma de rayos X de los suelos	55
Fig. 19	Cromatograma de lindano en metanol	56
Fig. 20	Estudio de la interacción entre el lindano y las ciclodextrinas	58
Fig. 21	Solubilidad aparente de lindano en disoluciones de ciclodextrinas	60
Fig. 22	Adsorción de lindano en los suelos	62
Fig. 23	Desorción de lindano del suelo real	65



Fig. 24	Desorción de lindano del suelo modelo	65
Fig. 25	Espectros de infrarrojo de las ciclodextrinas	68
Fig. 26	Espectro de infrarrojo del lindano	69
Fig. 27	Espectro de infrarrojo del complejo β -ciclodextrina-lindano	70
Fig. 28	Espectros de emisión de fluorescencia de a) los distintos tipos de ciclodextrinas, lindano y agua, b) lindano, α -ciclodextrina, su complejo y mezcla física, c) lindano, β -ciclodextrina, su complejo y mezcla física y c) lindano, γ -ciclodextrina, su complejo y mezcla física	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Puntos de fusión y ebullición de los isómeros del HCH	10
Tabla 2	HCH técnico utilizado de 1948 a 1997 por los países más consumidores	13
Tabla 3	Subproductos de la degradación fotocatalítica del lindano	20
Tabla 4	Algunas características de las α , β y γ -ciclodextrinas	26
Tabla 5	Condiciones en el cromatógrafo de gases	39
Tabla 6	Contenido de metales en el suelo	49
Tabla 7	Caracterización de los suelos real y modelo	51
Tabla 8	Datos experimentales del estudio de la interacción entre las ciclodextrinas y el lindano	58
Tabla 9	Solubilidad aparente de lindano en disoluciones acuosas de ciclodextrinas	61
Tabla 10	Datos de adsorción de lindano en los suelos	62
Tabla 11	Desorción de lindano utilizando agua	64
Tabla 12	Desorción de lindano del suelo real	66
Tabla 13	Desorción de lindano del suelo modelo	66



NOMENCLATURA

a	Posición axial de los átomos en isomería
ACAAN	Acuerdo de cooperación ambiental de América del norte
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
ATSDR	Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades
Bt	<i>Bacillus thuringiensis</i>
CCA	Comisión de cooperación ambiental
CD	Ciclodextrina
CDs	Ciclodextrinas
CG	Cromatografía de gases
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
COPs	Contaminantes orgánicos persistentes
CRA	Capacidad de retención de agua
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DL ₅₀	Dosis letal media
e	Posición ecuatorial de los átomos en isomería
ECD	Detector de captura de electrones
EEUU	Estados Unidos de América
EPA	Agencia de protección al medio ambiente
g	Gramos
HCH	Hexaclorociclohexano
HPLC	Cromatografía de líquidos de alto desempeño
IR	Espectrofotometría de absorción en el infrarrojo
IUPAAC	Unión internacional de química pura y aplicada
Kg	Kilogramo
L	Litro
M	Concentración molar



NOMENCLATURA



mg	Miligramos
min	Minutos
ml	Mililitros
MO	Materia orgánica
nm	Nanómetros
Pa	Pascales
PARAN	Plan de acción regional de América del norte
PIC	Procedimiento de consentimiento fundamentado previo
rpm	Revoluciones por minuto
s	Segundos
SEMARNAT	Secretaría del medio ambiente y recursos naturales
SR	Suelo real
SM	Suelo modelo
T	Tiempo
UV	Ultravioleta
UV/VIS	Radiación Ultravioleta/Visible
WHO	Organización mundial de la salud
Å	Angstroms
µL	Microlitros



INTRODUCCIÓN

En nuestro país una de las principales actividades económicas es la agricultura, la cual se puede ver afectada por diversas plagas que dificultan e incluso destruyen la producción. Una estrategia empleada para combatir esta problemática es el uso de sustancias químicas denominadas de manera general como plaguicidas. Sin embargo, como consecuencia del uso desmedido de estas sustancias y de la libre venta de estos compuestos en el país, se ha generado la presencia de residuos tóxicos en el ambiente.^[1]

Esta contaminación se puede encontrar presente en aguas subterráneas y suelos. Esto supone altos riesgos para la salud de las personas, debido a que puede haber posible migración de estos compuestos a las plantas que se cultivan en los suelos contaminados.^[2] Debido a estas razones es necesario desarrollar métodos que demuestren ser efectivos en la desorción de este tipo de sustancias de suelos que se utilicen para la producción de cultivos en el país.

Un caso especial de sustancias tóxicas presentes en suelos del país lo constituye el lindano, el cual si bien se encuentra restringido en sus aplicaciones, todavía sigue siendo utilizado para diversos usos.^[3] Esto representa un peligro potencial de contaminación para el suelo ya que esta sustancia presenta alta toxicidad y una vida media en suelos que puede ir desde meses hasta años.^[4] Debido a estas razones se requiere desarrollar estrategias de separación para su tratamiento.^[1]

El lindano se encuentra registrado en la Lista de Sustancias Químicas Prioritarias para su remediación emitida por la Agencia de Protección al Ambiente en los EEUU (EPA por sus siglas en inglés), cuya última actualización fue el 8 de Noviembre de 2007. Esta lista contiene a las 31 sustancias que se consideran de mayor riesgo para la población,^[5] igualmente, en los EEUU, la Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de



Enfermedades (ATSDR por sus siglas en inglés), en conjunto con la EPA, ha elaborado una lista de prioridad para remediación de sitios contaminados, ubicándose el lindano en el lugar 32 al 9 de Junio del 2006.^[6]

En México, el organismo homólogo a la EPA que ha emitido un documento de este tipo es la SEMARNAT,^[7] en cuya lista, publicada el 31 de Marzo de 2005 en el Diario Oficial de la Federación, ubica al lindano entre las 104 sustancias prioritarias para su remediación.

Muchos trabajos se han hecho para encontrar métodos de tratamiento y degradación de lindano en laboratorio y en campo.^[8,9,10] Algunos de ellos incluyen el uso de microorganismos en el tratamiento de esta sustancia contaminante, sin embargo ésta práctica tiene ciertas desventajas: lenta velocidad de degradación, susceptibilidad del crecimiento y supervivencia de los microorganismos a las condiciones del sistema, entre algunas otras.^[11]

Otra técnica que se ha probado en el tratamiento del lindano es la degradación química, que puede realizarse por procesos fotolíticos^[12] o electroquímicos^[13]. Sin embargo, este tipo de estrategias requieren del diseño de sistemas catalíticos específicos y no pueden aplicarse directamente a los suelos contaminados.^[12,13,14]

El lavado de suelos con surfactantes es una de las metodologías utilizadas para el tratamiento de suelos contaminados, pero aunque esta técnica se considera una de las mejores para la remediación de suelos, puede haber pérdidas potenciales del surfactante en el suelo.^[15]

Igualmente efectivo en el tratamiento de contaminantes en suelo es la ozonación, pero el lindano no se degrada mediante esta técnica. La conversión se incrementa solo en un 21 %p al adicionar H_2O_2 y no se han hecho estudios para identificar los subproductos de



esta reacción, que podrían ser, en el peor de los casos, aún más tóxicos que el propio lindano.^[16]

En contraste con los procedimientos anteriores se ha comprobado que las ciclodextrinas (CDs), utilizadas en el lavado de suelos contaminados, no interactúan con los componentes del suelo.^[17,18] Este tipo de sustancias de origen natural, son producidas por medio de la degradación enzimática del almidón,^[19] y han demostrado ser de gran utilidad en la desorción de plaguicidas organofosforados y otros compuestos que pueden encontrarse presentes en medios contaminados.^[20,21]

En este estudio se investigó el comportamiento de las CDs para la desorción del lindano al hacer lavados de suelos contaminados previamente en el laboratorio con dicho plaguicida. El suelo de estudio se muestreó en el estado de Morelos y es utilizado para el cultivo orgánico de agave, lo cual garantiza que no se encuentre contaminado con otras sustancias que puedan alterar los resultados obtenidos. La zona en la cual se encuentra el terreno de donde proviene el suelo es representativa de la región centro-sur del país, en donde se han realizado estudios de determinación de concentraciones de lindano presente, lo cual nos da a conocer la capacidad del lindano de adsorberse en el suelo de estudio.^[2]

Este trabajo se divide en tres partes. En el capítulo 1 se presenta la recopilación de la investigación bibliográfica acerca de las propiedades de las sustancias involucradas en el estudio, es decir, lindano y CDs, igualmente se presenta información acerca de la contaminación de los suelos y los métodos utilizados para su remediación, finalmente se presenta un resumen de los trabajos reportados en la bibliografía en donde se utilizan CDs para la remediación de sitios contaminados.

En el capítulo 2 se hace una descripción de los materiales y métodos utilizados a lo largo de la investigación. La metodología realizada estuvo conformada principalmente de las siguientes partes: muestreo del suelo, obtención del suelo modelo a partir del



suelo real, caracterización de los suelos, determinación de metales pesados por medio de absorción atómica, solubilidad aparente de lindano en disoluciones de CDs, adsorción de lindano en los suelos, desorción de lindano de los suelos mediante lavados con disoluciones de CDs en un sistema por lotes, y finalmente, comprobación de la formación del complejo de inclusión CD-lindano mediante espectrofotometría de fluorescencia e infrarrojo.

En el capítulo 3 se describen los resultados obtenidos; se demuestra que las CDs resultan útiles en la remediación de sitios contaminados con lindano, ya que son sustancias que incrementan la solubilidad aparente del contaminante en agua. Finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo, así como recomendaciones respectivas para la continuación de un trabajo a futuro.



CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

PLAGUICIDAS

La producción de cultivos se puede ver afectada tras el ataque de parásitos y microorganismos que compiten por el agua y los nutrientes, dañando la producción de frutos y/o hortaliza. Debido a esto surge la necesidad de utilizar sustancias que sean benignas para el cultivo deseado, pero al mismo tiempo que sean capaces de eliminar todo aquel organismo que represente un impedimento al crecimiento de la producción, entre los que se encuentran plantas trepadoras, maleza, piojos, chinches, ácaros, entre muchos otros organismos.^[22,23]

Un plaguicida es todo aquél compuesto químico utilizado para combatir parásitos que atacan a las plantas, proteger a los cultivos de agentes dañinos y mejorar cualitativa y cuantitativamente la producción. Los plaguicidas pueden tener diversas clasificaciones de acuerdo a muchos criterios, pero una de las más importantes se realiza de acuerdo a su naturaleza. Así, los plaguicidas se clasifican como se muestra en la Figura 1.^[24]

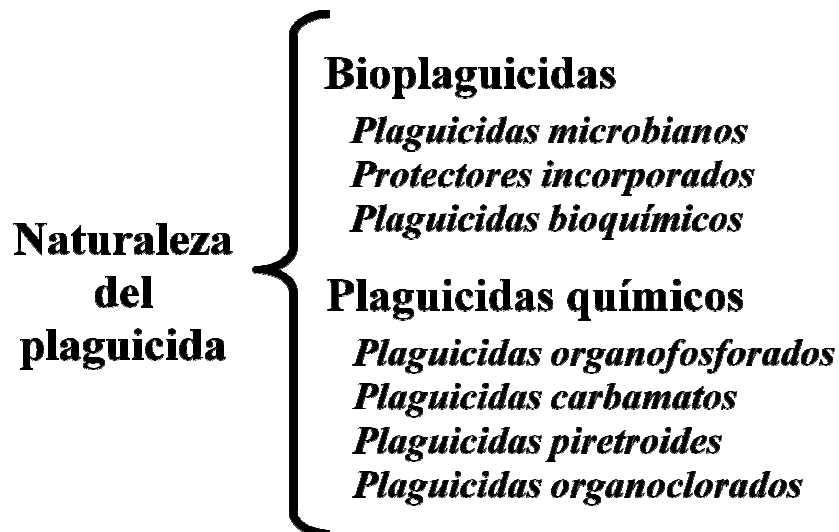


Figura 1. Clasificación de los plaguicidas de acuerdo a su naturaleza

BIOPLAGUICIDAS

Son ciertos tipos de plaguicidas derivados de materiales naturales como animales, plantas, bacterias y ciertos minerales. Por ejemplo, el aceite de canola y el polvo para hornear tienen aplicaciones en el tratamiento de plagas y son considerados bioplaguicidas.

Los bioplaguicidas pueden agruparse en tres grandes categorías.

Plaguicidas microbianos. Consisten en compuestos con un microorganismo (bacteria, hongo, virus o protozoo) como ingrediente activo. Los plaguicidas microbianos pueden controlar distintos tipos de peste, aunque cada ingrediente activo es específico para una peste en particular. Por ejemplo, hay especies de hongos que controlan el crecimiento de maleza y otros que se utilizan en el tratamiento de insectos específicos.

Los plaguicidas microbianos más utilizados son subespecies del *Bacillus thuringiensis* (Bt). Cada rama de este tipo de bacteria produce una mezcla distinta de proteínas, y



específicamente mata a una o algunas especies relacionadas de larvas de insectos. Mientras que algunas especies de Bt controlan a las larvas de polilla encontradas en las plantas, otras especies de Bt son específicas para el tratamiento de larvas de moscas y mosquitos.

Protectores incorporados. Son sustancias plaguicidas que las plantas producen a partir de material genético que se ha añadido a la planta. Por ejemplo, pueden tomar el gen de la proteína plaguicida del Bt e introducirlo en el material genético de la planta. Entonces la planta produce la sustancia que destruye a la plaga específica.

Plaguicidas bioquímicos. Son sustancias naturales que controlan pestes por medio de mecanismos no tóxicos. Los plaguicidas convencionales, en contraste, son generalmente materiales sintéticos que matan directamente o inactivan a la peste. Entre los plaguicidas bioquímicos se encuentran sustancias como feromonas y extractos de plantas olorosas que atraen a los insectos a trampas.

PLAGUICIDAS QUÍMICOS

Son sustancias químicas sintetizadas para el tratamiento de plagas como maleza, insectos, hongos, entre otras. De acuerdo a su composición química se pueden agrupar en los siguientes grupos.

Plaguicidas organofosforados. Estos plaguicidas tienen efecto sobre el sistema nervioso al afectar la enzima que regula la acetilcolina, un neurotransmisor del sistema nervioso. La mayoría de los plaguicidas organofosforados son insecticidas. Se desarrollaron a principios del siglo 19, pero sus efectos en insectos, que son semejantes a aquéllos en los humanos, se descubrieron en 1932. Algunas de estas sustancias son muy venenosas, sin embargo, no son persistentes en el ambiente.



Plaguicidas carbamatos. Este tipo de sustancias tienen el mismo efecto que los plaguicidas organofosforados sobre el sistema nervioso. Los efectos sobre la enzima son usualmente reversibles. Pueden encontrarse subclasificaciones de plaguicidas carbamatos.

Plaguicidas piretroides. Los piretroides son un grupo de plaguicidas artificiales desarrollados para controlar las poblaciones de insectos plaga. Este grupo surgió al intentar emular los efectos insecticidas de las piretrinas naturales, las cuales son obtenidas del crisantemo. Este tipo de sustancias presentan menos desventajas que los demás tipos de plaguicidas, ya que no son bioacumulables y tienen poco o ningún efecto tóxico en organismos no plaga y en mamíferos. Su acción es a nivel sistema nervioso, generando una alteración de la transmisión del impulso nervioso.

PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS

Son compuestos clorados derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Su uso es generalmente en cultivos y se emplean como insecticidas, herbicidas y fungicidas por lo regular.²⁵ Los plaguicidas organoclorados se acumulan en el organismo dado su alta solubilidad en lípidos y la incapacidad del organismo para degradar a este tipo de compuestos. Algunos de estos compuestos presentan actividad sobre las células de los microorganismos tanto en cultivos *in vitro* como en *in vivo*.^[26]

Son plaguicidas artificiales desarrollados principalmente para controlar las poblaciones de insectos plaga. Su origen se remonta a la fabricación del DDT (diclorodifeniltricloroetano) en 1943. De ahí en adelante y por muchas décadas, dicho clorado fue un arma importante en la lucha química y una casi ineludible en el control del mosquito *Anopheles*, transmisor de la malaria.^[27]

Los organoclorados son, en esencia, hidrocarburos con alto contenido de átomos de cloro, entre los cuales se encuentran el aldrín, clordano, dieldrín, endrín, heptacloro,



hexaclorociclohexano (HCH), lindano (isómero γ del HCH) y toxafeno, los cuales son plaguicidas organoclorados integrantes de la llamada “docena sucia” que engloba a aquellos plaguicidas que más problemas ambientales han generado.

Actualmente los organoclorados están prohibidos en México y en la mayoría de los países debido a sus problemas de acumulación, a su alta estabilidad química, su gran estabilidad a la luz y su difícil degradación biológica. En algunos casos, se ha comprobado que son carcinogénicos y mutagénicos.^[28] Lamentablemente existe un uso clandestino de los organoclorados, incluido el lindano, debido a su entrada por contrabando y un uso agrícola con escasos controles internos.^[3]

Muchos trabajos^[29,30] se han hecho para estudiar la persistencia de plaguicidas en el suelo, encontrándose que los plaguicidas organoclorados son aquéllos que presentan mayor permanencia. La baja solubilidad en agua de la mayoría de éstos, así como factores que conciernen a las propiedades del suelo como humedad, contenido de materia orgánica, contenido de arcilla, pH y fauna microbiana son algunos de los parámetros que contribuyen a su alta duración o permanencia en suelos.^[31]

HEXAFLOROCICLOHEXANO

El término HCH se utiliza para definir al 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano.^[32] Se obtuvo por primera vez en 1825, cuando Faraday agregó cloro a benceno en presencia de luz. Considerando que la molécula de HCH adopta, por razones de estabilidad termodinámica, la forma de “silla” que es la conformación de más baja energía comparándola con la forma de “bote”.

Existen cinco isómeros conformacionales para el HCH, en función de la posición axial (a) o ecuatorial (e) de los átomos de cloro. En la Figura 2 se pueden observar los distintos isómeros que presenta la molécula de HCH.

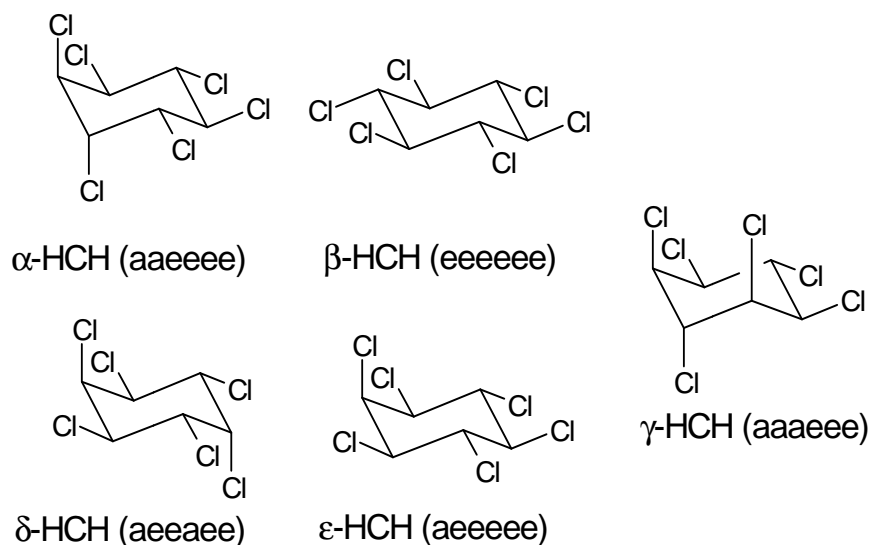


Figura 2. Las 5 principales configuraciones de isómeros del HCH

Las variaciones presentes en la conformación espacial conducen a importantes diferencias entre sus respectivas propiedades fisicoquímicas.

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS ISÓMEROS DEL HCH

La masa molar de los isómeros del HCH es de 290.83 g/mol. Su masa volumétrica es de alrededor de 1.85-1.90 g/cm³.^[23] La conformación que adquieren los isómeros del HCH por razón de estabilidad les confieren distintas propiedades (Tabla 1), como diferencias en sus puntos de fusión y ebullición, así como en su solubilidad en agua.

Tabla 1. Puntos de fusión y ebullición de los isómeros del HCH^[32]

Isómero	Temp. de fusión (°C)*	Temp. de ebullición (°C)*	Solub. en agua (ppm) ⁺
α -HCH	159-160	288	69.5
β -HCH	314-315	60	5
γ -HCH	112.5	323.4	7.3

* Datos reportados a presión atmosférica

⁺ Datos reportados a 25 °C



LINDANO

El lindano es el nombre común dado al isómero γ del HCH (Figura 3) y es el isómero que presenta mayor actividad plaguicida, por lo que fue altamente utilizado como aditivo para el tratamiento de plagas en cultivos, es levemente soluble en agua (5 a 7.3 mg/L según los autores), y es altamente soluble en solventes orgánicos (289 g/L en benceno, 435 g/L en acetona).

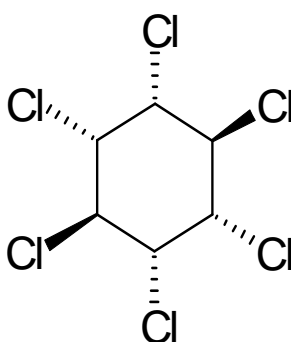


Figura 3. Estructura química de la molécula de lindano

El lindano es un insecticida de gran espectro de actividad. Es efectivo contra insectos fitófagos (que se alimentan de las plantas), insectos que viven en el suelo y parásitos que atacan al hombre y a los animales. Se utiliza para proteger los cultivos frutales y hortícolas de organismos dañinos que puedan poner en riesgo la producción.^[33] Es usado también en la industria de la madera en asociación con un fungicida (a menudo el pentaclorofenol) para la protección de maderas para obras. Igualmente se emplea en medidas de higiene antiparasitarias, como en la lucha contra piojos en el hombre y sarna en animales domésticos.^[34]

La vida media para la degradación ambiental del lindano varía de algunos meses hasta varios años dependiendo de varios factores, como el tipo de suelo y el clima. Las bajas temperaturas promueven la deposición y acumulación de plaguicidas organoclorados, en este caso, el lindano, que puede llegar a evaporarse parcialmente en áreas cálidas a



pesar de su valor tan bajo de presión de vapor (3.8×10^{-3} Pa), se transporta por medio de corrientes de aire y se deposita en zonas más frías.^[35]

TOXICIDAD DEL LINDANO

Se han realizado estudios de sobre la toxicidad aguda del lindano en diversas especies animales, encontrándose que el lindano presenta una toxicidad de moderada a alta, con una dosis letal media (DL₅₀) en animales de 55 a 480 mg/Kg por administración oral dependiendo de la especie estudiada.^[36]

Dentro de los efectos observados por intoxicación aguda con lindano, se han reportado: sobreestimulación del sistema nervioso central, excitación nerviosa, problemas motores y convulsiones. Los efectos agudos observados en humanos se han debido a intoxicaciones accidentales o intencionales por ingestión, inhalación o absorción a través de la piel.^[32]

Existen evidencias que el lindano causa efectos a nivel de la reproducción,^[37] experimentos en animales indican que el lindano en grandes dosis produce toxicidad testicular; ratas macho inyectadas con lindano a una dosis de 4 u 8 mg/Kg, por un lapso de 10 días por vía intraperitoneal mostraron degeneración del tejido testicular. El lindano también se concentra en la leche materna debido a su gran carácter lipofílico.^[3,26]

CONSUMO DE LINDANO EN EL MUNDO

En la Tabla 2 se muestran a los 10 países más consumidores de lindano en el mundo, se puede observar que México se encuentra entre ellos. La capacidad del lindano de permanecer por mucho tiempo en los suelos en los que se ha aplicado explica el hecho que existen suelos contaminados con este plaguicida en el país.

Tabla 2. HCH técnico utilizado de 1948 a 1997 por los países mas consumidores ^[32]

País	Cantidad (kilotonelada)	Fecha de Regulación
China	4464	1983
India	1057	-
Ex Unión Soviética	693	1990
Francia	520	1988
Egipto	479	1981
Japón	400	1972
Estados Unidos	343	1976
Alemania	142	1982
España	133	1992
México	132	1993

- Datos no reportados

TRANSFERENCIA, TRANSPORTE Y TRANSFORMACIÓN DE LINDANO EN EL AMBIENTE

La Figura 4 muestra un bosquejo de los fenómenos de transporte y de transferencia entre las diversas fases, y de transformación a los cuales el lindano se ve sometido una vez en el ambiente. Se mencionan asimismo los parámetros que influyen sobre éstos procesos.

Al principio, el lindano, se introduce en el ambiente vía su aplicación sobre cultivos agrícolas. Otra fuente de contaminación se encuentra ligada a la existencia de sitios fuertemente contaminados por depósitos de residuos de fabricación o por almacenamiento de plaguicidas obsoletos.

Una vez en el ambiente, además de los procesos normales de transporte, el lindano es sometido a diversos fenómenos como la adsorción, la desorción, la volatilización, la biodegradación y la degradación abiótica.

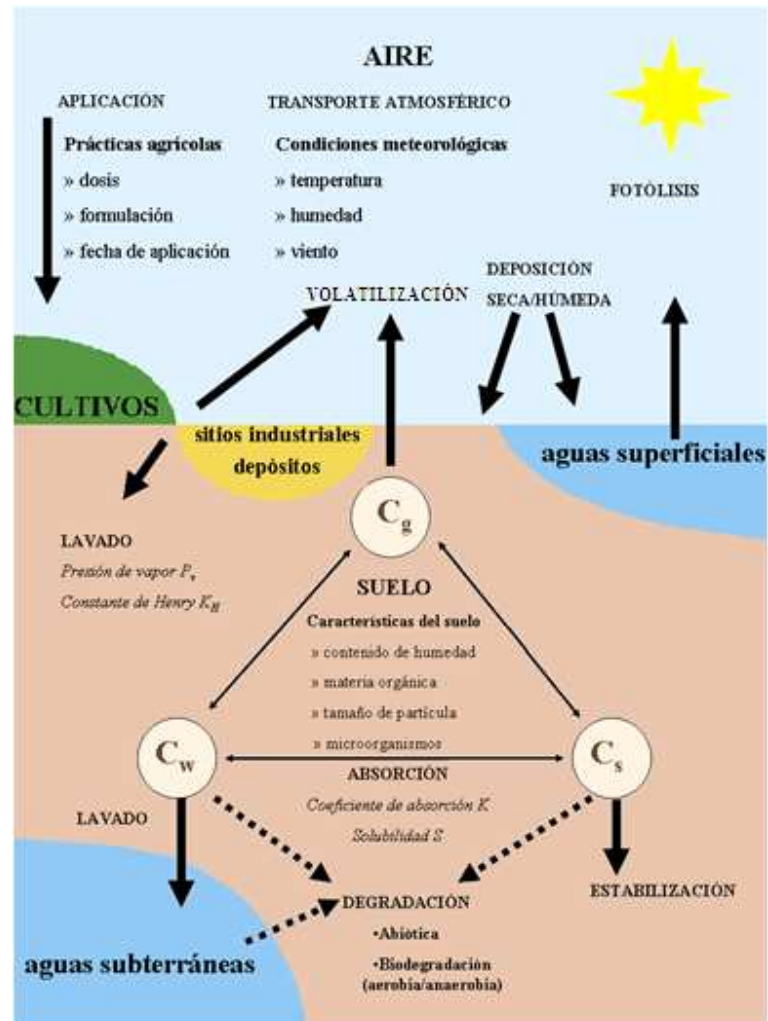


Figura 4. Parámetros implicados en los fenómenos de transporte, transferencia y transformación de contaminantes.^[32]

Durante todo este proceso, el lindano se encuentra distribuido en las fases gaseosa, acuosa y sólida, en concentraciones denominadas respectivamente como: C_g , C_w y C_s .

A partir del suelo, el lindano puede en parte volatilizarse, ser absorbido por las plantas o ser lavado por las aguas de lluvia. La fracción de lindano en el suelo se solubiliza en el agua contenida en la matriz sólida y se adsorbe en el mismo. Una vez en el suelo, el



lindano se acumula y/o degrada según las condiciones locales. La fracción que no logra degradarse puede ser lavada y contaminar las aguas subterráneas, dependiendo de la naturaleza del suelo. El lindano que logra volatilizarse a la atmósfera es transportado y, si no es fotolizado, se redistribuye en las aguas superficiales o en terrenos por deposición seca o húmeda.^[32]

La Figura 4 muestra también que la intensidad de los fenómenos que experimenta el lindano una vez en el ambiente, depende no solamente de las propiedades fisicoquímicas de la sustancia (presión de vapor, constante de Henry y coeficiente de adsorción) sino que también de las propiedades del suelo (contenido de agua, temperatura, densidad, contenido de materia orgánica, contenido de arcilla, pH, actividad microbiana) y por último, de las condiciones meteorológicas (lluvia, temperatura, irradiación solar, viento).

La gran cantidad de parámetros involucrados en los fenómenos de transporte, transferencia y transformación deja entrever la complejidad del estudio del destino del lindano en el ambiente y la necesidad de tomar en cuenta las variables locales.

ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES EN SUELOS

Los esfuerzos para preservar el ambiente y reducir el riesgo de contaminación han establecido la necesidad de comprender el comportamiento de los plaguicidas en el ambiente.³⁸ El transporte y destino de los plaguicidas en el ambiente dependen fuertemente de la adsorptividad en el suelo. Al entender la adsorción-desorción de los solutos en suelos se puede predecir el transporte del soluto en el ambiente. La adsorción se define como la absorción global de un soluto orgánico en la fase sólida del suelo, sin importar el mecanismo.^[39]

Los procesos de adsorción-desorción se encuentran afectados por propiedades físicas y químicas del plaguicida y del suelo. Por lo tanto, es importante entender la influencia de



los factores como el contenido de materia orgánica, el contenido de arcilla y la fuerza de la adsorción de los contaminantes en el suelo, lo cual es muy importante para entender la disponibilidad potencial de estos compuestos para degradación y otros procesos de tratamiento.^[38]

TECNOLOGÍAS DE REMEDIACIÓN PARA SUELOS CONTAMINADOS

El término “tecnología de tratamiento” implica cualquier proceso que altera la composición de una sustancia peligrosa o contaminante a través de acciones químicas, físicas o biológicas de manera que reduzca la toxicidad y/o modifique la movilidad o volumen del material contaminado.

La remediación de sitios contaminados puede realizarse a través de métodos fisicoquímicos, térmicos y/o biológicos. Sin embargo, la efectividad de un método de remediación para un sitio contaminado, depende del conocimiento de los factores hidrológicos y geológicos del sitio, de la solubilidad de las sustancias que se encuentran contaminando el sitio, de los procesos de atenuación e inmovilización y de la medida en que éstos puedan migrar en el suelo. Por otra parte, el costo y el tiempo de la remediación de un sitio son también factores a considerar para elegir un método de tratamiento para un contaminante y un sitio en particular.^[40]

TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

El término biorremediación se utiliza para describir una variedad de sistemas que utilizan organismos vivos (hongos, bacterias, especies vegetales, enzimas, etc.) para degradar o transformar compuestos tóxicos a productos que presenten menos toxicidad. Esta estrategia depende de la capacidad de los microorganismos para utilizar los contaminantes como fuente de alimento y energía.^[41]



Este tipo de tratamientos son efectivos en cuanto a costos y representan tecnologías más benéficas para el ambiente; los contaminantes generalmente son destruidos; se requiere un mínimo o ningún tratamiento posterior. Sin embargo, entre sus desventajas destacan mayores tiempos de tratamiento, además del hecho que es necesario verificar la toxicidad de intermediarios y/o productos y no pueden emplearse si el tipo de suelo no favorece el crecimiento microbiano.^[41]

TRATAMIENTOS FISICOQUÍMICOS

Este tipo de tratamientos, aprovecha las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación. Estas tecnologías generalmente son efectivas en cuanto a costos y pueden concluirse en periodos cortos, en comparación con las tecnologías biológicas. Sin embargo, los costos pueden incrementarse cuando se utilizan técnicas de separación, en las que los contaminantes requieran tratamiento o disposición.^[40]

Las tecnologías fisicoquímicas incluyen tres estrategias básicas de acción sobre el contaminante: destrucción, extracción e inmovilización. Entre las principales ventajas de los tratamientos fisicoquímicos, se encuentran que son efectivos en cuanto a costos; que pueden realizarse en periodos cortos y que el equipo es accesible y no se necesita de mucha energía ni ingeniería.

Algunas desventajas de estos tratamientos son que los residuos generados por técnicas de separación deben tratarse o disponerse, lo que incrementa costos y necesidad de permisos y que los fluidos de extracción pueden aumentar la movilidad de los contaminantes, lo que implica la necesidad de sistemas de recuperación.^[40]



LAVADO DE SUELO

La inundación del suelo (*Soil Flushing*) *in situ* es una técnica que consiste en inundar al suelo contaminado con una solución acuosa, llevando los contaminantes hasta un sistema de extracción. Esta tecnología aplicada *ex situ*, se conoce como lavado de suelos (*Soil Washing*). El uso de ambas técnicas es recomendable para suelos arenosos, ya que éstos permiten el paso de la solución de lavado.^[42]

El lavado de suelos, a diferencia de la inundación, puede concentrar los contaminantes en un volumen menor de suelo, debido a la separación entre partículas finas y gruesas. Los contaminantes se encuentran generalmente adsorbidos sobre las partículas más finas. El tipo de solución a emplear para el lavado, depende de los contaminantes a tratar y de las características del sitio. Esta solución puede ser agua o disolución de alguna sustancia específica, que actúa como aditivo y puede tratarse de un ácido, base o agente tensoactivo.^[43]

En conclusión el lavado de los suelos se realiza con disoluciones acuosas que facilitan el paso del contaminante de la matriz sólida al medio acuoso. Es importante conocer las características e influencia que pueden tener los aditivos que se agregan al agua para realizar este tipo de lavados. En este caso las CDs, que son sustancias que han probado ser efectivas en el tratamiento de suelos contaminados, pueden incrementar la solubilidad aparente de algunas sustancias.^[44]

TRATAMIENTO DE SUELOS CONTAMINADOS CON LINDANO

El lindano fue muy utilizado en el pasado, pero su persistencia en el ambiente y bioacumulación en suelos agrícolas lo convierten en un problema actual.^[3] La presencia de lindano en matrices sólidas representa riesgos para la salud. Los métodos de tratamiento de agua de desechos comunes, como adsorción en carbón activado, conllevan grandes inversiones y costos de operación. Se han sugerido diversas



metodologías para el tratamiento de este contaminante en suelos. Una de ellas involucra el uso de corteza de pino, que es un subproducto de la industria de la madera y tiene alta afinidad con compuestos hidrofóbicos debido a su composición orgánica, desgraciadamente el lindano no se remueve eficientemente con este método.^[45]

Por otro lado, este tipo de contaminación se ha tratado por medio de *landfarming* (o tratamiento superficial en tierra), que es una tecnología de biorremediación en la cual el suelo contaminado se mezcla con nutrientes y se somete a aereación continua, los contaminantes se degradan por medio de reacciones bióticas y abióticas. Por este procedimiento se logra una degradación de lindano del 75 %p en un periodo de 1 año.^[9]

La contaminación con lindano ha sido tratada utilizando microorganismos, dentro de los cuales se encuentran especies como *Asellus aquaticus*,^[8] especies de *Pandoraea*,^[46] *Pleurotus ostreatus*,^[47] entre otras.^[34,48] El lindano se degrada por este medio en γ -pentaclorociclohexeno (Figura 5), la velocidad de degradación y la cantidad de lindano degradado son muy pequeñas.^[34]

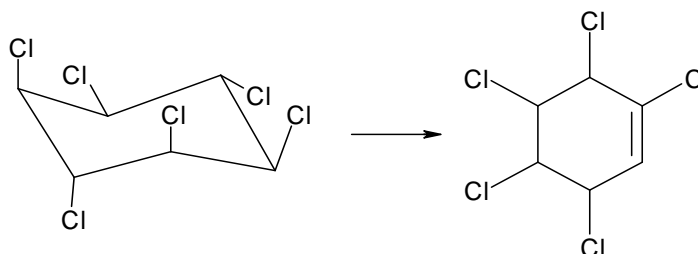


Figura 5. Biodegradación del lindano

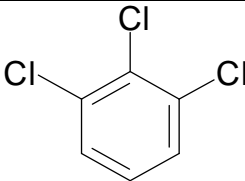
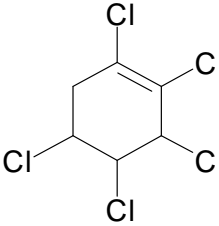
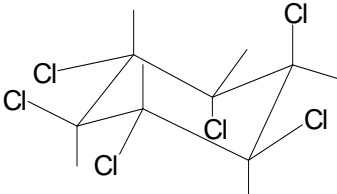
Otra metodología con la que se ha intentado resolver el problema del lindano es probando la degradación del contaminante por medio de microondas utilizando un soporte de sepiolitas modificadas (materiales porosos inorgánicos), en esta metodología se reporta de un 20 a un 25%p de degradación de lindano a pentaclorociclohexeno.^[49]



Algunos estudios preliminares indican que el lindano es de alguna manera resistente a la degradación por medio de la ozonación,^[50] otros trabajos más recientes también han confirmado una reacción muy lenta del lindano con el ozono.^[51] Un trabajo realizado en 1995 reporta que la ozonación del lindano a pH 8.3 resulta en casi nada de degradación de este insecticida, y que la conversión se incrementa sólo en 21 % al añadir H₂O₂^[52]. No se han realizado trabajos para identificar los subproductos de la ozonación.^[10]

Otro proceso que se ha estudiado para el tratamiento del lindano es la degradación fotocatalítica, en donde se utiliza radiación UV utilizando TiO₂ en medio acuoso. En dichos estudios se demostró que 30 minutos de radiación conducen a la degradación de 68 %p de lindano. Los subproductos obtenidos en este tipo de procesos se presentan en la Tabla 3:^[53]

Tabla 3. **Subproductos de la degradación fotocatalítica del lindano**

Nombre	Estructura química	Catalizador utilizado
1,2,3-triclorobenceno		<ul style="list-style-type: none">• Anatasa*• TiO₂ soportado en microesferas de vidrio
γ-2,3,4,5,6-pentaclorociclohex-1-eno		<ul style="list-style-type: none">• Anatasa*• Rutilo*• TiO₂ soportado en microesferas de vidrio
α-hexaclorociclohexano		<ul style="list-style-type: none">• Anatasa*• Rutilo*• TiO₂ soportado en microesferas de vidrio

* La anatasa y el rutilo son formas cristalinas del TiO₂, varían en densidades, energía de banda prohibida y presentan distinta fotoactividad.



A excepción de los procesos de biodegradación, ninguno de los anteriores se ha aplicado en sitios en donde se presente una contaminación de lindano en suelos, dichos procesos necesitan llevarse a cabo en medio acuoso, por lo que se hace necesaria una técnica de extracción del lindano presente en matrices sólidas, lo cual se dificulta debido a la poca solubilidad que tiene esta sustancia organoclorada en agua.

EL PROBLEMA DEL LINDANO EN MÉXICO

El uso de lindano en México y otros países ha conducido a su liberación al ambiente y traído como consecuencia la exposición en seres humanos y otros organismos de la biota acuática y terrestre que lo han acumulado en sus tejidos. Es importante hacer notar que la presencia de lindano en especies acuáticas y en tejidos humanos, indica que se encuentra difundido en el ambiente.^[3,54]

El problema de la contaminación por lindano se presenta a todo lo largo del país. Así por ejemplo, en investigaciones realizadas en Campeche, se encontró lindano en el ecosistema lagunar de Laguna de Términos.^[55]

En Sinaloa se han identificado residuos en diversas bahías y lagunas costeras, como resultado de la liberación de esta sustancia en regiones agrícolas cercanas. El Río Blanco en Veracruz también muestra la presencia de este plaguicida en sedimentos y organismos acuáticos. Mientras que en el valle del Yaqui, en Sonora, se encontraron altas concentraciones de plaguicidas organoclorados en suelo, entre ellos el lindano.^[2,56]

Además se ha cuantificado la presencia de lindano en diferentes sistemas lagunares del Golfo de México como son las lagunas El Carmen, La Machona y Alvarado, en donde se determinó la presencia de este plaguicida en los sedimentos, encontrándose concentraciones muy cercanas a los niveles máximos permitidos (36.4 mg/Kg en suelo).^[3]



Por otro lado, es importante señalar el reporte del uso no autorizado de esta sustancia en el Estado de México, donde se encontró que se comercializaba un producto a base de lindano denominado Oz, aún cuando ya estaba prohibida la utilización de este organoclorado.^[3]

REGULACIONES INTERNACIONALES SOBRE EL LINDANO

El lindano y los isómeros α y β del HCH fueron seleccionados para la elaboración de un Plan de Acción Regional de América del Norte (PARAN) en el marco de la Comisión de Cooperación Ambiental (CCA) de América del Norte, el cual es un tratado que surge a partir del Acuerdo de Cooperación Ambiental de América del Norte (ACAAN).

La problemática de este compuesto también está contemplada en cuando menos dos tratados internacionales a manera de reducir los riesgos que la sustancia representa para la salud humana y ambiental. Gran parte de las medidas internacionales en relación con el lindano se centran en los riesgos que la sustancia representa para la salud humana y ambiental. Además de ser, persistente en el medio ambiente, tóxico y bioacumulativo, existen indicios de que el lindano causa trastornos endocrinos.^[57]

El Convenio de Rotterdam sobre el Procedimiento de Consentimiento Fundamentado Previo (PIC, por sus siglas en inglés) entró en vigor en febrero de 2004. El Convenio PIC incluye al lindano y señala que la sustancia ha sido prohibida o severamente restringida por uno o más países en dos o más regiones del mundo. A la fecha, 45 países han prohibido toda importación de lindano y más de 20 han restringido su uso.^[58]

El Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs), firmado por 151 países en mayo de 2001, entró en vigor en mayo del 2004. El Convenio de Estocolmo es un tratado jurídicamente obligatorio que exige la completa eliminación en el mundo de una lista inicial de 12 COPs, dentro de los cuales se encuentra el



lindano, además de establecer criterios específicos y directrices para la inclusión de nuevas sustancias COPs.^[59]

CICLODEXTRINAS

Las CDs son oligosacáridos cíclicos constituidos de 6 a 12 monómeros de α -D-glucopiranososa conectados en las posiciones 1 y 4. Las CDs más comunes constan de ciclos formados por 6, 7 y 8 unidades de glucosa y se denominan α -, β - y γ -CDs respectivamente. Este grupo de compuestos se obtienen a partir de la degradación enzimática del almidón, por lo que se consideran productos naturales.^[60]

α -CICLODEXTRINA

La α -CD (Figura 6) consta de 6 unidades de glucosa, posee una cavidad interna con un tamaño de 0.42 a 0.53 nm, una solubilidad en agua de 145 g/L, tiene una fórmula molecular $C_{36}H_{60}O_{30}$ y un peso molecular de 972.81 g/mol.

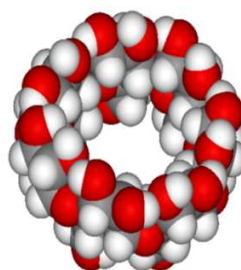


Figura 6. Representación tridimensional de la α -CD

β -CICLODEXTRINA

La β -CD, presenta bajos costos de producción, una solubilidad en agua de 18.5 g/L y tiene un diámetro en su cavidad interna de 0.56-0.65 nm, lo que le genera la capacidad



de complejar numerosas sustancias. La β -CD, tiene una fórmula molecular $C_{42}H_{70}O_{35}$ y un peso molecular de 1134.95 g/mol. La Figura 7 muestra la estructura química de este compuesto.^[60]

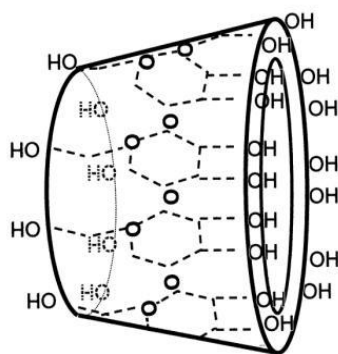


Figura 7. Arreglo estructural de la β -CD

γ -CICLODEXTRINA

Esta sustancia presenta una cavidad interna de 0.68-0.83 nm, una solubilidad en agua de 232 g/L, consta de 8 unidades de glucosa, su fórmula molecular es $C_{48}H_{80}O_{40}$ y presenta un peso molecular de 1297.08 g/mol (Figura 8).

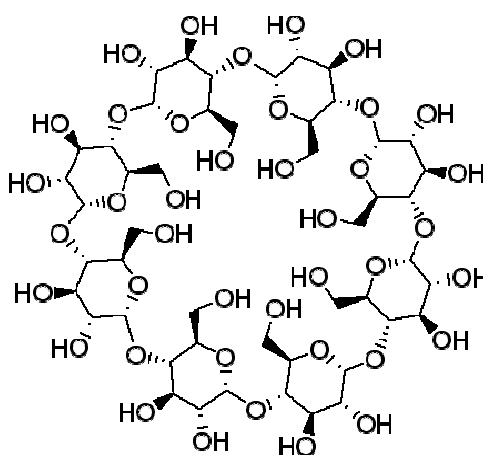


Figura 8. Estructura de la γ -CD



PROPIEDADES DE LAS CICLODEXTRINAS

Las CDs poseen una cavidad interna hidrofóbica y una superficie externa hidrofílica, esta disposición estructural les confiere la propiedad de poder aceptar en su cavidad interna a un gran número de moléculas huésped, conociéndose a este fenómeno como complejación de inclusión.^[61]

La peculiar estructura de estas sustancias se ha representado esquemáticamente como un cono truncado, en cuyo interior hidrofóbico puede entrar la molécula huésped, en la Figura 9 se muestra un bosquejo de la formación de un complejo de inclusión entre una CD y el fenantreno.^[62] Este proceso se cita a manera de ejemplo para poder observar de una manera más clara el concepto de la formación de complejos de inclusión.^[63]

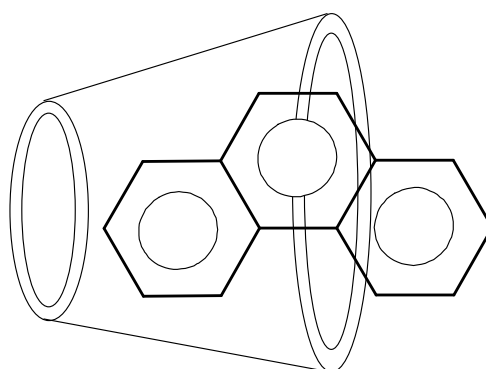


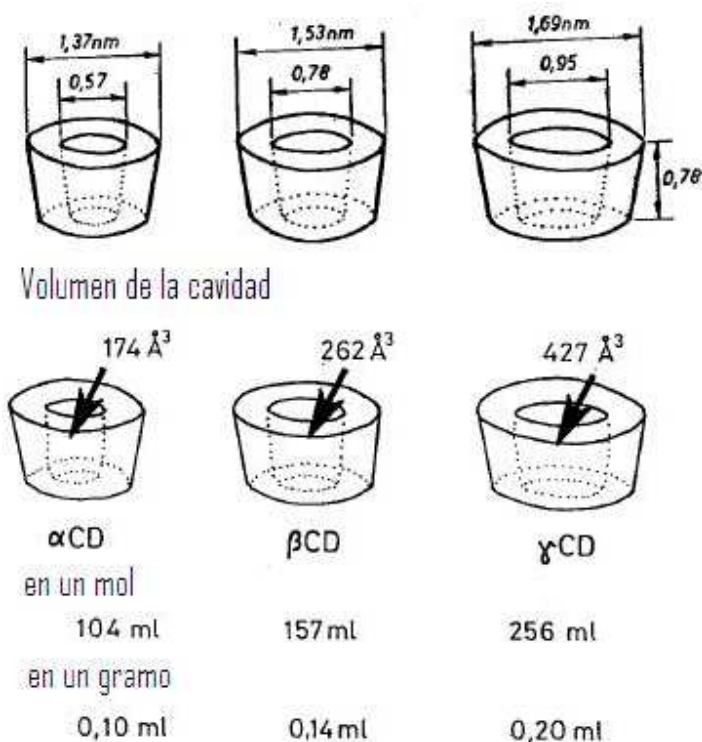
Figura 9. Representación esquemática del complejo CD-fenantreno

La propiedad de las CDs de formar complejos de inclusión se ha aprovechado para generar materiales mesoporosos con sílica y polímeros derivados que generan fases sólidas empleadas en procesos de separación de plaguicidas y otras sustancias como metales de transición.^[64,65]

La cantidad de unidades de α -D-glucopiranososa que conforman a las distintas moléculas de CDs que existen le confieren distintas propiedades, tal y como puede observarse en la Tabla 4 y en la Figura 10.

Tabla 4. Algunas características de las α , β y γ -CDs^[60]

	α -CD	β -CD	γ -CD
No. de unidades de glucosa	6	7	8
Peso molecular	972	1135	1297
Solubilidad en agua (g/100 mL)	14.5	1.85	23.2
Diámetro de la cavidad (Å)	4.7-5.3	6.0-6.5	7.5-8.3
Altura de la cavidad (Å)	7.9±0.1	7.9±0.1	7.9±0.1
Diámetro de la periferia externa (Å)	14.6±0.4	15.4±0.4	17.5±0.4
Vol. aproximado de la cavidad (Å ³)	174	262	427
Forma de los cristales (a partir de agua)	Placas hexagonales	Paralelogramos monoclinicos	Prismas cuadráticos
pK (por potenciometría) a 25 °C	12.332	12.202	12.081


 Figura 10. Dimensiones geométricas aproximadas de las α , β y γ -CDs



USOS DE LAS CICLODEXTRINAS

Ya que las CDs pueden incrementar la solubilidad aparente en agua de sustancias orgánicas, se ha aprovechado esta característica en la formulación de algunos plaguicidas con el fin de mejorar su adsorción, movimiento en suelos y reducir su toxicidad.^[66,67]

Otras aplicaciones involucran el uso de CDs en técnicas analíticas para optimizar métodos de extracción de muestras,^[68] en la caracterización de muestras multicomponentes^[69] y en la generación de sensores ópticos.^[70]

Las CDs han encontrado aplicación en la remediación de suelos contaminados con plaguicidas organofosforados y otros compuestos tóxicos, como hidrocarburos aromáticos policíclicos.^[71] En dichos procesos se utilizan generalmente surfactantes, los cuales pueden formar emulsiones de alta viscosidad (difíciles de remover) e inhiben la actividad microbiana en los suelos, reduciendo así su capacidad natural de biorremediación.^[72] Por ello se ha optado por utilizar sustancias no tóxicas y biodegradables.^[73]

No se conocen reportes a la fecha, del uso de CDs en la desorción de plaguicidas organoclorados de suelos. Este tipo de sustancias posee una gran capacidad de adsorción en los suelos en donde se aplican debido a interacciones con la materia orgánica, por lo que se hace necesario contar con alternativas eficientes para su desorción.

De acuerdo a la bibliografía consultada, las CDs presentan un buen desempeño en la remediación de sitios contaminados. Los resultados obtenidos en los trabajos realizados demuestran que las CDs tienen una alta eficiencia para remover colorantes de medios sólidos, metales como el plomo de suelos contaminados, hidrocarburos aromáticos policíclicos, así como arsénico, compuestos orgánicos, entre muchos otros.^[74,75]



En cuanto a la remediación de sitios contaminados con plaguicidas que se trataron con CDs, se encuentran los trabajos publicados por Villaverde, ^[66,76,77,78,79,80] en donde se remedian suelos contaminados con norflurazon, un herbicida utilizado para el control de maleza y enredaderas que afectan el cultivo de frutas y hortalizas, dicha sustancia presenta problemas debido a su adsorción en suelos con alto contenido de materia orgánica, por lo que es una preocupación que el norflurazon pueda persistir en una forma no biodisponible en el suelo, lo cual implica un alto riesgo de contaminación a largo plazo. Los resultados obtenidos en dichas investigaciones demuestran que las CDs prueban ser efectivas en el tratamiento de sitios contaminados con norflurazon.

Aunque estos trabajos dan mucho a conocer acerca de las interacciones de las CDs con el herbicida norflurazon, aún hay muchas incógnitas que necesitan conocerse acerca de los resultados que pueden obtenerse al interaccionar CDs con otros tipos de plaguicidas.

En el caso de este trabajo se presentan los resultados obtenidos al investigar la desorción del plaguicida lindano, una sustancia organoclorada, adsorbido en un suelo de uso agrícola contaminado. Se hizo una comparación con un suelo que no contenía materia orgánica. Este proceso se realizó mediante lavados con disoluciones acuosas de CDs en un sistema por lotes.



CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

SUELO

MUESTREO DEL SUELO

La normatividad mexicana que establece parámetros en relación al estudio de suelos se muestra en el Anexo A. Dentro de estas leyes, la única que indica procedimientos de muestreo de suelos es la NOM-021-SEMARNAT-2000. Sin embargo, no se encontró ninguna que estableciera métodos de muestreo y caracterización de suelos contaminados con plaguicidas, por lo que fue necesario utilizar la metodología propuesta por la *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC) en el libro *Official Methods of Analysis*.



El suelo de estudio es utilizado para el cultivo orgánico de agave, lo cual nos asegura que no se encuentra contaminado con sustancias que pudieran interferir en los resultados obtenidos en este trabajo. Las tomas de muestra de este suelo se realizaron en el municipio de Allende en el estado de Morelos.

Esta región de México es una de las tantas en donde se han encontrado residuos de lindano en suelos como resultado de la agricultura., por lo que allí se han realizado estudios de adsorción de lindano anteriormente.^[2]

Las muestras de suelo fueron obtenidas en las siguientes coordenadas: 18°44'28'' N y 99°01'02'' O, a una altura de 1207 metros sobre el nivel del mar.

Se recolectaron en total una cantidad de 25 muestras, de distintos puntos, de 2 kilogramos cada una aproximadamente. El muestreo del suelo se hizo siguiendo el procedimiento reportado en el *Official Methods of Analysis* de la AOAC, método 2.164.^[81]

En éste método se toman muestras de suelo a una profundidad de 30 cm utilizando una pala. Debido a que se trata de un método de análisis *ex situ*, este procedimiento es considerado suficiente para tal efecto.

Esta metodología de muestreo asegura que se tome una muestra representativa del terreno que se pretende estudiar.^[82] Las muestras se trasladaron al laboratorio utilizando bolsas de polietileno para poder aislarlas de posibles contaminantes en el trayecto.

Todas las pruebas fisicoquímicas de caracterización del suelo, así como los estudios con lindano y CDs que se describen a continuación se realizaron por triplicado. En los estudios de caracterización se presenta el promedio de los resultados y en los de



cromatografía de gases se presenta el promedio de los datos junto con la desviación estándar.

CARACTERIZACIÓN DEL SUELO

Para realizar los estudios de caracterización que se llevaron a cabo sobre el suelo fue necesario acondicionarlo. Las mezclas fueron homogeneizadas y mezcladas durante un proceso de discriminación del tamaño de la partícula, con un tamiz malla 100 de acero inoxidable, el cual tiene una apertura de 0.150 mm y deja pasar solamente partículas con un tamaño inferior a 150 micras.

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO METÁLICO

Se determinaron los metales presentes en el suelo de estudio con el objetivo de considerar la presencia de posibles interferencias en la formación del complejo de inclusión CD-lindano.

La determinación de los metales presentes en el suelo,^[83] así como su concentración se realizó por medio de espectroscopía de absorción atómica. En este método se hizo una digestión ácida y posteriormente se aplicó calor.

Este procedimiento se utiliza generalmente para saber la cantidad total de metales en muestras sólidas. El procedimiento puede consultarse en el Anexo A.

Las muestras que se analizan por este método deben cumplir dos requisitos fundamentales para prevenir obstrucciones en el equipo:

1. Deben ser filtradas a presión atmosférica con papel filtro Whatman No. 42.
2. Deben contener un mínimo de 5% en volumen de ácido clorhídrico concentrado.



Todos los análisis de absorción atómica fueron realizados utilizando un equipo marca Perkin Elmer Absorption Atomic Series modelo 2380. Los metales determinados mediante esta técnica fueron Fe, Mn, Zn, Pb, Cr y Cu.

MATERIA ORGÁNICA

Para poder observar el papel que desempeña la materia orgánica en los experimentos realizados en este trabajo y poder determinar el contenido de ella en el suelo de estudio, se hizo una eliminación de la materia orgánica.

Este procedimiento permitió contar con dos tipos de suelo distintos para el análisis de desorción del lindano con CDs: uno real, que contenía materia orgánica y uno modelo con ausencia de la misma. La determinación de este parámetro se hizo por medio de gravimetría. La metodología se encuentra reportada en la bibliografía y puede consultarse en el Anexo A.

Otro tipo de procedimiento reportado para la determinación de materia orgánica es mediante la oxidación de ésta en los suelos, para posteriormente realizar una titulación y poder conocer la cantidad de ella presente en los suelos. La determinación de la materia orgánica mediante gravimetría se prefirió sobre la oxidación debido a la complejidad de la técnica y las experiencias reportadas en la literatura utilizando esta metodología.^[84]

CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTO DESEMPEÑO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO

Para tener un parámetro comparativo de contenido de materia orgánica en los dos suelos se hicieron lavados de los suelos real y modelo. Para este fin, se pesaron 50 gramos de cada suelo y se colocaron por separado en vasos de precipitados, se añadieron 100 mL de agua destilada y se dejó reposar la mezcla en agitación constante durante 72 horas. Posteriormente se separó el sobrenadante, el cual fue centrifugado y finalmente filtrado



utilizando un papel filtro Whatman del No. 42. El sobrenadante filtrado fue guardado en refrigeración para los análisis posteriores.

De acuerdo a la bibliografía, en el espectro ultravioleta-visible de la materia orgánica del suelo se observa un pico de absorción máxima característico en 245 nm.^[85] Aprovechando esta propiedad, se utilizó un equipo de cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC por sus siglas en inglés) para hacer la determinación de la cantidad de materia orgánica que pudo separarse de los suelos mediante los lavados anteriormente descritos.

Se empleó un equipo HPLC marca Perkin Elmer modelo series 200. El equipo se encontraba equipado con una columna C-18, la fase móvil utilizada fue una mezcla acetonitrilo-agua en una proporción 70:30 v/v respectivamente. El detector fue un detector UV-Vis a 245 nm.

Las siguientes determinaciones se realizaron tanto para el suelo real como para el suelo modelo. Esto con el propósito de observar posibles cambios en las propiedades del suelo al hacer la eliminación de la materia orgánica.

TEXTURA DEL SUELO

La determinación de la textura del suelo es un parámetro que se considera de los más importantes para poder dar a conocer datos esenciales de suelos cuando se realizan estudios de adsorción-desorción de contaminantes. Este parámetro se determinó siguiendo el procedimiento del hidrómetro de Boyoucus,^[86] cuya metodología se describe en el anexo A.

Una vez obtenidos los porcentajes de contenido de arena, arcilla y limo se recurrió al triángulo de texturas que se muestra en la Figura 11 para poder conocer el tipo de suelo del que se trataba de acuerdo a estos parámetros.

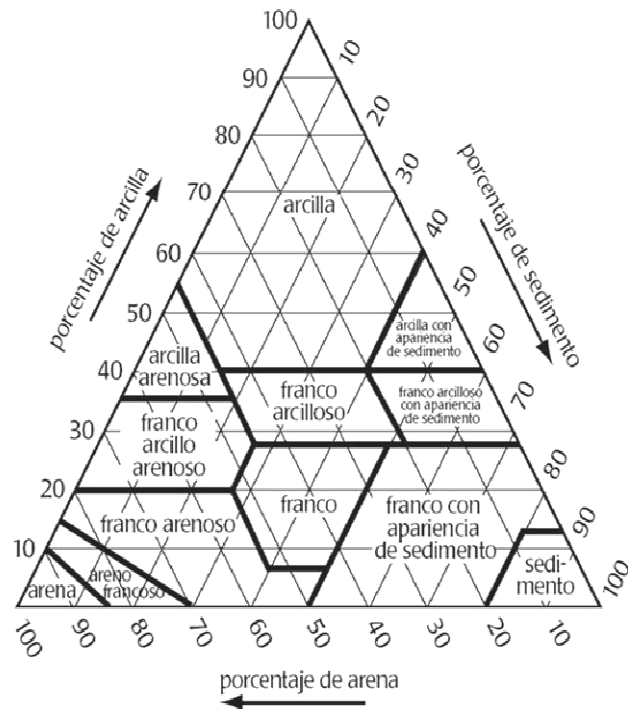


Figura 11. Triángulo de texturas

pH

El pH de los suelos es un parámetro importante para poder contar con una caracterización completa de las matrices utilizadas. El procedimiento se presenta en el Anexo A.

Para determinar el pH del suelo^[87] se utilizó una incubadora con agitación marca Gemmyco Modelo IN-666 a una velocidad de 250 rpm. Una vez agitada la mezcla, se dejó reposar la muestra durante 20 minutos para permitir que todas las sustancias solubles se disolvieran y para dar tiempo que las partes insolubles y/o suspendidas se sedimentaran. Finalmente se procedió a medir el pH del sobrenadante de la muestra utilizando un potenciómetro portátil marca Oakton Modelo PC10 Meter. Este procedimiento se repitió para ambos suelos, el modelo y el real.



CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Para realizar esta determinación se siguió el mismo procedimiento utilizado para medir el pH e igualmente se incluye en el Anexo A. La única variación realizada con respecto a la determinación del pH fue cuando al utilizar el potenciómetro se eligió la opción de medición de la conductividad eléctrica en lugar de pH.

HUMEDAD

La determinación de humedad del suelo se realizó solamente para el suelo real debido a que el suelo modelo fue obtenido a partir del suelo real mediante calcinación de la materia orgánica. Lo anterior nos asegura que la humedad presente en el suelo modelo es eliminada al calcinarlo en el horno. Esta determinación se realizó por medio de gravimetría y el procedimiento está descrito en el Anexo A. ^[40]

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

El fundamento de la metodología para determinar la capacidad de intercambio catiónico de los suelos ^[87] se basa en la extracción de los iones del suelo con una solución de cloruro de bario y trietanolamina con el fin de reemplazar todos los cationes por bario. Posteriormente el Ba^{++} fijado en el suelo se reemplaza por Mg^{++} mediante una solución de sulfato de magnesio. Finalmente se determina el Mg^{++} . La metodología empleada en esta determinación se localiza en el Anexo A.

CAPACIDAD DE RETENCIÓN DE AGUA ^[40]

Para evitar que la humedad natural del suelo interfiriera en esta determinación se utilizó el suelo resultado de la determinación de humedad, para ello se siguió el siguiente procedimiento: se pesaron 20 gramos de suelo junto con un papel filtro de poro mediano



seco de la marca Whatman del No. 42. El filtro se colocó en un embudo, humedeciéndolo un poco para que se ajustara a las paredes del embudo. Se agregó el suelo, inmediatamente después se pesaron y agregaron 100 g de agua destilada y se tapó el embudo con papel aluminio. Se dejó reposando el sistema durante 24 horas. Al transcurrir este tiempo se pesaron el papel filtro con el suelo húmedo y la cantidad de agua que logró pasar a través del suelo. Este procedimiento se realizó para el suelo real y para el suelo modelo. La fórmula utilizada para la determinación de la capacidad de retención de agua de los suelos fue:

$$\%CRA = \frac{wh - a}{ws} * 100$$

Donde:

wh = peso de suelo saturado (g) menos el peso del papel filtro

ws = peso de suelo seco (g)

a = peso de agua retenida (g), que se obtiene al restar el peso del agua que pasa a 100

PRUEBA DE HIDROFOBICIDAD^[88]

Algunos suelos, una vez contaminados, experimentan resistencia a ser mojados o hidrofobicidad, para comprobar el estado de los suelos, una vez contaminados con lindano, que pudiera dificultar los procesos de lavado se siguió la siguiente metodología.

- Se coloca en un vidrio de reloj suelo hasta que se tenga una capa uniforme de aproximadamente 1 cm de grosor.
- Con una jeringa se agregan 2 gotas de agua
- Se observa si las gotas de agua penetran en el suelo, de lo contrario se mide el ángulo entre la gota de agua y el suelo.



DETERMINACIÓN DE LOS MINERALES PRESENTES EN LOS SUELOS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El método de difracción de rayos X es quizás la técnica más utilizada en la identificación de arcillas. Se utiliza principalmente para análisis cualitativos, aunque frecuentemente se han hecho determinaciones semicuantitativas de arcillas. El análisis de difracción de rayos X es un método no destructivo, lo cual quiere decir que la muestra no se ve afectada por el análisis, y puede ser utilizada para otros tipos de estudios. Sin embargo, el método no se aplica al análisis de materiales amorfos o no cristalinos.

La base para el uso de la difracción de rayos X en la investigación de arcillas en suelos es el arreglo sistemático de átomos o iones en planos cristalinos. Cada especie mineral se caracteriza por un arreglo atómico específico, creando planos atómicos característicos que pueden difractar o reflejar a los rayos X.

En la mayoría de los cristales, los espaciamentos atómicos, o planos cristalinos, tienen casi la misma dimensión que la longitud de onda de los rayos X. Laue fue quizás el primero en descubrir, en 1912, que los rayos X pueden ser difractados por los átomos en un plano cristalino, produciendo patrones característicos. Este patrón de difracción es utilizado como una huella dactilar en la identificación de especies minerales.^[89]

Con la finalidad de poder conocer la composición de los suelos, real y modelo, se corrieron muestras de ambos en un difractómetro de rayos X marca Bruker modelo D8 Advance. Las muestras se manejan en forma de polvos y se colocan en un portaobjetos para ser introducidas posteriormente al difractómetro de rayos X.



LINDANO Y CICLODEXTRINAS

El lindano utilizado en el estudio se obtuvo comercialmente de la marca Aldrich, número de catálogo 23,339-0, nombre IUPAAC 1,2,3,4,5,6-hexachlorociclohexano, isómero γ , con una pureza del 97 %p.

Las CDs fueron, igualmente obtenidas comercialmente, la α -CD se obtuvo de la compañía Sigma, a un 99 %p de pureza, número CAS 10016-20-3, la β -CD se obtuvo de la compañía Aldrich, en forma de hidrato, con un contenido de agua del 12 %p y número CAS 68168-23-0, finalmente la γ -CD se obtuvo de la compañía Aldrich, en forma de hidrato, con un número CAS 91464-90-3 y un contenido de agua del 13 %p.

CURVA DE CALIBRACIÓN DE LINDANO EN CROMATOGRAFÍA DE GASES

La curva de calibración de lindano se obtuvo utilizando un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer modelo Clarus 500, equipado con un detector de captura de electrones (ECD por sus siglas en inglés). Para este fin se preparó una solución de lindano en metanol a 50 ppm. Este solvente se prefirió sobre agua debido a la poca solubilidad que el lindano presenta en ella.

De la solución inicial se hicieron diluciones a 0.5, 1, 5, 7, 10, 13, 15 y 25 ppm de lindano. Se inyectó 1 μ L de cada disolución en el cromatógrafo de gases utilizando una jeringa marca Hamilton modelo-1701 de 10 μ L de capacidad. La columna con la cual se encontraba equipada el cromatógrafo de gases es una columna HP-5ms, con una composición (5%-fenil)-metilpolisiloxano, el gas acarreador y gas *make up* fue nitrógeno de grado cromatográfico. El método utilizado en el equipo fue el 608 de la EPA para la determinación de sustancias halogenadas. Las condiciones se muestran en la Tabla 5:



Tabla 5. Condiciones en el cromatógrafo de gases

Temperatura del horno (°C)	210
Temperatura del Inyector (°C)	240
Temperatura del detector (°C)	350
Gas acarreador	Nitrógeno a 10 psi
Tiempo de análisis	11 minutos

IDENTIFICACIÓN DE LOS PICOS EN EL CROMATOGRAMA

Para identificar los picos en los cromatogramas que se obtuvieron y poder saber cuál de las señales era la que tenía que tomarse en cuenta para hacer las determinaciones de concentración de lindano a lo largo del estudio, se inyectó en el cromatógrafo de gases 1 μL de metanol. Lo anterior tuvo como finalidad conocer el pico correspondiente al solvente. Posteriormente se inyectó una muestra, igualmente de 1 μL , de disolución de lindano en metanol, pudiéndose determinar la señal correspondiente al lindano.

ESTUDIO DE INTERACCIÓN ENTRE CICLODEXTRINAS Y LINDANO

Para conocer el tiempo en el cual se alcanza la saturación de las disoluciones de CDs con el lindano se procedió a realizar el estudio de interacción entre los distintos tipos de CD y el lindano.

Para ello se prepararon disoluciones de cada CD (α , β y γ) a una concentración molar de 2.41×10^{-4} . Esta concentración mantiene una relación molar 10:1 CD-lindano con la máxima cantidad de lindano que puede disolverse en agua (7 mg/L). De cada disolución de CDs se colocaron 100 mL en botellas de vidrio color ámbar (para evitar el paso de la luz) de 200 mL de capacidad, se agregó lindano a cada una de ellas en forma de polvo.

Las muestras se taparon y se colocaron en agitación continua utilizando una incubadora con agitación marca Gemmyco Modelo IN-666 a una velocidad de 250 rpm, se tomaron alícuotas de 0.2 mL a intervalos de tiempo conocidos.

Las alícuotas fueron centrifugadas y filtradas utilizando un papel filtro marca Whatman del No. 42, posteriormente se cuantificó la cantidad de lindano en cada una de ellas, utilizando el cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones.

Este procedimiento puede entenderse mejor al observar la Figura 12.

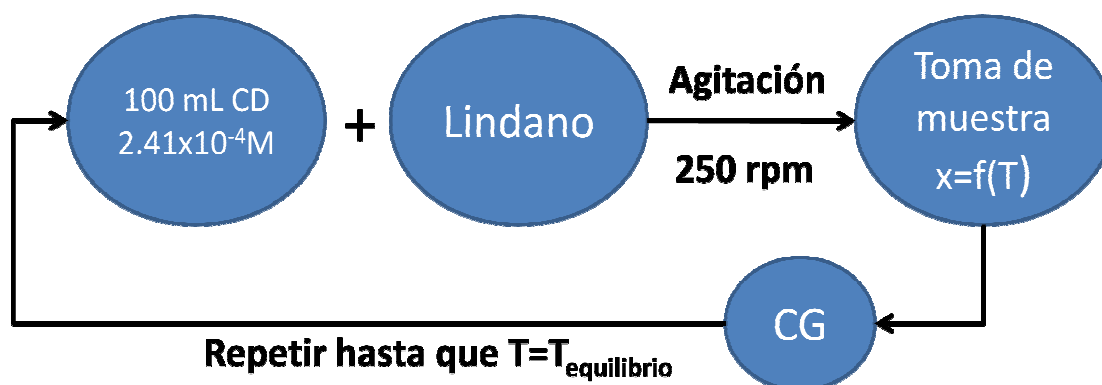


Figura 12. Diagrama de bloques del estudio de interacción entre las CDs y lindano

ESTUDIO DE SOLUBILIDAD APARENTE DE LINDANO EN CICLODEXTRINAS

El término “solubilidad aparente” se utiliza para designar la cantidad de lindano que puede estar presente en una disolución, ya sea estando solubilizado o formando complejos de inclusión con CDs. Esta nomenclatura se encuentra ampliamente reportada en la mayoría de los trabajos que involucran el uso de CDs.

Una vez conocido el tiempo en el cual ya el lindano satura o alcanza el equilibrio con las disoluciones de CDs se procedió a preparar disoluciones de CDs que mantuvieran



una relación molar CD-lindano de 1:1 y 1:10, respectivamente. Esto se realizó para cada tipo de CD.

Por lo que se colocaron 100 mL de cada una de las disoluciones en botellas de vidrio color ámbar de 200 mL de capacidad, y se agregó lindano a cada una de ellas, después se taparon y se colocaron a agitación continua utilizando una incubadora con agitación marca Gemmyco Modelo IN-666 a una velocidad de 250 rpm durante el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio para garantizar la completa interacción entre ambas sustancias.

Una vez transcurrido el tiempo de interacción, las muestras se centrifugaron y filtraron utilizando un papel filtro marca Whatman del No. 42 y posteriormente la cantidad de lindano presente en cada una de ellas se determinó mediante cromatografía de gases.

La figura 13 muestra un bosquejo del procedimiento mencionado anteriormente.

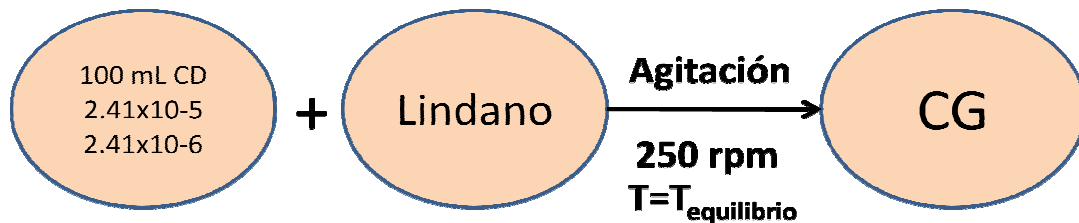


Figura 13. **Diagrama de bloques del estudio de solubilidad aparente de lindano en CDS**

CONTAMINACIÓN DE LOS SUELOS

Debido a la poca solubilidad de lindano en agua, se preparó una solución de lindano en metanol a 25 ppm. Se colocaron 20 gramos de cada suelo en botellas ámbar y se agregaron 200 mL de la disolución de lindano en metanol preparada previamente.

Las botellas se agitaron a 250 rpm y se tomaron alícuotas de 0.2 mL a tiempos conocidos, las cuales fueron centrifugadas y filtradas utilizando un papel filtro marca Whatman del No. 4 para poder cuantificar el lindano presente mediante cromatografía de gases. Este procedimiento se repitió hasta que se observó que la concentración de lindano en el filtrado se mantenía constante.

El procedimiento anterior puede observarse en la Figura 14.

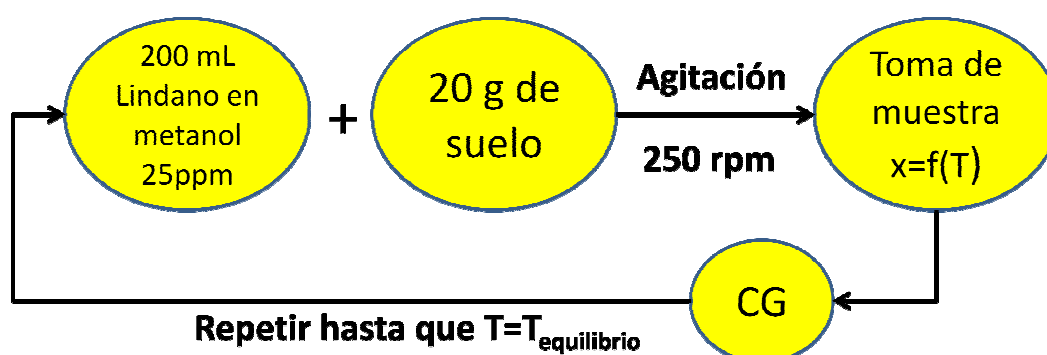


Figura 14. Diagrama de bloques del estudio de adsorción de lindano en los suelos

Las cantidades de lindano retenido en los suelos se determinaron mediante un balance de masa. Se conocían las cantidades de lindano que estaban presentes en la disolución contaminante. Después de contaminar el suelo se cuantificó la cantidad de plaguicida en el sobrenadante. La diferencia entre la cantidad de lindano presente al inicio y la cantidad al final del proceso de contaminación de los suelos, corresponde a la cantidad de lindano que fue retenida en cada muestra, esto puede expresarse de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Conc. = 10 * \left(25 - \left(\frac{y}{7000000} \right) \right)$$

Donde:

Conc representa la concentración de lindano que queda retenido en el suelo (ppm).
y es el valor del área bajo el pico de lindano obtenida de los cromatogramas ($\mu V \cdot s$).



7000000 se obtiene del modelo al cual se ajustó la curva de calibración.

25 es la concentración de lindano en la disolución contaminante (ppm).

10 es el factor de conversión entre la disolución y el suelo, se utilizaron 200 ml de disolución para contaminar 20 gramos de suelo, la relación es de 200/20 igual a 10.

El modelo al cual se ajustó la curva de calibración (Anexo B) es:

$$y = 7x10^6 x$$

En ella y representa el área bajo el pico del lindano en los cromatogramas y x la concentración de lindano en la disolución inyectada en el cromatógrafo de gases.

Por lo que, realizando el balance de masas tenemos que:

$$\text{Conc. suelo (ppm)} = \frac{(\text{mg de lind en disolución contaminante} - \text{mg de lind en sobrenadante})}{\text{Kg de suelo}}$$

No se cuenta con los miligramos de lindano en la solución contaminante ni en el sobrenadante, pero la concentración de lindano en el sobrenadante se obtiene a partir del modelo al cual se ajustó la curva de calibración y la concentración de lindano en la disolución contaminante se conoce, por lo que:

$$\text{Conc. suelo (ppm)} = \frac{\left(25 \text{ mg de lind/L} - \left\{\frac{y}{7x10^6}\right\} \text{ mg de lind/L}\right)}{\text{Kg de suelo}}$$

Y se utilizaron 200 mL de disolución contaminante, es decir 0.2 L y 20 gramos de suelo para contaminar (0.02 Kg), entonces:

$$\text{Conc. suelo (ppm)} = \frac{\left(25 - \left\{\frac{y}{7x10^6}\right\}\right) \left(\frac{\text{mg de lind}}{\text{L}}\right) (0.2 \text{ L})}{0.02 \text{ Kg de suelo}}$$



Por lo que, simplificando, se tiene:

$$\text{Conc. suelo (ppm)} = 10 \left(25 - \left\{ \frac{y}{7 \times 10^6} \right\} \right) \left(\frac{\text{mg de lind}}{\text{Kg de suelo}} \right)$$

Que es la fórmula utilizada para conocer la concentración de lindano que se adsorbió en los suelos.

LAVADO DE LOS SUELOS

Los suelos contaminados obtenidos del estudio de adsorción de lindano fueron preparados para su utilización en las pruebas de desorción con CDs. Para ello, se centrifugaron las suspensiones de suelo con lindano, se retiró el sobrenadante y el residuo se llevó a sequedad en estufa a 50 °C durante 72.

La evaluación de la eficiencia de extracción de lindano en suelos empleando CDs se efectuó tanto para el suelo real como para el suelo modelo, probando en ambos casos las tres CDs. El procedimiento general se describe a continuación.

Se tomó una muestra de 50 g (peso seco) de suelo contaminado y se colocó en una botella ámbar, se agregaron 250 mL de solución de CD a una concentración de 2.4×10^{-4} M.

Las botella se agitó a 250 rpm, se tomaron alícuotas de 0.2 mL a tiempos conocidos, las que fueron son centrifugadas y filtradas, cuantificando la cantidad de lindano por cromatografía de gases. Este procedimiento se repitió hasta observar que se alcanzaba el equilibrio.

La metodología mencionada anteriormente puede observarse en la Figura 15.

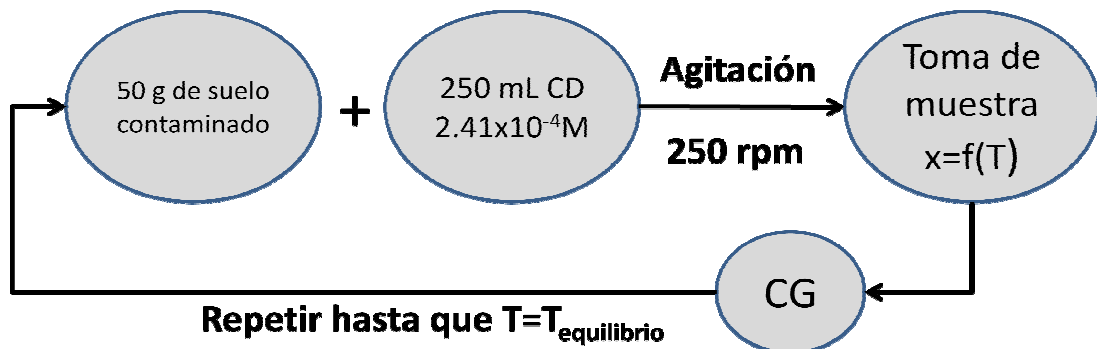


Figura 15. Diagrama de bloques de la desorción de lindano utilizando disoluciones de CDs

Una vez determinado el tiempo de equilibrio, se tomaron muestras de 50 g de cada suelo contaminado y se colocaron en botellas de color ámbar, se agregaron, por separado, 250 mL de disoluciones de CDs a concentraciones de 2.4×10^{-5} y 2.4×10^{-6} M, lo anterior con el fin de mantener una relación molar lindano-CD de 1:10 y 1:1 respectivamente con la máxima solubilidad de lindano en agua. Estas concentraciones pueden dar a conocer si la formación del complejo de inclusión entre las CDs y el lindano se lleva a cabo solamente en concentraciones equimolares o no.

Las botellas fueron agitadas hasta alcanzar el equilibrio y se tomaron alícuotas de 0.2 mL, las cuales fueron centrifugadas y filtradas para posteriormente cuantificar por cromatografía de gases la cantidad de lindano presente.

El procedimiento descrito se repitió empleando únicamente agua destilada para efectuar la suspensión de los suelos contaminados. El proceso puede observarse en la Figura 16.

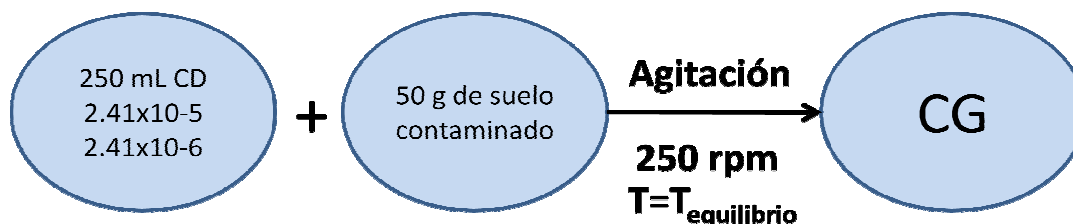


Figura 16. Diagrama de bloques de la desorción de lindano utilizando disoluciones de CDs a distintas concentraciones

CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO CICLODEXTRINA-LINDANO

Para caracterizar el complejo de inclusión CD-lindano se mezclaron 20 mL de una disolución acuosa concentración 2.41×10^{-4} M de cada una de las CDs empleadas en el estudio y lindano en forma de polvo. La mezcla se agitó hasta alcanzar el equilibrio y fue posteriormente filtrada y acondicionada para cada uno de los respectivos análisis.

Cada mezcla lindano-CD fue caracterizada mediante espectroscopía de infrarrojo y espectrofotometría de fluorescencia.

ESPECTROFOTOMETRÍA DE INFRARROJO

Para realizar el espectro de infrarrojo del complejo lindano-CD se tomó una alícuota de 1 mL de la mezcla respectiva y se evaporó a sequedad. Con el residuo sólido se prepararon pastillas al 2 %p empleando KBr anhidro.

Se elaboraron pastillas tanto de α -, β - y γ -CDs como de lindano puro; además de los complejos de lindano con las 3 CDs. Una vez obtenidas las pastillas se colocaron en la estufa a 50 °C durante 48 horas para asegurar la ausencia de humedad al momento de introducirlas al equipo de infrarrojo (marca Nicolet, modelo Nexus 470 ESR).



ESPECTROFOTOMETRÍA DE FLUORESCENCIA

La espectrofotometría de fluorescencia se llevó a cabo tomando alícuotas de 2 mL de cada una de las mezclas lindano-CD; además se realizaron espectros de referencia para el disolvente (agua), cada una de las tres CDs empleadas y el lindano.

Igualmente, para comprobar que la interacción entre el lindano y ls CDs es mediante la formación de complejos de inclusión y no se tratan de simples mezclas físicas, se efectuaron espectros de fluorescencia de mezclas CDs-lindano preparadas al momento.

El espectrofotómetro de fluorescencia utilizado fue un equipo marca Shimadzu modelo RF-5301PC. La excitación del equipo se efectuó a una longitud de onda de 220 nm, la emisión en un rango de 250-800.



CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

SUELO

Al hacer pasar el suelo tal y como se muestreó a través de la malla del número 100, logró pasar en promedio 59.8 %p. Los restos que no pasaron se desecharon, ya que se trataban principalmente de rocas y restos de tejido vegetal o raíces.

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE METALES MEDIANTE ABSORCIÓN ATÓMICA

El análisis por absorción atómica del suelo de estudio, arrojó las concentraciones de metales que se presentan en la Tabla 6.



Tabla 6. Contenido de metales (ppm) en el suelo

Muestra	Fe	Mn	Zn	Pb	Cr	Cu
1	10.4	0.262	0.042	0.016	0.017	0.065
2	11.7	0.267	0.045	0.006	0.021	0.068
Promedio	11.05	0.265	0.044	0.011	0.019	0.067

Para todos los metales, las concentraciones encontradas se encuentran por debajo de los límites permitidos,^[90] con concentraciones menores a una parte por millón, con excepción del Fe, el cual se encuentra presente naturalmente en los suelos, por lo que es considerado un oligoelemento.

Estos datos permiten inferir que el suelo no se encuentra contaminado por alguno de estos metales, lo cual es un factor importante tratándose de un suelo destinado para la producción de agave orgánico.

Por otro lado, las bajas concentraciones de metales encontradas permitieron descartar fenómenos de competencia con el lindano para entrar en la cavidad interna de las CDs, puesto que se ha reportado la formación de complejos metálicos con CDs a pH básico como estrategia para la remediación de suelos contaminados con metales pesados.^[91]

ELIMINACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA

Al realizar los espectros UV-Vis del suelo con y sin materia orgánica se observó la ausencia de picos definidos en el rango de longitud de onda marcado por la técnica. Aún cuando la bibliografía menciona que existe un pico de máxima absorción en 245 nm, característico para la materia orgánica del suelo,^[85] esta señal no pudo observarse en los espectros obtenidos tanto del suelo real como del modelo, por lo que fue necesario realizar análisis en HPLC, de las soluciones obtenidas al hacer lavados con agua en ambos suelos, ajustando el detector UV-Vis a la longitud de onda referida.

COMPROBACIÓN DE LA ELIMINACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DE LOS SUELOS POR MEDIO DE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTO DESEMPEÑO

En la Figura 17 se muestran los cromatogramas de HPLC de los sobrenadantes acuosos obtenidos por lavado de los dos suelos.

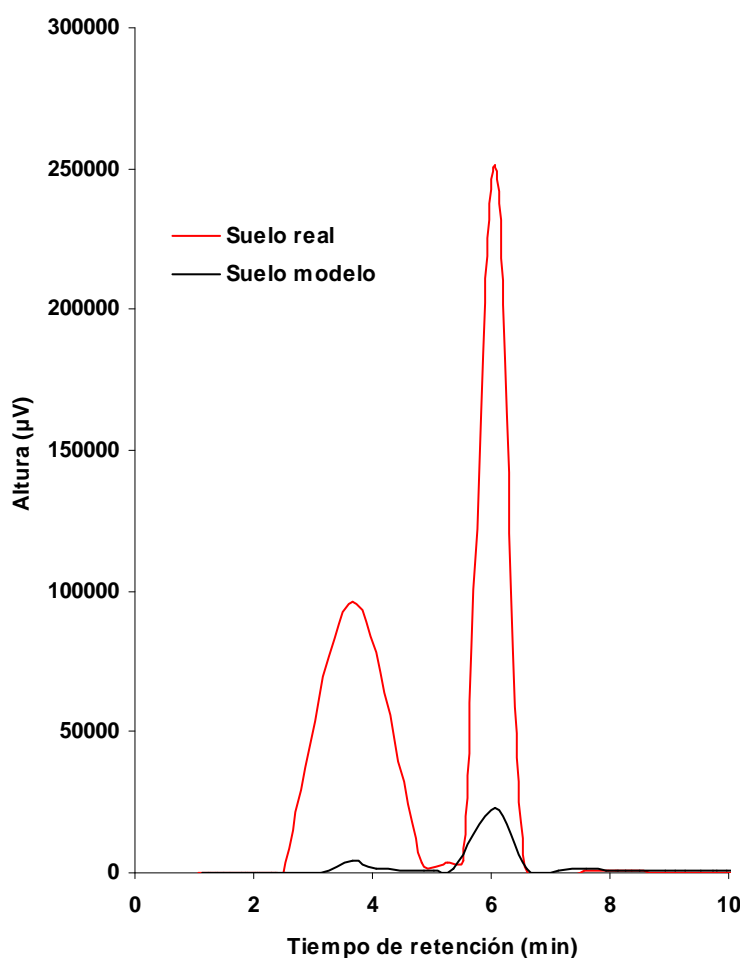


Figura 17. Cromatogramas de lavados de suelos con y sin materia orgánica

El detector UV-Vis ajustado a una longitud de onda de 245 nm, muestra la presencia de dos picos a tiempos de retención de 3.7 y 6 minutos. Cabe mencionar que el área bajo la



curva de estos picos disminuye considerablemente en el suelo modelo comparado con el suelo real.

Puesto que es en el suelo modelo donde se realizó la eliminación de la materia orgánica por calcinación, y debido a que ninguna otra variable del suelo fue modificada, se atribuye el cambio en la altura de ambos picos a la presencia de materia orgánica en el suelo real, con una disminución sustancial de la misma en el suelo modelo.

CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS

Los resultados obtenidos para la caracterización de los suelos real y modelo se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Caracterización de los suelos real y modelo

Parámetro	Suelo Real	Suelo Modelo
Arena (%p)	97.97	99.5348
Arcilla (%p)	2.0116	0.0625
Limo (%p)	0.0173	0.0032
Textura	Arenoso	Arenoso
pH	7.88	11.14
Cond. Eléct. (μ s)	300.67	573.67
Humedad (%p)	0.39	-
Materia org. (%p)	1.3137	-
CIC (meq/100 g)	5.5495	1.5547
Hidrofobicidad	No se observa	No se observa
CRA (%)	5.44	7.583

- Estos valores no fueron determinados en el suelo modelo debido a que fue obtenido a partir del suelo real mediante calcinación. Los métodos para determinar estos parámetros se basan en evaporación de agua y calcinamiento de la materia orgánica, para posteriormente obtener los valores por diferencia de peso.



De acuerdo a los resultados obtenidos se observa que la textura en ambos suelos es de tipo arenoso, con un porcentaje de arena que supera el 97 %p en ambos casos.

Para el suelo modelo, se observa una disminución en las proporciones relativas de arcilla y limo con respecto a arena, esto se atribuye a la eliminación de humedad y materia orgánica presentes en el suelo real.

La variación en la proporción relativa de arcilla es importante, toda vez que el contenido de la misma en los suelos es una de las principales variables que influyen en el proceso de adsorción-desorción de contaminantes en los mismos.^[38]

El pH del suelo real es ligeramente básico, cercano a neutro. El suelo modelo en cambio presenta una elevación considerable del pH. Este fenómeno puede atribuirse a diferentes factores, entre los cuales se destaca el hecho de que en el proceso de calcinación de la materia orgánica se generan sales minerales de carácter básico que tiendan a aumentar el potencial hidrógeno de la muestra.

Esta variación en el pH no influye en los propósitos de este trabajo. Si bien el pH puede influir en la formación de complejos de inclusión de las CDs, este efecto se ha reportado únicamente para su interacción con metales pesados. Por lo que se descarta la interferencia de este parámetro en la dinámica de la formación de complejos entre las CDs y el lindano.

La generación de sales minerales derivadas de la incineración de la materia orgánica explica asimismo el aumento en la conductividad eléctrica observado en el suelo modelo si se compara con el suelo real.

La determinación de la humedad nos da una aproximación de la cantidad de agua presente en el suelo. Aquí influyen muchos factores naturales como la lluvia, el sol, el



viento y algunos otros provenientes de la actividad humana como son entre otras: el riego y la adición de sustancias fertilizantes higroscópicas al suelo.

Se dice que un suelo se encuentra saturado cuando todos sus poros están llenos de agua, yendo los valores normales de contenido de humedad para suelos que se consideran aptos para la agricultura están en un rango comprendido entre 7 y 20 %p,^[40] dependiendo de las propiedades fisicoquímicas de los suelos.

La toma de muestra del suelo fue hecha en el mes de abril, que es considerado un mes de seca. Los resultados demuestran que el suelo real tiene una humedad inferior a los contenidos normales de humedad.

Estos resultados, aún cuando fueron necesarios para tener una caracterización completa del suelo de estudio, no se consideran como un factor probable de interferencia para este trabajo, toda vez que que el mismo se centra en hacer lavados del suelo con disoluciones acuosas.

El contenido de materia orgánica en el suelo de estudio se encuentra dentro de los parámetros establecidos para los suelos de uso agrícola, en donde se estima que un contenido de alrededor del 2 %p de materia orgánica es adecuado.^[84]

La determinación de este parámetro resulta importante en este estudio, toda vez que se ha reportado que los contaminantes del suelo pueden interactuar de diversas maneras con la materia orgánica, mediante la formación de enlaces de estructura compleja, lo que lleva a que los contaminantes sean retenidos con mayor fuerza en suelos con alto contenido de materia orgánica.^[38]

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de un suelo se define como la capacidad del mismo para retener o intercambiar iones positivos; en otras palabras, este parámetro nos da a conocer la fuerza con la cual el suelo retiene a los cationes metálicos, mientras



mayor sea este valor, el suelo los retendrá con mayor fuerza. Esta propiedad se encuentra relacionada con el área superficial y la carga superficial de la arcilla, además de estar influenciado por la materia orgánica presente en el suelo, la cual también es capaz de retener a especies iónica positivas.^[38]

El suelo modelo tiene un valor menor de CIC que el suelo real, es decir la capacidad del suelo modelo para retener iones positivos ha disminuido con respecto al suelo real. Esto es lógico, ya que al hacer la incineración del suelo se retira la materia orgánica, la cual junto con la arcilla son especies con cargas eléctricas negativas y por lo tanto capaces de retener con mayor efectividad a los cationes metálicos.^[92,9394]

En las pruebas de hidrofobicidad, la gota de agua penetraba con mucha facilidad a través de los dos suelos, lo que llevó a concluir que no presentan carácter hidrofóbico previo a su contaminación con lindano. Una vez contaminados, los suelos no cambiaron su carácter en cuanto a hidrofobicidad. Esto se comprobó ya que se hicieron lavados de los suelos con agua y disoluciones acuosas de CDs. En la realización de estos procesos no se observó dificultad alguna para que el agua pudiera penetrar en los suelos una vez contaminados.

Por último, en la prueba de capacidad de retención de agua, se encontró que el suelo modelo, al no tener materia orgánica, puede retener mayor cantidad de agua que el suelo real que sí la contiene. Esto se debe probablemente a posibles poros sin ocupar procedentes de la eliminación de la materia orgánica en donde las moléculas de agua pueden entrar.

DETERMINACIÓN DE LOS MINERALES PRESENTES EN LOS SUELOS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los resultados obtenidos para la difracción de rayos X tanto del suelo real como del suelo modelo, se muestran en las Figura 18.

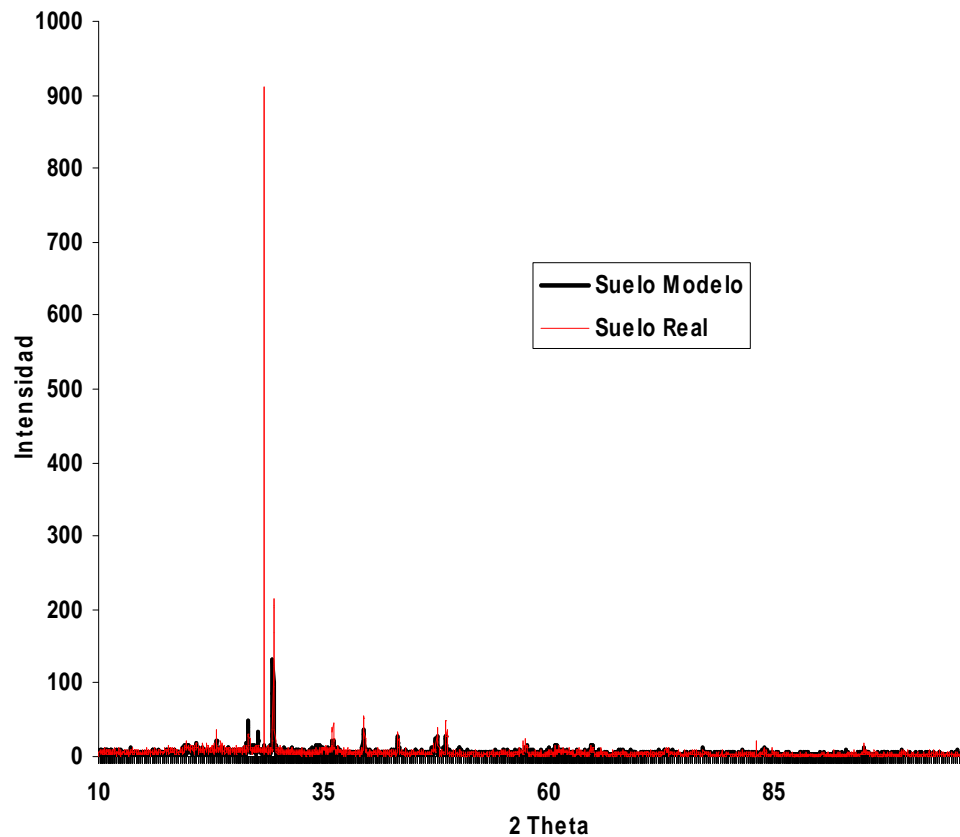


Figura 18. Difractograma de rayos X de los suelos

El difractograma muestra dos picos principales para el suelo real a un ángulo 2θ de 28.3° y 29.45° , mientras que el suelo modelo sólo muestra un pico principal a un ángulo 2θ de 29.45° .

Una vez conocidos los picos que presentan mayor intensidad en el difractograma, se procede a la Tabla de conversión 2θ -Espaciamento d (Anexo B) y se obtienen los valores de dicho espaciamento en nm, posteriormente se procede a buscar dichos valores en las Tablas de espaciamento d de ciertos minerales (Anexo B).

Al realizar el procedimiento anterior se observó que el suelo real se encontraba constituido principalmente de feldepatos y el suelo modelo de calcita. Estas variaciones



en los arreglos espaciales de ambos suelos, implican cambios en la forma y dimensiones de los poros del suelo y este hecho puede tener alguna influencia en las propiedades de adsorción y desorción de contaminantes en la matriz sólida.

LINDANO Y CICLODEXTRINAS

IDENTIFICACIÓN DE PICOS EN EL CROMATOGRAMA

El cromatograma obtenido al inyectar la disolución de lindano en metanol en el cromatógrafo de gases se muestra en la Figura 19.

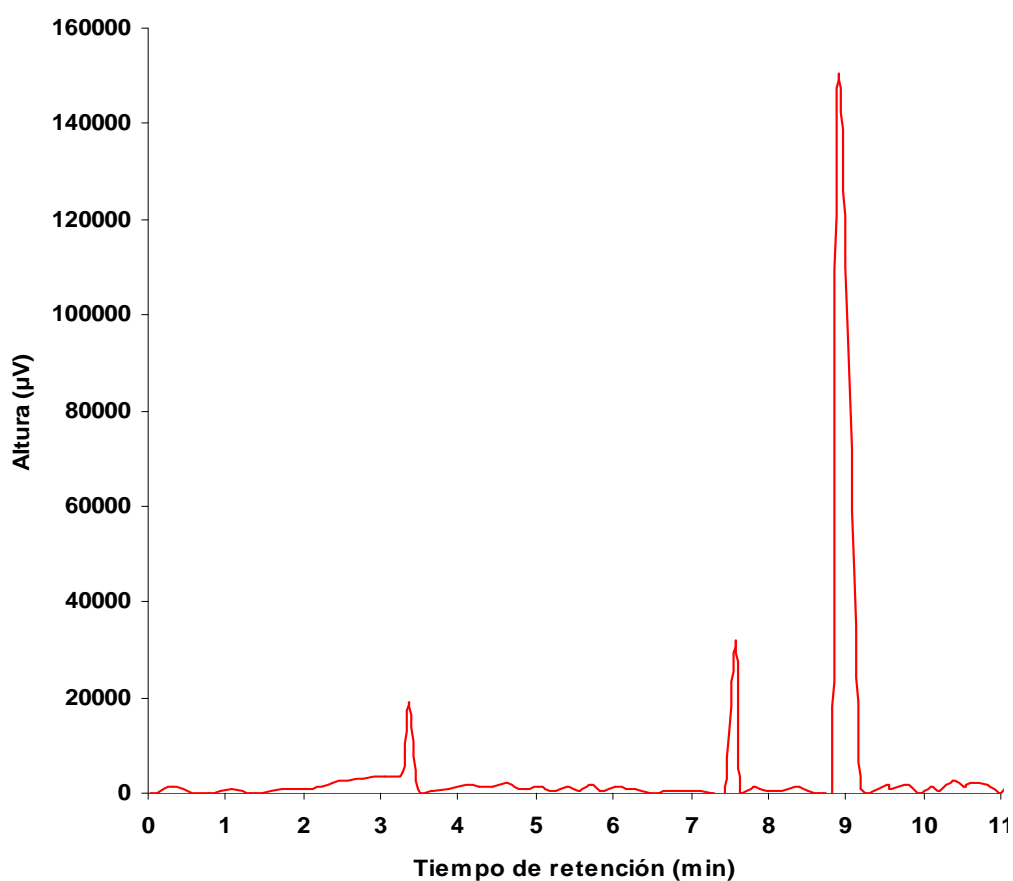


Figura 19. Cromatograma de lindano en metanol



En la Figura 19 se puede observar que aparecen tres picos, siendo el de mayor área aquél que se encuentra a un tiempo de retención de 9 minutos, este se atribuye al lindano, el pico que aparece a un tiempo de retención de 7.5 minutos se atribuye a impurezas, ya que el lindano utilizado tenía una pureza del 97 %p. El pico a los 3.5 minutos de tiempo de retención corresponde al solvente utilizado, en este caso metanol.

Cabe mencionar que aunque la mayor composición de la mezcla inyectada en el cromatógrafo de gases es metanol, el pico que presenta mayor área bajo la curva es aquél que se atribuye al lindano. Esto se debe precisamente a la respuesta del detector. El ECD es un tipo de detector que se encuentra diseñado para la determinación de concentraciones de elementos halogenados, en este caso el cloro.

Mediante la obtención del cromatograma mostrado en la Figuras 19 se muestra que la técnica de inyección de muestras de lindano en el cromatógrafo de gases es un método útil para poder determinarlo en una muestra problema, pudiéndose determinar su tiempo de retención, el cual tiene un valor razonable dentro de un análisis cromatográfico.

Además es claro que la señal del lindano se puede discriminar tanto de aquélla debeida al disolvente como de la impureza, debido a la diferencia considerable de tiempos de retención entre los tres picos.

ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ENTRE CICLODEXTRINAS Y EL LINDANO

En la Figura 20 y Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos del estudio cinético de la interacción entre el lindano y las CDs.

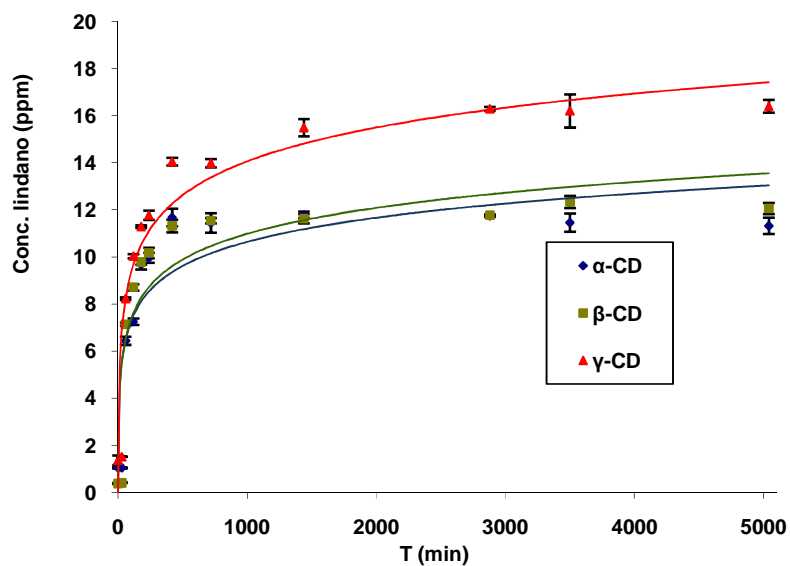


Figura 20. Estudio cinético de la interacción entre el lindano y las CDs

Tabla 8. Datos experimentales del estudio de la interacción entre las CDs y el lindano

Promedio			
T(min)	α-CD	β-CD	γ-CD
1	1.039834286	0.37954381	1.356819048
30	1.041825714	0.412237143	1.514342857
60	6.441828571	7.144714286	8.232285714
120	7.250685714	8.707151429	10.03368571
180	9.67397619	9.788357143	11.28866667
240	9.9648	10.1696	11.77494286
420	11.68175714	11.31855429	14.04968571
720	11.44448214	11.54141071	13.98369643
1440	11.78909524	11.62488095	15.49404762
2880	11.74919048	11.7632381	16.29619048
3500	11.46053571	12.33742857	16.20435714
5040	11.32282143	12.06053571	16.40428571



De la Figura 20 y Tabla 8 se observa que el equilibrio al poner en contacto disoluciones acuosas de CDs y lindano se alcanza para todos los tipos de CDs a un tiempo de 3500 minutos aproximadamente.

Para las tres CDs empleadas, el efecto observado es un aumento en la solubilidad aparente del organoclorado en agua.

Así, partiendo de que la solubilidad del lindano en agua es de 7.3 mg/L, la γ -CD logra aumentar la solubilidad normal de lindano en agua a temperatura ambiente en 2.3 veces, mientras que tanto α - como β -CDs presentan una efectividad ligeramente menor, al lograr incrementar la solubilidad normal de lindano en agua en 1.6 y 1.7 veces respectivamente.

La diferencia en el comportamiento de las CDs al mejorar la solubilidad aparente de lindano en agua se atribuye a la diferencia del tamaño de cavidad entre ellas; es lógico suponer que la γ -CD sea la sustancia más eficaz para mejorar la solubilidad aparente de lindano en agua, ya que tiene 8 unidades de glucosa en sus estructura y por ende, un mayor volumen de cavidad interna, comparada con las otras dos CDs, lo cual lleva a considerar el hecho de que esta cavidad podrá albergar con mayor facilidad a la molécula del lindano.

ESTUDIO DE SOLUBILIDAD APARENTE DE LINDANO EN CICLODEXTRINAS

En la Figura 21 se muestran los resultados obtenidos al poner en contacto disoluciones acuosas de CDs y lindano que mantienen una relación molar lindano-CD de 1:10, 1:1 y 10:1 con una solución acuosa saturada de lindano a temperatura ambiente.

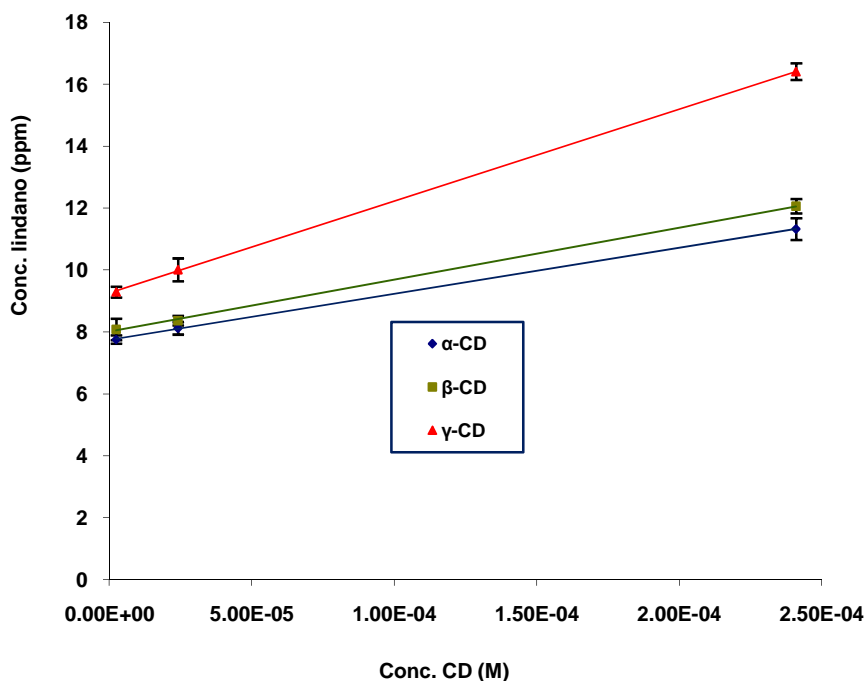


Figura 21. Solubilidad aparente de lindano en disoluciones de CDs

Para las tres CDs, Se observa que la mejora en la solubilidad aparente del lindano es proporcional a la concentración de CDs empleada, por lo que pueden ajustarse los resultados obtenidos a un modelo lineal.

Tanto la α - como la β -CDs presentan un comportamiento similar en cuanto a la mejora de la solubilidad aparente de lindano en agua. Por otro lado, la γ -CD es aquella que presenta el mejor desempeño.

En concentraciones bajas, el comportamiento de las tres CDs es muy similar. Así en una relación molar CD-lindano 1:10, los tres oligosacáridos aumentan ligeramente la solubilidad aparente del lindano en 1.06, 1.11 y 1.27 veces la concentración de lindano en agua, para la α -, β -, y γ -CDs respectivamente (Tabla 9).



En concentraciones equimolares CD-lindano, el comportamiento cambia puesto que las α y β -CDs aumentan la solubilidad aparente del plaguicida en 1.11 y 1.15 veces, mientras que la γ CD lo hace en 1.37 veces, lo cual muestra una vez más el papel que juega el tamaño de la cavidad de las CDs en el proceso de formación de complejos de inclusión.

En la Tabla 9 se pueden observar las relaciones de la solubilidad aparente de lindano en disoluciones acuosas de CDs a distintas concentraciones entre la máxima solubilidad de lindano en agua a temperatura ambiente.

Tabla 9. Solubilidad aparente de lindano en disoluciones acuosas de CDs

CD	Conc. CD (M)	Conc. Lindano (ppm)	Q
α	2.41E-06	7.76	1.06
	2.41E-05	8.12	1.11
	2.41E-04	11.32	1.55
β	2.41E-06	8.08	1.11
	2.41E-05	8.37	1.15
	2.41E-04	12.06	1.65
γ	2.41E-06	9.29	1.27
	2.41E-05	10.01	1.37
	2.41E-04	16.40	2.25

Q es la relación solubilidad mejorada con CD entre la máxima solubilidad de lindano en agua

CONTAMINACIÓN DE LOS SUELOS

Las cantidades de lindano retenido en los suelos se conocieron mediante un balance de masa, el cual fue explicado en el capítulo 2.

En la Figura 22 y Tabla 10 se muestra la adsorción de lindano tanto en el suelo real como en el suelo modelo.

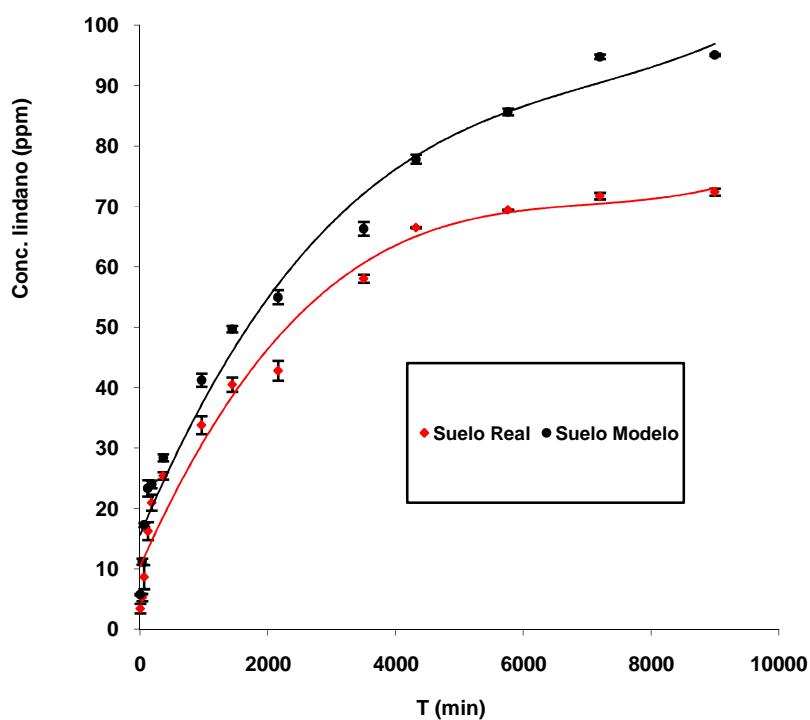


Figura 22. Adsorción de lindano en los suelos

Tabla 10. Datos de adsorción de lindano en los suelos

T(min)	Promedio	
	SR	SM
1	3.416326531	5.736734694
30	5.242857143	11.18571429
60	8.631428571	17.27428571
120	16.25142857	23.32285714
180	20.94857143	23.97714286
360	25.39285714	28.37857143
960	33.78571429	41.24
1440	40.50714286	49.67857143
2160	42.79428571	54.96857143



3500	58.04571429	66.28571429
4320	66.48214286	77.8
5760	69.4047619	85.62380952
7200	71.6952381	94.78095238
9000	72.36785714	95.07142857

Se observa que el lindano se retiene en mayor proporción en el suelo modelo que en el suelo real, en una proporción mayor a 1.2 veces. Esto es probablemente debido a que el contaminante puede entrar en los poros presentes en el suelo modelo en donde se encontraba la materia orgánica. Con ello se muestra que el contenido de materia orgánica del suelo de estudio influye marcadamente en el proceso de adsorción del lindano.

Muchos trabajos han publicado la interacción de la materia orgánica con contaminantes, en ellos se describen los procesos de adsorción en los suelos de estas sustancias mediante la formación de enlaces de diversos tipos con la materia orgánica presente.^[38,89]

Sin embargo, es también conocido que la cantidad de contaminante que se retiene en suelos con poco contenido de materia orgánica es mucho mayor que aquélla que puede retenerse en suelos con contenidos considerables de materia orgánica. Es decir, la presencia de materia orgánica en el suelo disminuye la cantidad de contaminantes que se adsorben, pero la fuerza con la que se adsorben es mayor.^[89]

LAVADO DE LOS SUELOS

En la Tabla 11 se muestran, para el suelo real y para el suelo modelo, las cantidades de lindano que pudieron removerse de ellos utilizando solamente agua como agente de lavado.



Tabla 11. Desorción de lindano utilizando agua

T(min)	Suelo Real Conc. lindano (ppm)	Suelo Modelo Conc. lindano (ppm)
720	0.0660	0.0657
1020	0.1430	0.1615
1440	0.1554	0.4356
2580	0.1699	0.5273
2880	0.1799	0.7601
3720	0.2723	0.8221
5340	0.3077	0.9411
6000	0.3075	0.9406

Como puede observarse en la Tabla 11, la pobre solubilidad del lindano en agua hace que éste sea un disolvente que no es efectivo en la desorción del plaguicida de suelos contaminados.

Los resultados obtenidos al hacer los lavados de los suelos con disoluciones de CDs, mediante sistema por lotes se muestran en las Figuras 23 y 24, así como en las Tablas 12 y 13.

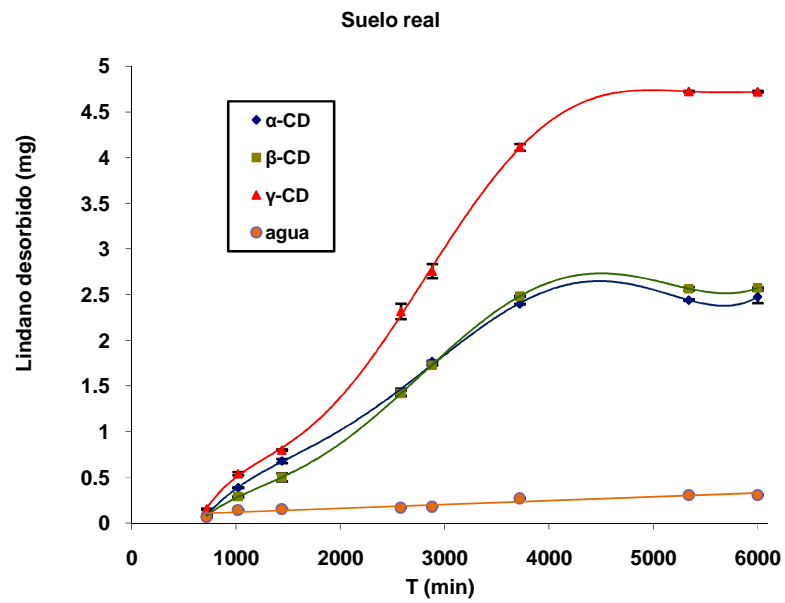


Figura 23. Desorción de lindano del suelo real

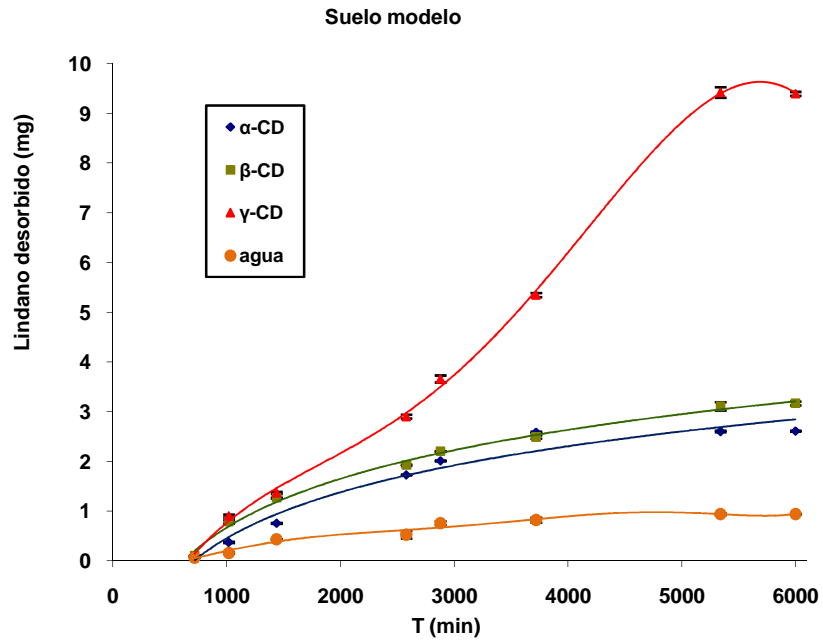


Figura 24. Desorción de lindano del suelo modelo



Tabla 12. Desorción de lindano del suelo real

Promedio				
T(min)	α -CD	β -CD	γ -CD	Agua
720	0.0874	0.081	0.1539	0.066
1020	0.3857	0.2878	0.5402	0.143
1440	0.6784	0.5007	0.7987	0.1554
2580	1.4329	1.4184	2.3175	0.1699
2880	1.7676	1.729	2.7578	0.1799
3720	2.3967	2.4823	4.1125	0.2723
5340	2.4395	2.564	4.7231	0.3077
6000	2.4753	2.5728	4.7208	0.3075

Tabla 13. Desorción de lindano del suelo modelo

Promedio				
T(min)	α -CD	β -CD	γ -CD	Agua
720	0.0874	0.1032	0.1079	0.0657
1020	0.3752	0.7862	0.9058	0.1615
1440	0.7575	1.266	1.3699	0.4356
2580	1.7283	1.9269	2.9034	0.5273
2880	2.0117	2.203	3.6601	0.7601
3720	2.583	2.4928	5.3471	0.8221
5340	2.6031	3.1083	9.4204	0.9411
6000	2.612	3.1674	9.3927	0.9406

Los estudios de desorción de lindano de los suelos utilizando disoluciones de CDs demuestran que estas sustancias incrementan la desorción del plaguicida de suelos contaminados.

Se puede observar que el lindano puede ser removido en mayor cantidad del suelo modelo que no contiene materia orgánica. Estos datos coinciden con lo descrito



anteriormente en el sentido de que si bien un suelo con mayor contenido de materia orgánica adsorbe concentraciones más bajas de contaminantes, también se ha demostrado que la materia orgánica aumenta la fuerza con la que dichos contaminantes se retienen.

Igualmente, se observa que la γ -CD es la sustancia que presenta una mayor eficiencia de desorción de lindano de ambos suelos, esto se atribuye a que es la CD que tiene el mayor tamaño de cavidad en donde pueden introducirse las sustancias para formar complejos de inclusión.

Tanto la α - como la β -CDs aumentan ligeramente la solubilidad aparente del lindano en agua, con valores muy similares entre sí.

CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO CICLODEXTRINA-LINDANO

Los complejos de inclusión se caracterizaron por dos técnicas: espectroscopía de infrarrojo y espectrofotometría de fluorescencia, siendo ésta última la técnica que se utiliza con mayor frecuencia en las investigaciones que involucran la caracterización de un complejo de inclusión utilizando CDs.^[95]

ESPECTROFOTOMETRÍA DE INFRARROJO

La espectrofotometría de infrarrojo muestra las interacciones de la radiación infrarroja con grupos funcionales de las moléculas.^[96]

La Figura 25 muestra los espectros de infrarrojo para las tres CDs empleadas en este trabajo. Puede observarse que existe una gran similitud en el trazo de los tres espectros, toda vez que los grupos funcionales presentes en los tres compuestos son iguales. La asignación de las bandas observadas en los espectros de infrarrojo de las CDs se describe a continuación:

A una longitud de onda de 3360 cm^{-1} se observa una banda intensa y ancha, la cual se atribuye a los modos de estiramiento del enlace O-H presente en la composición de las CDs.^[96]

Una banda delgada y moderadamente intensa se observa a una longitud de onda de 2920 cm^{-1} , el cual es resultado de los movimientos de tensión de los enlaces C-H, cabe mencionar que la región en la cual se encuentran estas bandas (menor a 3000 cm^{-1}) es característico de átomos de carbono con hibridación sp^3 , tal y como están presentes en el las CDs.^[96]

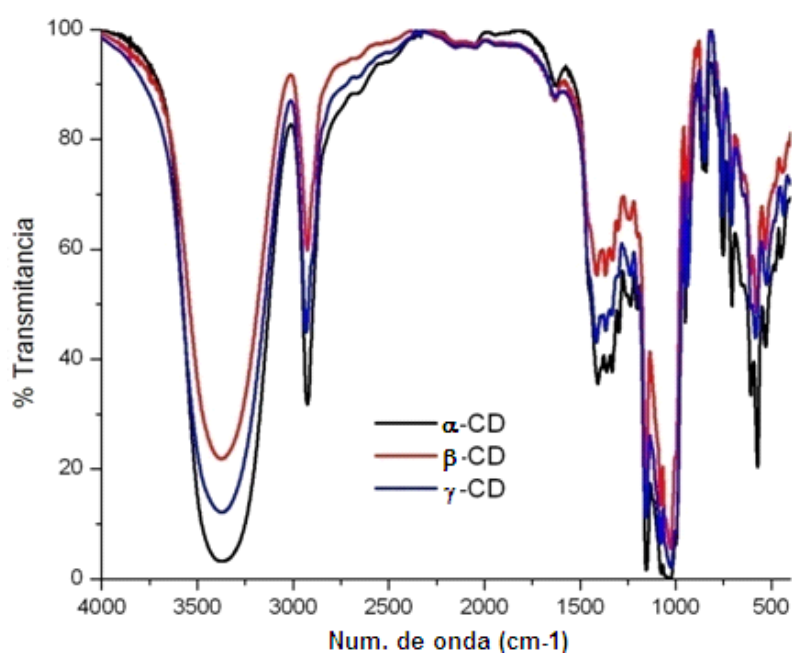


Figura 25. Espectros de IR de las CDs

Se observa además un conjunto de bandas de mediana intensidad que se solapan entre sí en la región de $1500\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, los cuales indican la presencia de enlaces CH-OH, característicos de este grupo funcional son también la banda larga y delgada a una longitud de onda de 1160 cm^{-1} y el par de bandas en la región de $1075\text{-}1025\text{ cm}^{-1}$ que se encuentran parcialmente solapadas.



La Figura 26 muestra el espectro de infrarrojo para el lindano, en él pueden apreciarse las siguientes bandas de absorción características:

En el rango de 2990 a 2960 cm^{-1} se puede observar un conjunto de bandas que se solapan entre sí, las cuales corresponden a los movimientos del enlace C-H, de la misma manera que en las CDs, la posición de esta banda por debajo de los 3000 cm^{-1} indica la presencia de carbonos con hibridación sp^3 .

Las bandas que se encuentran en la región de 1500 - 500 cm^{-1} , corresponden tanto a vibraciones de los enlaces C-Cl como a las del esqueleto de carbono de la molécula.

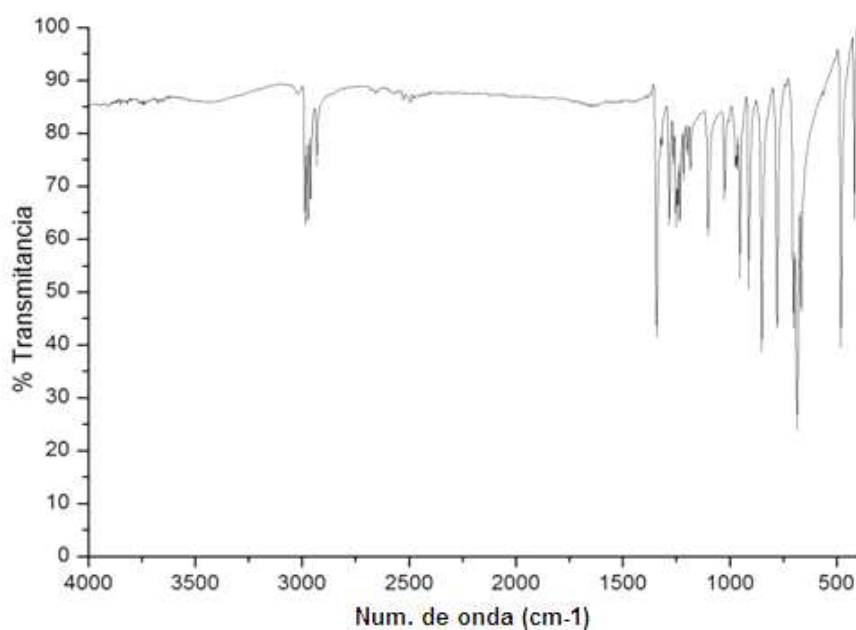


Figura 26. Espectro de IR del lindano

Los espectros de infrarrojo de los complejos de α - y γ -CDs con lindano, no presentaron diferencias con los espectros de las CDs puras.

Sólo el espectro del complejo de inclusión entre β -CD y lindano, que se muestra en la Figura 27, dio evidencias de la formación del mismo, observándose la aparición de una nueva banda de absorción a 2850 cm^{-1} que no está presente en el espectro original de la β -CD pura ni en el del lindano y que se atribuye al desplazamiento de alguna de las bandas de absorción de carbono sp^3 de lindano.

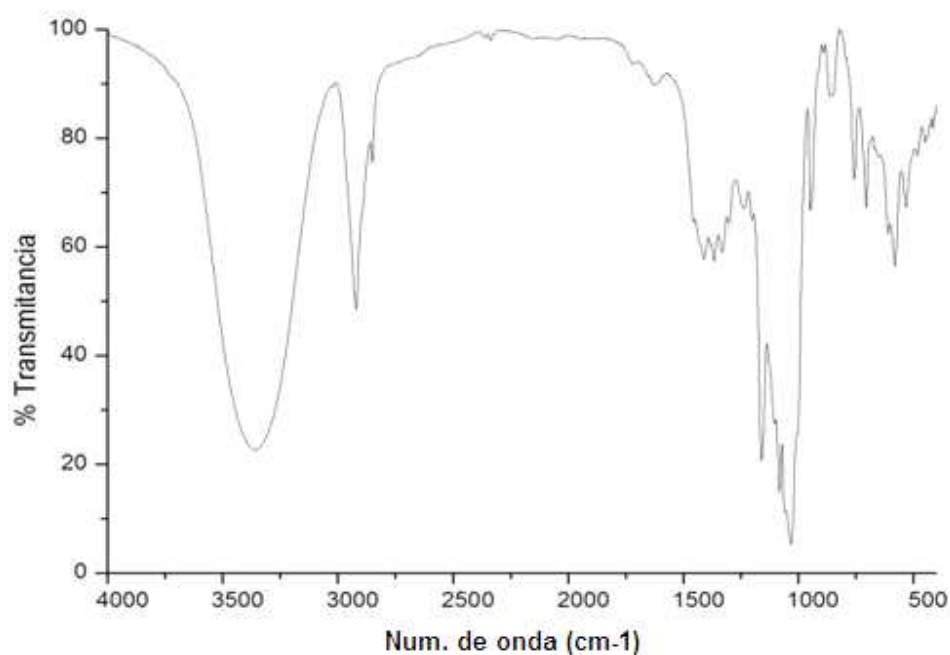


Figura 27. Espectro de IR del complejo β -CD-lindano

Los resultados obtenidos para los espectros de infrarrojo de los complejos de inclusión CDs-lindano no son concluyentes, debido principalmente al solapamiento de las bandas características del lindano con aquéllas de las CDs, que son el componente principal en las muestras.

Por lo tanto, la espectrofotometría de IR no mostró ser una técnica recomendable en la caracterización de estos complejos, aún cuando se ha demostrado su utilidad para la caracterización de otros complejos derivados de CDs.^[97]



ESPECTROFOTOMETRÍA DE FLUORESCENCIA

De acuerdo a la literatura,^[96] la espectrofotometría de fluorescencia se basa en la excitación de las moléculas de un analito mediante la absorción de fotones, para dar una especie cuyo espectro de emisión suministra información para el análisis cualitativo y cuantitativo de una especie.

Esta técnica se ha reportado como exitosa en la caracterización de los complejos de inclusión que se forman entre las CDs y compuestos hidrofóbicos.^[98]

La Figura 25 muestra los espectros de emisión para las sustancias puras: agua, lindano y las tres CDs. Además se muestran los trazos correspondientes para los complejos de inclusión del lindano con cada una de las CDs y de la mezcla física del pesticida con cada oligosacárido.

Es necesario recordar que las mediciones de los espectros de emisión de las CDs puras se hicieron utilizando disoluciones acuosas de CDs a una concentración de 2.41×10^{-4} M, las mediciones del espectro de emisión de lindano se hicieron utilizando una disolución acuosa de lindano a una concentración de 2.41×10^{-5} M, que es la máxima solubilidad de lindano en agua

Por otro lado la preparación de las mezclas físicas entre lindano y las CDs se describió en la metodología, realizándose la mezcla inmediatamente antes de tomar el espectro. Estas muestras permitieron comparar con aquellas obtenidas por mezclado y agitación hasta alcanzar el punto de equilibrio.

En todas las sustancias se observan principalmente dos bandas en los espectros de emisión, la primera que es una banda ancha a una longitud de onda de alrededor de 310 nm y la segunda más fina localizada en 450 nm.

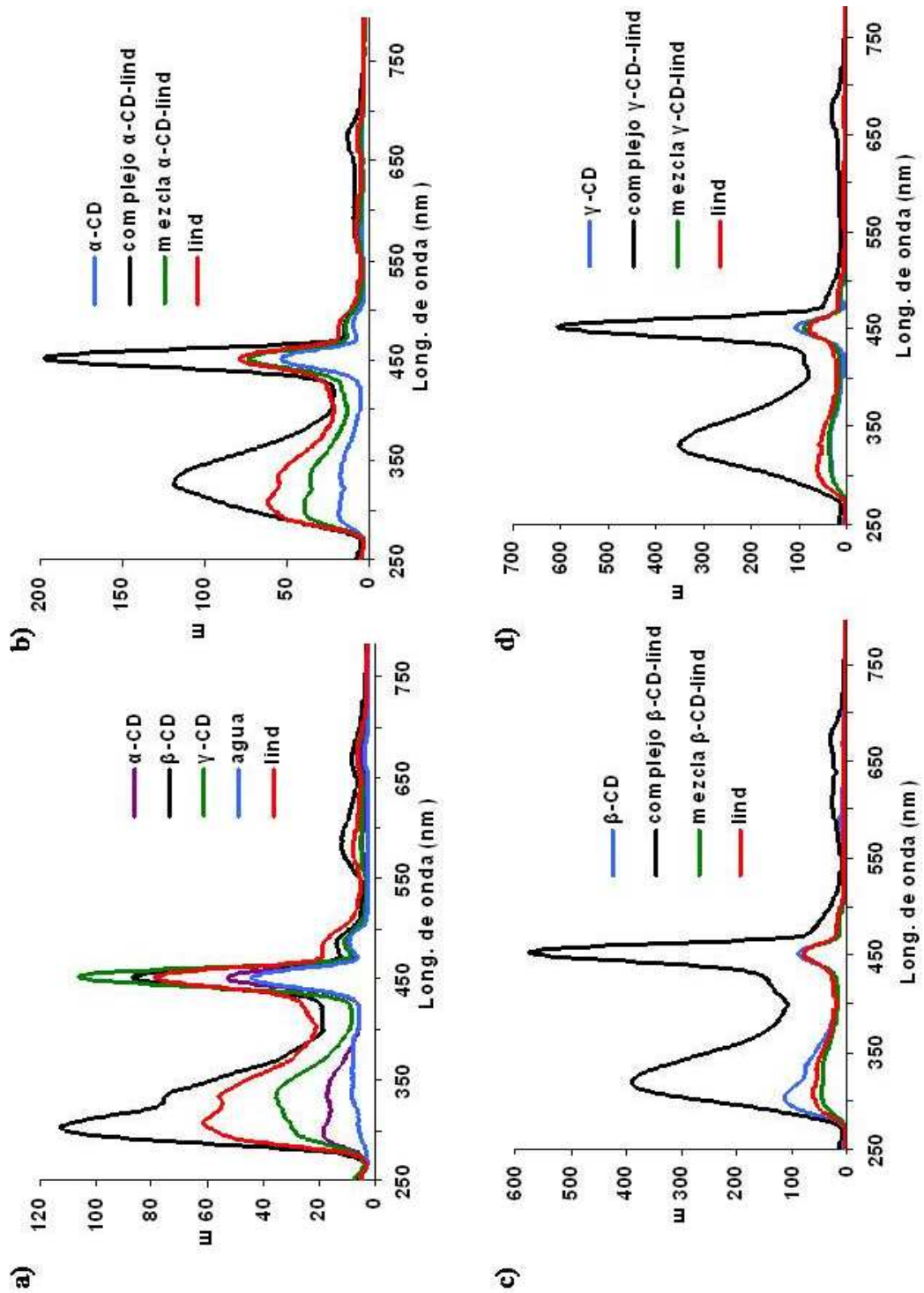


Figura 28. Espectros de emisión de fluorescencia de a) los distintos tipos de CDs,



lindano y agua, b) lindano, α -CD, su complejo y mezcla física, c) lindano, β -CD, su complejo y mezcla física y d) lindano, γ -CD, su complejo y mezcla física

En la Figura 28 (a, b y c) se comparan los espectros de emisión de fluorescencia de la α -CD, su complejo de inclusión con lindano y de la mezcla física entre ambas sustancias, en ella se pueden observar que para todos las mediciones hechas, con excepción de aquélla del complejo de inclusión, hay una elevación que tiende a separarse en dos picos en un rango de 280-350 nm, pero para el complejo de inclusión hay un pico muy bien definido a una longitud de onda de 330 nm. Esto muestra una evidencia clara que las CDs pueden modificar el espectro de emisión de fluorescencia de las sustancias que forman complejos de inclusión con ellas, también se puede ver que el pico de emisión que se encuentra a una longitud de onda de 450 nm no se mueve en ninguno de los espectros, lo cual nos lleva a sugerir que este pico corresponde a enlaces presentes en todas las sustancias que no se ven afectados al formar complejos de inclusión, por lo cual no presentan un desplazamiento al observar sus espectros de emisión de fluorescencia.

Al observar la comparación entre los espectros de emisión de la β -CD, su complejo de inclusión con lindano y la mezcla física entre ambas sustancias (Figura 28c) se puede ver que el espectro de la CD pura presenta dos picos principalmente, los cuales se encuentran en un rango de 280-350 nm, aunque el pico a los 280 nm es de mayor altura que el otro no se encuentra muy bien definido, los espectros de emisión del lindano y de la mezcla física CD-lindano presentan estos dos mismos picos, pero la intensidad de la señal es mucho menor que aquélla de la CD pura y los picos no se encuentran muy bien definidos, sin embargo para el complejo de inclusión entre la CD y el lindano se observa claramente un pico muy bien definido a una longitud de onda de 325 nm, lo que puede explicar el auge que han tenido las CDs en técnicas analíticas de identificación de compuestos debido a que aumentan la intensidad con la que algunas sustancias responden a algunas técnicas de caracterización.



Finalmente, la Figura 28d muestra los espectros de emisión de fluorescencia de la γ -CD, el complejo de inclusión que forma con el lindano y la mezcla física de la CD con el lindano, en ella se puede observar que el espectro de emisión del complejo presenta picos muy bien definidos en longitudes de onda de 325 nm y 450nm, lo cual no sucede con ninguno de los otros espectros mostrados en la Figura, los cuales presentan un pico, de muy baja intensidad a los 450 nm, mientras que en la región de 280-350 nm presentan una ligera protuberancia aunque sin ningún pico de absorción claramente definido.

Los resultados obtenidos al utilizar la espectrofotometría de fluorescencia muestran que es una técnica que puede utilizarse en la caracterización de complejos de inclusión de CDs y lindano, ya que dan evidencia de la formación de los mismos si se comparan con mezclas físicas entre ambas sustancias.



CONCLUSIONES

1. Las propiedades y características de los suelos cambian una vez eliminada la materia orgánica, lo cual pudo observarse mediante la completa caracterización que se hizo de los suelos real y modelo.
2. La influencia de la materia orgánica en los estudios de adsorción-desorción de lindano de suelos pudo observarse. Se observó que en el suelo modelo el lindano se retiene en una mayor cantidad si se compara con el suelo real.
3. Las ciclodextrinas probaron ser útiles al ser utilizadas como aditivos en el lavado de los suelos contaminados con lindano, debido a que son capaces de incrementar la solubilidad aparente de esta sustancia en agua.
4. Al realizar los lavados con disoluciones acuosas de CDs, el lindano puede desorberse en mayor proporción del suelo modelo que del suelo real..
5. Dentro de las ciclodextrinas, la α y β presentaron un comportamiento similar en los estudios de desorción de lindano, en ambos suelos.
6. La γ -ciclodextrina fue aquella que presentó una mejor desorción de lindano de los suelos, esto se debe al tamaño de cavidad que presenta esta sustancia, el cual es mayor comparado con aquél de las cavidades de la α - y β -ciclodextrinas.
7. Para la caracterización del complejo de inclusión ciclodextrina-lindano se utilizaron métodos como la espectrofotometría de infrarrojo, la cual probó ser poco efectiva en este rubro. Sin embargo, la espectrofotometría de fluorescencia es un análisis que probó ser efectivo al caracterizar los complejos de inclusión formados entre las ciclodextrinas y el lindano, dando evidencia directa de la existencia de este complejo.



RECOMENDACIONES

- Se recomienda seguir el estudio del desempeño de las CDs al remover lindano y otros contaminantes de los suelos al hacer variar parámetros como la temperatura, el pH y el tipo de suelo puede resultar en la obtención de resultados interesantes y útiles para poder proponer una tecnología de tratamiento específica que sea adecuada para suelos contaminados con características específicas.
- Se propone hacer un estudio de la estabilidad de los complejos de inclusión formados entre las ciclodextrinas y el lindano, para poder proponer así, procesos de tratamiento para las disoluciones obtenidas del lavado de suelos contaminados con lindano y la posible reutilización de las ciclodextrinas como agentes de lavado.



ANEXO A

Leyes mexicanas en materia de suelos

Norma	Descripción	Fecha
NOM-020-RECNAT-2001 NOM-020-SEMARNAT-2001	Procedimientos y lineamientos que se deben observar para la rehabilitación, mejoramiento y conservación de los terrenos forestales de pastoreo.	10/dic/01
NOM-021-RECNAT-2000 NOM-021-SEMARNAT-2000	Especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis.	31/dic/02
NOM-023-RECNAT-2001 NOM-023-SEMARNAT-2001	Especificaciones técnicas que deben contener la cartografía y la clasificación para la elaboración de los inventarios de suelos.	10/dic/01
NOM-060-ECOL-1994 NOM-060-SEMARNAT-1994	Especificaciones para mitigar los efectos adversos ocasionados en los suelos y cuerpos de agua por el aprovechamiento forestal.	13/may/94



MÉTODOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL SUELO

MÉTODO DE DIGESTIÓN ÁCIDA

El contenido total de metales pesados en el suelo se determina por medio de una digestión ácida. Este método se realiza siguiendo la siguiente metodología:

1. En un vaso de precipitados de 100 mL se ponen en contacto, 1 g de muestra de suelo y 40 mL de una solución de HNO_3 y HCl en una proporción en volumen de 1:3 respectivamente.
2. La muestra se lleva a ebullición hasta disminuir el volumen a 15 mL aproximadamente.
3. La muestra se deja enfriar en una campana de extracción, hasta que alcanza una temperatura de 60 °C.
4. Se añaden 50 mL de agua destilada a 85 °C al vaso de precipitados.
5. Se filtra la solución en un embudo de filtración a presión atmosférica utilizando papel filtro Whatman del No. 42.
6. El extracto filtrado se recibe en un matraz aforado de 100 mL.
7. Se afora el matraz utilizando agua destilada.
8. La solución obtenida se analiza utilizando absorción atómica.



MATERIA ORGÁNICA

El procedimiento a seguir se describe a continuación:

- Se coloca suelo real en una mufla durante un periodo de tiempo de 24 horas a una temperatura de 500 °C.
- Al transcurrir este tiempo, se lleva la cápsula de porcelana que contiene al suelo a un desecador durante 24 horas.

Se pesa y aplicando la siguiente fórmula se puede conocer el contenido de materia orgánica.

$$\%MO = \frac{(w_{ss} - w_f)}{w_{ss}} \times 100$$

Donde:

$\%MO$ es el porcentaje de materia orgánica

w_{ss} es el peso del suelo seco mas el peso de la cápsula

w_f es el peso de la cápsula y el suelo al retirarlos del desecador

TEXTURA DEL SUELO

La determinación de la textura del suelo se realiza siguiendo el procedimiento del hidrómetro de Boyoucus, cuya metodología se describe a continuación:

1. Se pesan 50 gramos de suelo y se colocan en un vaso de precipitados de 300 mL
2. Se agrega agua destilada para remojar el suelo, de tal manera que haya un volumen de agua aproximadamente $\frac{1}{2}$ cm arriba del suelo, se deja en reposo 5 minutos antes de dispersarlo.
3. Se agregan 5 mL de solución de hidróxido de sodio al 5 %p y 5 mL de solución de oxalato de sodio al 5 %p y se agita durante 5 minutos.



4. Se coloca esta mezcla en una probeta de 1000 mL y se afora a 1 L con agua destilada.
5. Se agita vigorosamente durante un minuto con el agitador de vidrio con punta de hule.
6. Después de haber terminado de agitar se introduce el hidrómetro de Boyoucouc en la probeta y se cuentan 40 segundos.
7. Se toma otra lectura 2 horas después, obteniéndose de esta manera el porcentaje de material que todavía queda en suspensión, el cual representa la arcilla.

pH

Para determinar el pH de un suelo se pesan 20 gramos del mismo y se colocan en un vaso de precipitados de 100 mL, después se agregan 20 mL de agua destilada y se agita la mezcla mecánicamente durante 30 minutos a una velocidad de 250 rpm. Después se procede a medir el pH del sobrenadante de la muestra utilizando un potenciómetro.

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Se sigue el mismo procedimiento utilizado para medir el pH, solamente se hace variar al momento de elegir en el potenciómetro la opción de medición de conductividad eléctrica.

HUMEDAD

Para determinar la humedad de una muestra de suelo se pesan 50 gramos de suelo y se colocan dentro de un recipiente de aluminio con tapa, se registra el peso del bote de aluminio y el suelo juntos, posteriormente se introducen a la estufa a una temperatura de 105 °C durante 8 horas y se deja enfriar en un desecador. Se registra el peso del bote y el suelo juntos y por diferencia se determina la humedad del suelo. El porcentaje de humedad se determina por medio de la siguiente fórmula:



$$\% \text{ Humedad} = \left[\frac{(\text{Peso}_{\text{inicial}} - \text{Peso}_{\text{final}})}{\text{Peso}_{\text{inicial}}} \right] * 100$$

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

Las disoluciones necesarias para la determinación son:

- Solución de cloruro de bario (0.5 N)- trietanolamina (0.2 N), la cual es llamada solución de cambio A. Se disuelven 52 g de BaCl_2 en 500 mL de agua destilada, se añaden 25 mL de trietanolamina (8 N), se lleva el volumen a 800 mL. Se ajusta el pH a 8.1 añadiendo 80 mL de HCl 1N, finalmente se afora a un litro.
- Solución de sulfato de magnesio 0.1 N (1 litro).
- Solución complejante (EDTA 0.05 N); se disuelven 9.305 g de etilendiaminetetracetato disódico en agua y se afora a un litro con agua destilada.
- Solución tampón; se prepara una solución de cloruro de amonio (1 N)- hidróxido de amonio (1 N) en una proporción volumétrica 1:5, respectivamente.
- Solución indicadora, se disuelven 0.2 g de negro de eriocromo T en 100 mL de la solución tampón.

EXTRACCIÓN DE LOS IONES CON UNA SOLUCIÓN DE CLORURO DE BARIO

Se pesa 1 gramo de suelo tamizado a través de una malla del número 100 y se coloca en un tubo de centrifuga de 50 mL, se añaden 25 mL de la solución de cambio A y se agita con una varilla de vidrio durante 2 minutos, se centrifuga a 3000 rpm durante 5 minutos, se separa el líquido y se toma el suelo para seguir con el análisis.



SUSTITUCIÓN DEL Ba⁺⁺ POR Mg⁺⁺

Se añaden al suelo del paso anterior, en el mismo tubo, 25 mL de la solución de cambio B y se agita durante 1 minuto utilizando una varilla de vidrio, se centrifuga durante 5 minutos a 3000 rpm.

VALORACIÓN DEL Mg⁺⁺

Se toman 10 mL de la solución transparente, se vierten en un matraz aforado de 250 mL y se afora a 100 mL con agua destilada, posteriormente se toman 10 mL de la solución de sulfato de magnesio, se vierten en otro matraz aforado de 250 mL y se afora a 100 mL con agua destilada, a cada matraz se añaden 10 mL de la solución tampón y 6 gotas del indicador negro de ericromo T y se titula el magnesio hasta el vire del indicador a color azul. Para reportar la capacidad de intercambio catiónico en miliequivalentes por 100 g se utiliza la siguiente fórmula:

$$CIC = \frac{0.05(M - N) - 2.5}{p} * 100$$

Donde:

M = mililitros de solución complejante empleados en valorar 10 mL de solución B (solución de sulfato magnésico)

N = mililitros de solución complejante empleados en la valoración de los 10 mL del extracto

p = peso de la muestra

El 2.5 es un factor de dilución, ya que el suelo se extrae con 25 mL de solución B y, para su valoración se toman 10 mL del extracto.



CURVA DE CALIBRACIÓN

En la Tabla se muestran las áreas obtenidas al inyectar lindano en el cromatógrafo de gases, las cuales fueron ajustadas a un modelo lineal que sirvió para determinar las concentraciones de lindano a lo largo del estudio, el cual se muestra al final de los datos, así como la Figura de los datos graficados.

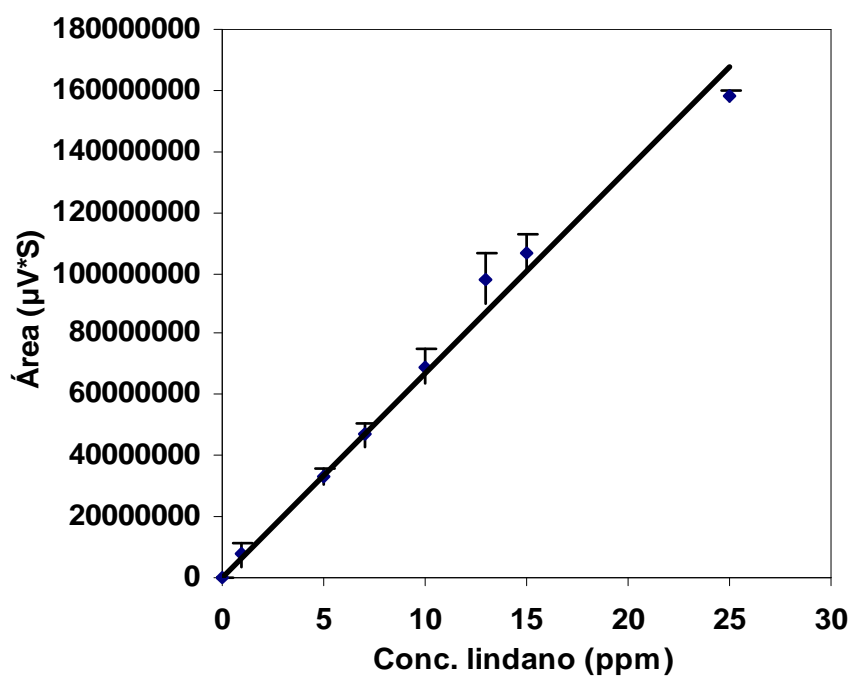
Concentración mg/L	Área (ms)
0	0
0.5	4634100
0.5	4139900
0.5	5467400
0.5	5235600
0.5	6315500
0.5	10772000
0.5	10332000
0.5	11839000
0.5	10647000
0.5	4947100
0.5	4389700
0.5	4519800
0.5	11090000
0.5	11837000
0.5	10488000
1	5648700
1	6426200
1	6712800
1	12252000
1	8793300
1	12818000
1	10455000
1	10443000
1	5630300
1	8552100
1	8793300
1	10394000
1	1065400
1	9619600
1	9619600
1	10365000
1	1254400
1	918290
5	34823000
5	30985000
5	28972000
5	32235000
5	33163000
5	34323000
5	30250000
5	35338000
5	37396000
7	38405000
7	44088000
7	45071000
7	46705000
7	50643000
7	50493000
7	53431000
7	44701000
7	48175000
7	47596000
7	45929000
10	69647000
10	71984000
10	84599000
10	71490000
10	64517000
10	71376000
10	69208000
10	60485000
10	68311000
10	68878000
10	66160000
10	66300000
13	100650000
13	89497000
13	93945000
13	109010000
15	96944000
15	105620000
15	105670000
15	107300000
15	111520000
15	112980000
25	156530000
25	158490000
25	160180000



La ecuación obtenida del ajuste de datos para la curva de calibración fue:

$$y = 7 \times 10^6 x$$

El parámetro R^2 tuvo un valor de 0.9884.





ANEXO B

TABLAS DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Espaciamientos *d* de ciertos minerales

Espaciamento *d*

Å	nm	Intensidad	Mineral
---	----	------------	---------

Minerales de arcilla

17.7-17.0	1.77-1.70	10	Smetita (montmorillonita), solvatado
12.0-15.0	1.20-1.50	8-10	Smetita (montmorillonita), aire seco
14.0-15.0	1.40-1.50	1	Vermiculita
13.0-14.0	1.30-1.40	3-8	Clorita
12.20	1.22		Vermiculita, aire seco
11.4-11.7	1.14-1.17	10	Hidrobotita
10.7	1.070		Vermiculita, aire seco
10.0-14.0	1.00-1.40		Mica hidrosa
10.8	1.08	10	Halloysita, hidratada
9.0-10.0	0.90-1.00	10	Illita y mica
7.2-7.5	0.72-0.75	8	Metahalloysita
7.1-7.2	0.71-0.72	10	Kaolinita, dickita, nacrita
6.44	0.644	6	Palygorskita
5.90	0.590	0-0.3	Smectita (montmorillonita), solvatada
5.42	0.542	5	Palygorskita
5.00	0.500	9	Muscovita
4.7-4.8	0.47-0.48	9	Chlorita
4.60	0.46	5	Vermiculita
4.60	0.46	10	Sepiolita



ANEXO B



4.4-4.5	0.44-0.45	9	Illita, muscovita
4.49	0.449	8	Palygorskita
4.45-4.46	0.445-0.446	4-8	Kaolinita, dickita, fireclay
4.43	0.443	6	Dickita
4.42	0.442	10	Metahalloysita
4.40	0.44	8	Nacrita
4.35-4.36	0.435-0.436	6	Kaolinita, dickita
4.26	0.426	4	Dickita
4.20-4.30	0.420-0.430	5	Palygorskita
4.17	0.417	6	Kaolinita
4.13	0.413	6	Dickita
4.12	0.412	3	Kaolinita
3.84	0.384	4	Kaolinita
3.82	0.382	5	Sepiolita
3.78	0.378	6	Dickita
3.69	0.369	5	Palygorskita
3.56-3.58	0.356-0.358	10-8	Kaolinita, dickita, nacrita, metahalloysita

Silicatos

9.20-9.40	0.920-0.940	9	Talco
9.10-9.20	0.910-0.920	6	Pyrophyllita
7.10-7.20	0.710-0.720	6	Antigorita
7.10-7.20	0.710-0.720	6	Chrysotila
6.30-6.45	0.630-0.645	4-6	Feldespato
5.40	0.540	7	Mullita
4.60-4.70	0.460-0.470	6	Talco
4.57	0.457	5	Pyrophyllita
4.00-4.20	0.400-0.420	8	Feldespato
3.80-3.90	0.380-0.390	2-7	Feldespato
3.73-3.75	0.373-0.375	4-8	Feldespato
3.64-3.67	0.364-0.367	3-8	Feldespato
3.59-3.60	0.359-0.360	7	Antigorita
3.59-3.60	0.359-0.360	6	Chrysotila
3.44-3.48	0.344-0.348	3-6	Feldespato



3.39	0.339	10	Mullita
3.36	0.336	3	Pyrophyllita
3.10-3.25	0.310-0.325	7-10	Feldespató

Óxidos e hidróxidos

6.25	0.625	10	Lepidocrocita
6.23	0.623	10	Boehmita
4.96	0.496	3	Goethita
4.85	0.485	3	Magnetita
4.83	0.483	10	Gibbsita
4.72	0.472	10	Bayerita
4.62	0.462	8	Spinel
4.36	0.436	8	Bayerita
4.34	0.434	6	Gibbsita
4.29	0.429	10	Yeso
4.21	0.421	7	Cuarzo
4.15	0.415	10	Goethita
4.05	0.405	10	Crystobalita
3.98	0.398	10	Diaspora
3.84	0.384	6	Calcita
3.73	0.373	7	Ilmenita
3.72	0.372	3	Maghemita
3.67	0.367	7	Hematita
3.36	0.336	3	Goethita
3.35	0.335	10	Cuarzo
3.30	0.330	3	Gibbsita
3.30	0.330	10	Calcita
3.28	0.328	9	Lepidocrocita
3.20	0.320	6	Bayerita
3.16	0.316	10	Boehmita
3.15	0.315	4	Crystobalita
3.06	0.306	7	Yeso

Tabla de Conversión 2 θ Espaciamento *d*

2θ	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	-	882.63	441.32	294.21	220.66	176.53	147.11	126.09	110.33	98.076
1	88.263	80.245	73.555	67.897	63.047	58.845	55.167	51.922	49.038	46.457
2	44.135	42.033	40.122	38.378	36.779	35.308	33.950	32.693	31.526	30.440
3	29.425	28.476	27.587	26.751	25.964	25.223	24.522	23.859	23.232	22.636
4	22.071	21.532	21.020	20.531	20.065	19.619	19.193	18.785	18.394	18.018
5	17.659	17.312	16.979	16.660	16.352	16.054	15.768	15.491	15.225	14.967
6	14.717	14.476	14.243	14.017	13.798	13.586	13.381	13.181	12.988	12.800
7	12.617	12.440	12.267	12.099	11.936	11.777	11.622	11.471	11.325	11.182
8	11.042	10.906	10.773	10.644	10.517	10.394	10.273	10.155	10.040	9.9270
9	9.8168	9.7098	9.6042	9.5010	9.4001	9.3015	9.2053	9.1105	9.0173	8.9764
10	8.8378	8.7500	8.6645	8.5506	8.4989	8.4181	8.3387	8.2609	8.1847	8.1100
11	8.0360	7.9644	7.8935	7.8234	7.7549	7.6880	7.6220	7.5571	7.4932	7.4305
12	7.3688	7.3081	7.2484	7.1897	7.1320	7.0751	7.0192	6.9642	6.9100	6.8567
13	6.8042	6.7524	6.7015	6.6513	6.6019	6.5532	6.5053	6.4550	6.4114	6.3655
14	6.3203	6.2754	6.2317	6.1883	6.1456	6.1035	6.0619	6.0209	5.9804	5.9405
15	5.9011	5.8623	5.8239	5.7860	5.7488	5.7119	5.6755	5.6395	5.6041	5.5691
16	5.5345	5.5004	5.4666	5.4333	5.4004	5.3679	5.3358	5.3040	5.2727	5.2417
17	5.2111	5.1809	5.1510	5.1214	5.0922	5.0633	5.0348	5.0065	4.9787	4.9511
18	4.9238	4.8968	4.8701	4.8437	4.8176	4.7918	4.7663	4.7410	4.7160	4.6913
19	4.6669	4.6426	4.6187	4.5950	4.5715	4.5482	4.5253	4.5026	4.4801	4.4577
20	4.4357	4.4138	4.3922	4.3708	4.3496	4.3287	4.3079	4.2872	4.2669	4.2467
21	4.2267	4.2069	4.1872	4.1678	4.1486	4.1295	4.1106	4.0919	4.0733	4.0550
22	4.0367	4.0187	4.0008	3.9831	3.9656	3.9481	3.9309	3.9139	3.8969	3.8801
23	3.8635	3.8469	3.8306	3.8144	3.7983	3.7824	3.7666	3.7509	3.7354	3.7200
24	3.7047	3.6896	3.6746	3.6596	3.6449	3.6302	3.6157	3.6013	3.5870	3.5728
25	3.5587	3.5448	3.5309	3.5172	3.5036	3.4901	3.4767	3.4634	3.4502	3.4371
26	3.4241	3.4112	3.3984	3.3857	3.3731	3.3606	3.3482	3.3359	3.3236	3.3115
27	3.2995	3.2875	3.2758	3.2639	3.2522	3.2406	3.2291	3.2176	3.2063	3.1951



ANEXO B



28	3.1839	3.1727	3.1617	3.1508	3.1399	3.1291	3.1184	3.1078	3.0973	3.0868
29	3.0763	3.0660	3.0557	3.0455	3.0354	3.0253	3.0153	3.0054	2.9955	2.9857
30	2.9760	2.9664	2.9568	2.9472	2.9377	2.9283	2.9190	2.9098	2.9005	2.8914
31	2.8823	2.8732	2.8643	2.8553	2.8465	2.8376	2.8289	2.8202	2.8116	2.8029
32	2.7945	2.7859	2.7775	2.7691	2.7608	2.7526	2.7443	2.7362	2.7281	2.7200
33	2.7120	2.7040	2.6961	2.6882	2.6804	2.6727	2.6649	2.6573	2.6496	2.642
34	2.6345	2.6270	2.6195	2.6121	2.6048	2.5974	2.5902	2.5830	2.5757	2.5686
35	2.5615	2.5541	2.5474	2.5404	2.5334	2.5295	2.5196	2.5129	2.5060	2.4993
36	2.4926	2.4859	2.4793	2.4727	2.4661	2.4596	2.4531	2.4466	2.4402	2.4338
37	2.4274	2.4211	2.4149	2.4086	2.4024	2.3962	2.3901	2.3840	2.3779	2.3719
38	2.3659	2.3599	2.3540	2.3480	2.3421	2.3362	2.3305	2.3247	2.3189	2.3131
39	2.3074	2.3018	2.2962	2.2905	2.2849	2.2794	2.2739	2.2684	2.2629	2.2574



BIBLIOGRAFÍA

- [1] Wong, F.; Alegria, H.; Jantunen, L.; Bidleman, T.; Salvador, M.; Gold, G.; Ceja, V.; Waliszewski, S.; Infanzon, R., “Organochlorine pesticides in soils and air of southern Mexico: Chemical profiles and potential for soil emissions”, *Atmospheric Environment*, 42, 7737-7745 (2008)
- [2] Waliszewski, S.; Carvajal, O.; Infanzon, R.; Trujillo, P.; Aguirre, A.; Maxwell, M., “Levels of Organochlorine Pesticides in Soils and Rye Plant Tissues in a Field Study”, *J. Agric. Food Chem.*, 52 (23), 7045–7050 (2004)
- [3] Instituto Nacional de Ecología, “El Lindano en México”, (Reporte Técnico), INE, México (2004)
- [4] Wania, F.; Mackay, D., “Global Chemical fate of alpha-hexachlorocyclohexane. 2. Use of a global distribution model for mass balancing, source apportionment, and trend prediction”, *Environ. Toxicol. Chem.*, 18, 1400-1407 (1999)
- [5] <http://www.epa.gov/wastemin/chemlist.htm>
- [6] <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/>
- [7] <http://www.semarnat.gob.mx/gestionambiental/riiq/Pages/sustanciasquimicasprioritarias.aspx>
- [8] Thybaud, E.; Le Bras, S., “Absorption and elimination of lindane by *Asellus aquaticus* (Crustacea, Isopoda)”, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 40, 731-735 (1988)
- [9] Rubinos, D.; Villasuso, R.; Muniategui, S.; Barral, M.; Díaz, F., “Using the landfarming technique to remediate soils contaminated with hexachlorocyclohexane isomers”, *Water Air Soil Pollut.*, 181, 385-399 (2007)
- [10] Benimeli, C.; Castro, G.; Chaile, A.; Amoroso, M., “Lindane uptake and degradation by aquatic *Streptomyces* sp. Strain M7”, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 59, 148-155 (2007)



- [11] Lodha, B.; Bhat, P.; Kumar, S.; Vaidya, A.; Mudliar, S.; Killedar, D.; Chakrabarti, T., “Bioisomerization kinetics of γ -HCH and biokinetics of *Pseudomonas aeruginosa* degrading technical HCH”, *Biochemical Engineering Journal*, **35**, 12–19 (2007)
- [12] Hiskia, A.; Mylonas, A.; Tsipi, D.; Papaconstantinou, E., “Photocatalytic Degradation of Lindane in Aqueous Solution”, *Pestic. Sci.*, **50**, 171-174 (1997)
- [13] Beland, F.; Farwell, S.; Robocker, A.; Geer, R., “Electrochemical Reduction and Anaerobic Degradation of Lindane”, *J. Agric. Food Chem.*, **24** (4), 753-756 (1976)
- [14] Boschini, G.; D'Agostina A.; Antonioni C.; Locati D.; Arnoldi A., “Hydrolytic degradation of azimsulfuron, a sulfonylurea herbicide”, *Chemosphere*, **68** (7), 1312-1317 (2007)
- [15] Lee, J.; Chang, Y.; Chao, H.; Huang, H.; Ming-Hung Hsu, “Organic compound distribution between nonionic surfactant solution and natural solids: Applicability of a solution property parameter”, *Journal of Hazardous Materials*, **129** (1-3), 282-289 (2006)
- [16] Ikehata, K.; Gamal, M., “Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part 1)”, *Ozone: Science and Engineering*, **27**, 83-114 (2005)
- [17] Zeng, Q.; Tang, H.; Liao, B.; Zhong, T.; Tang, C., “Solubilization and desorption of methyl-parathion from porous media: A comparison of hydroxypropyl- β -cyclodextrin and two nonionic surfactants”, *Water Research*, **40**, 1351–1358 (2006)
- [18] Jozefaciuk, G.; Muranyi, A.; Fenyvesi, E., “Effect of Randomly Methylated β -Cyclodextrin on Physical Properties of Soils”, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3012-3017 (2003)
- [19] Ozmen, E.; Yilmaz, M., “Use of β -cyclodextrin and starch based polymers for sorption of Congo red from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, **148** (1-2), 303-310 (2007)



- [20] Ishiwata, S.; Kamiya, M., "Cyclodextrin Inclusion: Catalytic Effects on the Degradation of Organophosphorous Pesticides in Neutral Aqueous Solution", *Chemosphere*, 39, 1595-1600 (1999)
- [21] Viglianti, C.; Hanna, K.; De Brauer, C.; Germain, P., "Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Aged-Contaminated Soil using Cyclodextrins: Experimental Study", *Environmental Pollution*, 140, 427-435 (2006)
- [22] Coly, A.; Aaron, J.; "Fluorimetric analysis of pesticides: Methods, recent developments and applications", *Talanta*, 46, 815-818 (1998)
- [23] García, J.; Ortega, P.; Molina, A., "Development of a Single Fluorescence-Based Optosensor for Rapid Simultaneous Determination of Fungicides Benomyl and Thiabendazole in Waters and Commercial Formulations", *J. Agric. Food Chem.*, 52, 2197-2200 (2004)
- [24] U. S: Environmental Protection Agency [Página principal en Internet], Estados Unidos, 2006, Types of Pesticides, [última actualización 21 de septiembre de 2006; fecha de consulta 23 de mayo de 2006], Disponible en: <http://www.epa.gov/pesticides/about/types.htm>
- [25] Meijer, S.; Shoeib, M.; Jantunen, L.; Jones, K.; Harner, T., "Air-Soil Exchange of Organochlorine Pesticides in Agricultural Soils. 1. Field Measurements Using a Novel in Situ Sampling Device", *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1292-1299 (2003)
- [26] Jiménez, M.; Rivas, A.; Olea, F., "Plaguicidas Organoclorados en suero y tejido adiposo de mujeres del sureste español", *Ecosistemas*, 13 (3), 45-50 (2004)
- [27] Hayes, W.J. Jr. 1975, "Toxicology of pesticides", The Williams and Wilkins Company, USA.
- [28] Wilkinson, C.F. 1976, "Insecticide biochemistry and physiology", Plenum Press, USA-UK
- [29] Robles, I.; Ríos, E.; Galíndez, J.; Caffarel, S.; Barrera, J.; Esparza, F.; Poggi, H., "Comportamiento adsorptivo-desorptivo del lindano en un suelo agrícola", *Interciencia*, 31 (4), 305-308 (2006)



- [30] Mathur, S.; Saha, J., "Degradation of Lindane-¹⁴C in a Mineral Soil and in an Organic Soil", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 17 (4), 424-430 (1977)
- [31] Kirk-Ohtmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", *Soil Chemistry of Pesticides*, vol. 21, p.p. 263-269 (2001)
- [32] Fabre, B.; Roth, E.; Heintz, V., "Les isomères de l'hexachlorocyclohexane", Reporte bibliográfico elaborado en el cuadro de una colaboración entre la Université de Haute Alsace y de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, 2005. Dirección de internet de donde puede descargarse: http://www.ademe.fr/alsace/pdf/PDF_LINDANE.pdf
- [33] Ma, J.; Daggupaty, S.; Harner, T.; Li, Y., "Impacts of Lindane Usage in the Canadian Prairies on the Great Lakes Ecosystem. 1. Coupled Atmospheric Transport Model and Modeled Concentrations in Air and Soil", *Environ. Sci. Technol.*, 37, 3774-3781 (2003)
- [34] Taşeli, B., "Dehalogenation of Lindane by *Penicillium camemberti*", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 77, 882-887 (2006)
- [35] Bidleman, T.; Leone, A., "Soil-Air Exchange of Organochlorine Pesticides in the Southern United States", *Environ. Pollut.*, 128, 49-57 (2004)
- [36] WHO, "Environmental Health Criteria 124 Lindane", World Health Organization, Geneva (1991)
- [37] Aldama, J.; Fierro, R.; Madrigal, E., "Efecto del Lindano sobre la Capacitación y Reacción Acrosomal de Espermatozoides de Cerdo", *Respyn*, Edición Especial No. 15, 85 (2006)
- [38] Mills, A.; Biggar, W., "Adsorption of *Gamma*-BHC from Solutions on Several Selected Adsorbents", *J. Agr. Food Chem.*, 17 (3), 604-608 (1969)
- [39] Cryer, S., "Determining Kinetic and Nonequilibrium Sorption Behavior for Chlopyrifos Using a Hybrid Batch/Column Experiment", *J. Agric. Food Chem.*, 53, 4103-4109 (2005)
- [40] Volke, T.; Velasco, J., "Tecnologías de remediación para suelos contaminados, Instituto Nacional de Ecología", INE-SEMARNAT, México, 2002



- [41] Van Deuren, J.; Wang, Z.; Ledbetter, J., "Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide", 3^a Ed., Technology Innovation Office, EPA, 1997. <http://www.epa.gov/tio/remed.htm>
- [42] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), "Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report", 10th Edition, Office of Solid Waste and Emergency Response, 2001, <http://www.epa.gov/TIO>
- [43] Yang, K.; Zhu, L.; Xing, B., "Enhanced Soil Washing of Phenanthrene by Mixed Solutions of TX100 and SDBS", *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4274-4280 (2006)
- [44] Badr, T.; Hanna, K.; de Brauer, C., "Enhanced solubilization and removal of naphthalene and phenanthrene by cyclodextrins from two contaminated soils", *Journal of Hazardous Materials*, B112, 215-223 (2004)
- [45] Bras, I.; Santos, L.; Alves, A., "Organochlorine Pesticide Removal by *Pinus Bark* Sorption", *Environ. Sci. Technol.*, 33, 631-634 (1999)
- [46] Okeke, B.; Siddique, T.; Camps, M.; Frankenberger, W., "Biodegradation of γ -hexachlorocyclohexane (Lindane) and α -Hexachlorocyclohexane in Water and a Soil Slurry by a *Pandoraea Species*", *J. Agric. Food Chem.*, 50, 2548-2555 (2002)
- [47] Rigas, F.; Dritsa, V.; Marchant, R.; Papadopoulou, K.; Avramides, E.; Hatzianestis, I., "Biodegradation of lindane by *Pleurotus ostreatus* via central composite design", *Environment International*, 31, 191-196 (2005)
- [48] Arisoy, M.; Kolankaya, N., "Biodegradation of Lindane by *Pleurotus sajor-caju* and Toxic Effects of Lindane and Its Metabolites on Mice", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 59, 352-359 (1997)
- [49] Salvador, R.; Casal, B.; Yates, M.; Martín, A.; Ruiz, E., "Microwave Decomposition of a Chlorinated Pesticide (Lindane) Supported on a Modified Sepiolites", *Applied Clay Sci.*, 22, 103-113 (2002)
- [50] Reynolds, G.; Graham, N.; Perry, R.; Rice, R. G., "Aqueous Ozonation of Pesticides- A Review", *Ozone Sci. Eng.*, 11 (4), 339-382 (1989)



- [51] Yao, C.; Haag, W., “Rate Constants for Direct Reactions of Ozone with Several Drinking-Water contaminants”, *Water Res.*, 25 (7), 761-773 (1991)
- [52] Roche, P.; Prados, M., “Removal of Pesticides by Use of Ozone or hydrogen Peroxide Ozone”, *Ozone Sci. Eng.*, 17 (6), 657-672 (1995)
- [53] Zaleska, A.; Hupka, J.; Wiergowski, M.; Biziuk, M., “Photocatalytic Degradation of Lindane, p,p'-DDT and Methoxychlor in an Aqueous Environment”, *J. Photochem. Photobiol. A*, 135, 213-220 (2000)
- [54] Kuehl, R.; Haebler, R., “Organochlorine, Organobromine, Metal, and Selenium Residues in Bottlenose Dolphins (*Tursiops truncatus*) Collected During an Unusual Mortality Event in the Gulf of Mexico, 1990”, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 28, 494-499 (1995)
- [55] Carvalho, F.; Villeneuve, J.; Cattini, C.; Rendón, J.; Mota de Oliveira, J., “Pesticide and PCB residues in the aquatic ecosystems of Laguna de Terminos, a protected area of the coast of Campeche, Mexico”, *Chemosphere*, doi:10.1016/j.chemosphere.2008.09.092, (2008)
- [56] Ávalos, M.; Ramírez, J., “Situación del lindano en México”, Instituto Nacional de Ecología, *Gaceta Ecológica*, 63, 93-100, México (2003)
- [57] <http://unece.org/env/popsxg/lindane.pdf>
- [58] <http://www.pic.int>
- [59] <http://www.pops.int>
- [60] Szejtli, J., “Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry”, *Chem. Rev.*, 98, 1743-1753 (1998)
- [61] Matsunaga, K.; Imanaka, M.; Ishida, T., “Application of γ -Cyclodextrin to the Separation of Compounds Extracted with Organic Solvents”, *Anal. Chem.*, 56, 1980-1982 (1984)
- [62] Wang, J.; Marlowe, E.; Miller, R.; Brusseau, M., “Cyclodextrin-Enhanced Biodegradation of Phenanthrene”, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1907-1912 (1998)
- [63] Douhal, A., “Ultrafast Guest Dynamics in Cyclodextrin Nanocavities”, *Chem. Rev.*, 104, 1955-1976 (2004)



- [64] Sawicki, R.; Mercier, L., "Evaluation of Mesoporous Cyclodextrin-Silica Nanocomposites for the Removal of Pesticides from Aqueous Media", *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1978-1983 (2006)
- [65] Girek, T.; Kozłowski, C.; Koziol, J.; Walkowiak, W.; Korus, I., "Polimerisation of β -Cyclodextrin with Succinic Anhydride. Synthesis, Characterisation and Ion Flotation of Transition Metals", *Carb. Polym.*, 59, 211-215 (2005)
- [66] Villaverde, J.; Maqueda, C.; Morillo, E., "Effect of the Simultaneous Addition of β -Cyclodextrin and the Herbicide Norflurazon on its Adsorption and Movement in Soils", *J. Agric. Food Chem.*, 54, 4766-4772 (2006)
- [67] Lezcano, M.; Novo, M.; Al-Soufi, W.; Rodríguez-Nuñez, E.; Vázquez Tato, J., "Complexation of Several Fungicides with β -Cyclodextrin: Determination of the Association Constants and Isolation of the Solid Complexes", *J. Agric. Food Chem.*, 51, 5036-5040 (2003)
- [68] Vega Moreno, D.; Sosa Ferrera, Z.; Santana Rodríguez, J., "Sample Extraction Method Combining Micellar Extraction-SPME and HPLC for the Determination of Organochlorine Pesticides in Agricultural Soils", *J. Agric. Food Chem.*, 54, 7747-7752 (2006)
- [69] Bello, J.; Hurtubise, R., "Characterization of Multicomponent Mixtures of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons with α -Cyclodextrin-Induced Solid-Surface Room-Temperature Luminiscence", *Anal. Chem.*, 60, 1285-1290 (1988)
- [70] Badía, R.; Díaz García, M., "Cyclodextrin-Based Optosensor for the Determination of Warfarin in Waters", *J. Agric. Food Chem.*, 47, 4256-4260 (1999)
- [71] Arkas, M.; Allabashi, R.; Tsiourvas, D.; Mattausch, E.; Perfler, R., "Organic/Inorganic Hybrid Filters Based on Dendritic and Cyclodextrin Nanosponges for the Removal of Organic Pollutants from Water", *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2771-2777 (2006)



- [72] Lee, D.; Cody, R.; Kiu, D.; Choi, S., “Effect of Soil Texture on Surfactant Based Remediation of Hydrophobic Organic Contaminated Soils”, *Environ. Int.*, 27, 681-688 (2002)
- [73] Song, W.; Li, A.; Xu, X., “Water Solubility Enhancement of Phtalates by Cetyltrimethylammonium Bromide and β -Cyclodextrin”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 949-955 (2003)
- [74] Viglianti, C.; Hanna, K.; De Brauer, C.; Germain, P., “Use of cyclodextrins as an environmentally friendly extracting agent in organic aged-contaminated soil remediation”, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 56, 275–280 (2006)
- [75] Cho, D.; Youn, S.; Hyung, I., “Interaction of β -Cyclodextrin with Lipophilic Ring Compounds Deposited in a Sandy Soil Matrix during Flushing”, *Korean J. Chem. Eng.*, 21(2), 389-397 (2004)
- [76] Villaverde, J.; Maqueda, C.; Undabeytia, T.; Morillo, E., “Effect of various cyclodextrins on photodegradation of a hydrophobic herbicide in aqueous suspensions of different soil colloidal components”, *Chemosphere*, 69, 575–584 (2007)
- [77] Villaverde, J.; Maqueda, C.; Morillo, E., “Improvement of the Desorption of the Herbicide Norflurazon from Soils via Complexation with β -Cyclodextrin”, *J. Agric. Food Chem.*, 53, 5366-5372 (2005)
- [78] Villaverde, J.; Pérez, J.; Maqueda, C.; Ginés, J.; Morillo, E., “Inclusion complexes of α - and γ -cyclodextrins and the herbicide norflurazon: I. Preparation and characterisation. II. Enhanced solubilisation and removal from soils”, *Chemosphere*, 60, 656–664 (2005)
- [79] Villaverde, J.; Pérez, J.; Maqueda, C.; Ginés, J.; Morillo, E., “Preparation and Characterization of Inclusion Complex of Norflurazon and β -Cyclodextrin To Improve Herbicide Formulations”, *J. Agric. Food Chem.*, 52, 864-869 (2004)



- [80] Villaverde, J., "Time-dependent sorption of norflurazon in four different soils: Use of β -cyclodextrin solutions for remediation of pesticide-contaminated soils", *Journal of Hazardous Materials*, 142 (1-2), 184-190 (2007)
- [81] Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Edición 13, Washington, DC, EUA (1980)
- [82] Mendoza, L.; Uzcátegui, J.; Araujo, Y., "Determinación de Plaguicidas Organoclorados en Suelos Agrícolas del Municipio Pueblo Llano, Estado de Mérida, Venezuela", *Memoria del XVII Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo*, León, Guanajuato, México
- [83] Morales, R., "Desarrollo de un método para la remediación de suelos contaminados con metales, via agentes biodegradables", ESIQIE-IPN, México, D. F., 2006
- [84] Brunetto, G., "Evaluation of the loss-on-ignition method in the organic matter analysis in soils of the Serra Gaucha of the Rio Grande do Sul", *Cienc. Rural*, 36, 1936-1939 (2006)
- [85] Corvasce M., Zsolnay A., D'Orazio V., Lopez R., Miano T. M., "Characterization of Water Extractable Organic Matter in a Deep Soil Profile", *Chemosphere*, 62, 1583–1590 (2006)
- [86] Primo, Y.; Carrasco, J. M., "Química Agrícola: Tomo 1", Ed. Alhambra, España. pp. 22-35; 44-65, 356-379 (1989)
- [87] Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000
- [88] Harrold, G.; Goody, D.; Lerner, D.; Leharne, S., "Wettability Changes in Trichloroethylene-Contaminated Sandstone", *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1504-1510 (2001)
- [89] Tan, K., "Principles of Soil Chemistry", 3rd Edition, Marcel Dekker Inc., New York, 1998
- [90] Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004



- [91] Brusseau, M.; Wang, X.; Wang, W., “Simultaneous Elution of Heavy Metals and Organic Compounds from Soil by Cyclodextrin”, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1087-1092 (1997)
- [92] Belleau, A.; Brais, S.; Paré, D., “Soil Nutrient Dynamics after Harvesting and Slash Treatments in Boreal Aspen Stands”, *Soil Sci. Soc. Am.*, 70, 1189-1199 (2006)
- [93] Knoepp, J.; Vose, J.; Swank, W., “Long-term soil responses to site preparation burning in the southern appalachians”, *Forest Science*, 50(4), 540-550 (2004)
- [94] http://es.wikipedia.org/wiki/Capacidad_de_intercambio_cati%C3%B3nico
- [95] Rekharsky M.; Goldberg, R.; Schwarz, F.; Tewari, Y.; Ross, P.; Yamaashoji, Y.; inoue, Y., “Thermodynamics and Nuclear Magnetic Resonance Study of the Interactions of α - and β -Cyclodextrin with Model Substances: Phenylhydramine, Ephedrine and Related Substances”, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 8830-8840 (1995)
- [96] Skoog, D.; Holler, D.; Nieman, T., “Principios De Análisis Instrumental”, Editorial McGraw-Hill, 5ª Edición, 2000
- [97] Lu, Y.; Zhang, X.; Lai, J.; Yin, Z.; Wu, W., “Physical characterization of meloxicam- β -cyclodextrin inclusion complex pellets prepared by a fluid-bed coating method”, *Particuology*, doi:10.1016/j.partic.2008.11.004, 2009
- [98] Gaspar, M.; Macedo, O.; Nascimento, C.; Souza, L.; Silva, L.; Almeida, L.; Bezerra, N.; Gimenez, I., “Characterization, phase solubility and molecular modeling of α -cyclodextrin/pyrimethamine inclusion complex”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72 (1), 165-170 (2009)